



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'université Toulouse III – Paul Sabatier
Discipline ou spécialité : Sciences et Génie des Matériaux

Présentée et soutenue par Justine FENECH
Le 4 Octobre 2010

Titre

*Nouvelles compositions de revêtements de zircon
substituée (Y, La, Sm, Er) élaborés par la voie sol-gel :
Application aux barrières thermiques multicouches*

JURY

Gh. BERTRAND	Maître de Conférences, HDR – Université de Belfort	Rapporteur
F. PEDRAZA-DIAZ	Maître de Conférences, HDR – Université de la Rochelle	Rapporteur
Ph. LOURS	Professeur – ICA, Université de Toulouse	Président
Ph. PAPET	Professeur – ICG, Université de Montpellier	Examineur
F. ANSART	Professeur – CIRIMAT, Université de Toulouse	Examineur
J. P. BONINO	Ingénieur CNRS, HDR – CIRIMAT, Université de Toulouse	Examineur
P. CHEREAU	Ingénieur – DGA	Invité
S. MARSAC	Ingénieur - DGA	Invité
J. MENUHEY	Ingénieur - SNECMA, Groupe SAFRAN	Invité
F. CRABOS	Ingénieur - SNECMA, Groupe SAFRAN	Invité

Ecole doctorale : Sciences de la Matière
Unité de recherche : CIRIMAT- Institut Carnot- UMR CNRS 5085
Directeur(s) de thèse : Florence ANSART et Jean-Pierre BONINO

Remerciements

Ces travaux de thèse ont été effectués au sein de l'équipe Revêtements et Traitements de Surface du Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des MATériaux de l'Université de Toulouse, dans le cadre d'une bourse DGA-CNRS. Trois années riches en rencontres humaines qui m'ont permises de mener à bien mes travaux.

Je tiens avant tout à remercier Monsieur Ph. Tailhades pour m'avoir accueillie au sein du CIRIMAT.

Je remercie vivement Monsieur Ph. LOURS, Professeur de l'Université de Toulouse, d'avoir accepté la présidence du jury de cette thèse. Au-delà de ses compétences scientifiques, je garderai en mémoire ses grandes qualités humaines qui m'ont fait apprécier les réunions de travail en sa présence.

Je remercie également Madame Gh. BERTRAND, Maître de Conférences à l'Université de Belfort-Montbéliard, et Monsieur F. PEDRAZA, Maître de Conférences à l'Université de la Rochelle, rapporteurs de cette thèse, pour avoir jugé ce travail mais également pour l'intérêt qu'ils y ont porté ainsi que les commentaires précieux qu'ils ont formulés. Mes remerciements vont aussi à Monsieur Ph. PAPET, Professeur de l'Université de Montpellier, pour avoir participé au jury de cette thèse.

Cette thèse n'aurait pu être menée sans nos correspondants DGA. Je tiens à remercier en particulier Madame Sylvie MARSAC, Monsieur Pascal CHEREAU et Monsieur Charles PALOUS pour leur sympathie mais aussi pour avoir suivi depuis près de six ans maintenant l'évolution des barrières thermiques sol-gel. J'espère que les travaux portant sur ce procédé innovant ne s'arrêteront pas ici et que l'avenir réservera encore de nombreux résultats très prometteurs !

J'adresse mes profonds remerciements à mes encadrants de thèse, Madame F. ANSART, Professeur de l'Université de Toulouse, et Monsieur J-P. BONINO, Ingénieur de Recherche CNRS. Si je garde bien évidemment en mémoire les nombreux échanges scientifiques partagés avec eux, je retiens surtout la confiance qu'ils m'ont accordée durant ces trois années, leur écoute, leur disponibilité, et leur bonne humeur. J'ai pu découvrir et apprendre à leur côté le métier de chercheur, et pour cela, je ne leur serai jamais assez reconnaissante.

Deux partenaires industriels du groupe SAFRAN, Mademoiselle J. MENUHEY (SNECMA) et Monsieur F. CRABOS (TURBOMECA) ont également fortement contribué à ces travaux en nous fournissant de nombreux substrats nécessaires à l'élaboration des revêtements. Je les remercie bien évidemment pour cela, mais également pour le vif intérêt qu'ils ont su témoigner vis-à-vis du procédé sol-gel pour des applications barrières thermiques. Les échanges scientifiques que j'ai pu avoir avec eux lors des réunions de travail m'ont énormément apportée. Un remerciement particulier à Justine (mon homonyme !) pour son dynamisme, sa réactivité, son

ouverture d'esprit et sa bonne humeur. Je n'oublie pas A. RAFFAITIN qui s'est également fortement intéressé à mes travaux pendant deux ans et avec qui j'ai pu également beaucoup échanger.

Pour leur contribution technique et scientifique, leur sympathie et leur disponibilité, je remercie Monsieur M. DALBIN du Centre d'Essais Aéronautiques de Toulouse pour les mesures de diffusivité thermique et de dilatation thermique, mais aussi Monsieur P. BACCHIN, professeur à l'Université de Toulouse, pour son aide précieuse sur l'étude de la stabilité des suspensions.

Je remercie également le Docteur SOHN, du laboratoire AMPAC de l'Université Centrale de Floride pour m'avoir accueillie au sein de son équipe durant deux mois pour effectuer les tests en oxydation cyclique et les tests à l'infiltration aux CMAS. Un grand merci à Probakhar Mohan qui m'a été d'une aide précieuse pour ces tests.

Pendant cette thèse, j'ai pu encadrer deux stagiaires, Anaïs et Tom. Un grand merci à eux pour leur bonne humeur, leur sympathie, leur réelle implication dans ce sujet de thèse ainsi que pour le travail qu'ils ont fourni.

Mais l'histoire des revêtements sol-gel ne s'arrête pas là ! Elle continue avec Lisa PIN, et une chose est certaine, les barrières thermiques sont entre de minutieuses mains ! Plein de courage à Lisa pour la suite de ses travaux !

Enfin je tiens à remercier chaleureusement tous mes collègues du CIRIMAT dont la sympathie m'a permis de passer trois années fort sympathiques.

Je tiens à remercier plus particulièrement Marie-Claire pour sa disponibilité et sa bonne humeur, Pascal, Barbara et Christophe Calmet pour les analyses microscopiques au MEB-FEG, Antoine pour sa formation sur les affinements Rietveldt, Vincent Baylac pour sa gentillesse et son aide précieuse lors de mes premières manipulations, et enfin Abdé pour sa bonne humeur et sa disponibilité quotidienne. Je n'oublie pas non plus Nicole, Murielle, Christiane, Isabelle (et bien d'autres...) que j'ai sollicitées à de nombreuses reprises pour les questions administratives et de gestion.

Quelques personnes, très spéciales à mes yeux, ont fait de ces trois années, une expérience unique. Je veux tout d'abord parler de mes deux acolytes de bureau, Elodie et Julien, sans qui cette thèse n'aurait pas pu être ce qu'elle a été s'ils n'avaient pas été là. Comment oublier nos fous-rires, nos petits déjeuners, nos pauses café (sans café pour moi... !) ... mais surtout notre entre-aide et la réelle amitié qui me lie à vous. Merci pour votre soutien sans faille !

Vient également le moment de remercier ma coloc' Maëva qui au jour le jour a suivi mes hausses et baisses de moral, et qui a toujours essayé de me booster. Nos sorties ciné, shopping, nos fous rires, sont autant de moments de complicité que je garderai en mémoire tant ils m'ont fait du bien !

Je n'oublie pas la petite troupe constituée d'Elise, chanteuse invétérée au pouce magique (!), Audrey la grande généreuse, Julie à la douceur extrême et Rongying qui à le cœur sur la main, rencontrées un peu tardivement (malheureusement !) mais que je suis certaine de revoir ! Votre sympathie quotidienne, votre humour, nos petites soirées entre filles me manqueront..

Il ne me reste plus qu'à remercier « Le Gîte de l'Avenir » qui, plus qu'un groupe d'amis, constitue une véritable seconde famille, sans oublier ma petite Sabrina, amie unique, qui a toujours su, même à distance, être là pour moi dans les bons comme dans les mauvais moments. Son amitié, précieuse depuis bien longtemps maintenant, a constitué un réel atout durant ces trois ans.

Enfin, comment ne pas remercier mes plus grands supporters, mes parents, qui ont toujours cru en moi et qui m'ont soutenue dans toutes les épreuves, et ma sœur dont la présence le jour J m'a énormément apportée et touchée. Et je terminerai par remercier la personne qui a vécu cette expérience à distance tout en étant très près de moi, Seb, que je remercie pour sa patience. Pour nous deux, trois années belles et difficiles à la fois...mais j'en suis certaine...le meilleur reste à venir !

Merci à tous !

Sommaire

SOMMAIRE

Introduction générale	- 1 -
------------------------------	--------------

CHAPITRE 1 : Contexte de l'étude	
---	--

I. Généralités sur les barrières thermiques	- 5 -
I.1. Contexte de l'étude	- 5 -
I.2. Un système barrière thermique: un système multicouches / multifonctionnel	- 5 -
I.2.1. Les superalliages base Nickel	- 6 -
I.2.2. Le revêtement de zircon	- 6 -
I.2.3. La couche de liaison anti corrosion-oxydation	- 9 -
I.2.4. La couche TGO	- 9 -
I.3. Procédés conventionnels d'élaboration des barrières thermiques	- 10 -
II. Modes de dégradation des barrières thermiques	- 12 -
II.1. Evolution du système barrière thermique à haute température	- 12 -
II.1.1. Evolution structurale et frittage dans la couche céramique	- 12 -
II.1.2. Evolution dans la couche d'alumine	- 13 -
II.1.3. Evolution dans la couche de liaison et dans le superalliage	- 13 -
II.2. Modes de dégradation	- 13 -
II.2.1. Oxydation cyclique	- 14 -
II.2.2. Dégradation par infiltration de type CMAS	- 15 -
II.2.3. Endommagement par érosion	- 16 -
III. Etat de l'art sur la conductivité thermique des céramiques à base de zircon	- 17 -
III.1. Théorie	- 17 -
III.2. La zircon dopée	- 18 -
III.2.1. Les oxydes de terres rares envisagés comme dopants pour la zircon	- 18 -
III.2.2. Les oxydes à structure pyrochlore	- 20 -
III.3. Conductivité thermique de la zircon dopée La, Sm, Er	- 21 -
III.3.1. Présentation des systèmes ZrO_2 - $ReO_{1,5}$ (Re = La, Sm, Er)	- 21 -
III.3.2. Les oxydes de terres rares pour des applications barrières thermiques	- 24 -
IV. Etat de l'art des Barrières Thermiques sol-gel de zircon yttrée	- 26 -
IV.1. La voie Sol-Gel	- 26 -
IV.1.1. Les étapes de la voie sol-gel	- 26 -
IV.1.2. La voie alcoxyde	- 31 -
IV.2. Revêtements monocouches sol-gel de zircon yttrée issus de la voie xérogel	- 33 -
V. Vers mes travaux de thèse	- 36 -
Références bibliographiques	- 40 -

CHAPITRE 2 : Partie Expérimentale

I. Elaboration	- 47 -
I.1. Poudres de zircon	- 47 -
I.1.1. Elaboration des poudres céramiques par voie sol-gel	- 47 -
I.1.2. Broyage mécanique	- 52 -
I.2. Sols chargés	- 53 -
I.2.1. Formulation des sols chargés en poudre de zircon	- 53 -
I.2.2. Traitement par sonification	- 55 -
I.3. Dépôts	- 55 -
I.3.1. Appareillage	- 55 -
I.3.2. Conditions de dépôt	- 56 -
I.4. Elaboration de pastilles de zircon par Spark Plasma Sintering (S.P.S)	- 58 -
I.4.1. Principe de la technique	- 58 -
I.4.2. Conditions de frittage	- 59 -
I.4.3. Densité des pastilles	- 60 -
II. Analyses physico-chimiques	- 61 -
II.1. Analyses sur poudres	- 61 -
II.1.1. Granulométrie laser	- 61 -
II.1.2. Mesures de surface spécifique	- 61 -
II.1.3. Mesures de porosité et de distribution de taille des mésopores	- 62 -
II.1.4. Analyses Thermogravimétrique et Différentielle	- 63 -
II.2. Analyses sur pastilles	- 63 -
II.2.1. Analyses dilatométriques	- 63 -
II.2.2. Mesures de la chaleur spécifique par analyse calorimétrique différentielle (DSC)	- 64 -
II.2.3. Mesures de la diffusivité thermique par méthode flash en face arrière	- 64 -
II.3. Mesures de vitesse de sédimentation	- 67 -
III. Analyses radiocristallographiques	- 68 -
III.1. Diffraction de Rayons X	- 68 -
III.2. Affinement structural par la méthode Rietveld	- 68 -
III.3. Calcul de la taille apparente des cristallites	- 69 -
IV. Observations et Analyses morphologiques	- 70 -
IV.1. Métallographie	- 70 -
IV.2. Microscopie Electronique à Balayage	- 70 -
V. Evaluation – Moyen d’essai	- 71 -
V.1. Tests d’oxydation cyclique	- 71 -
V. 2. Tests de résistance aux CMAS	- 72 -
Références bibliographiques	- 73 -

**CHAPITRE 3 : Elaboration par voie sol-gel de solutions solides de zircono substituée
Y, La, Sm, Er**

I. Introduction	- 75 -
II. Poudres de zircono yttrio issues de xérogels et d'aérogels calcinés à 950°C	- 75 -
II.1. Les produits obtenus par la voie sol-gel	- 75 -
II.1.1. Présentation	- 75 -
II.1.2. Analyse thermique de la décomposition des gels secs	- 76 -
II.2. Influence du mode de séchage du gel sur les propriétés structurales et morphologiques des poudres YSZ	- 78 -
III. Poudres de zircono dopées Lanthane, Samarium et Erbium	- 82 -
III.1. Synthèse par voie sol-gel de poudres de zircono dopée lanthane, samarium, erbium	- 82 -
III.2. Cas des poudres de zircono substituées au lanthane	- 83 -
III.2.1. Analyse radiocristallographique	- 83 -
III.2.2. Analyse microstructurale	- 86 -
III.2.3. Surfaces spécifiques	- 88 -
III.3. Cas des poudres de zircono substituées au samarium	- 90 -
III.3.1. Analyse radiocristallographique	- 90 -
III.3.2. Analyse microstructurale	- 93 -
III.3.3. Surfaces spécifiques	- 94 -
III.4. Cas des poudres de zircono substituées à l'erbium	- 95 -
III.4.1. Analyse radiocristallographique	- 95 -
III.4.2. Analyse microstructurale	- 98 -
III.4.3. Surfaces spécifiques	- 99 -
III.5. Conclusion sur l'élaboration de poudres de zircono dopée par voie sol-gel	- 99 -
III.6. Choix des poudres pour la mise en forme des revêtements	- 100 -
IV. Propriétés thermiques des poudres sélectionnées en vue de l'élaboration de barrières thermiques sol-gel	- 101 -
IV.1. Caractérisation morphologique des pastilles de zircono substituées à l'yttrium et aux terres rares puis densifiées par Spark Plasma Sintering (S.P.S.)	- 101 -
IV.2. Evaluation de la diffusivité thermique des poudres sélectionnées	- 102 -
IV.3. Evaluation des coefficients de dilatation thermique (C.D.T.)	- 105 -
IV.4. Conclusion sur les propriétés thermiques des poudres sélectionnées	- 107 -
Références bibliographiques	- 108 -

CHAPITRE 4 : Mise en œuvre sur substrats métalliques de revêtements monocouche et d'architectures de zircone substituée

I. Etat de l'art des barrières thermiques multicouches isolantes	- 109 -
I.1. De nouveaux matériaux pour les barrières thermiques conventionnelles	- 109 -
I.2. Barrières thermiques bicouches à gradient de composition	- 110 -
I.3. Barrières thermiques multicouches à gradient de porosité	- 114 -
II. Dépôts par voie sol-gel monocouche de zircone yttrée sur substrats métalliques	- 116 -
II.1. Influence du mode de séchage du gel sur les caractéristiques des revêtements YSZ pour la synthèse des poudres	- 116 -
II.2. Influence de la température de calcination des poudres d'aérogel sur la microstructure des revêtements YSZ	- 122 -
II.2.1. Caractéristiques structurales des poudres YSZ issues de la voie aérogel	- 122 -
II.2.2. Morphologie et texture des poudres YSZ issues de la voie aérogel	- 126 -
II.2.3. Vitesse de sédimentation des suspensions de poudres issues de la voie aérogel	- 129 -
II.2.4. Etude des revêtements sur sous-couche après traitement thermique à 950°C	- 142 -
III. Présentation des revêtements architecturés de zircone substituée terres rares sur substrats métalliques	- 147 -
III.1. Revêtements bicouches	- 147 -
III.1.1. Protocole de mise en forme	- 147 -
III.1.2. Analyse microscopique	- 149 -
III.2. Revêtements tricouches	- 151 -
III.2.1. Protocole de mise en forme	- 151 -
III.2.2. Analyse microscopique	- 151 -
IV. Conclusion	- 154 -
Références bibliographiques	- 156 -

CHAPITRE 5 : Comportement en oxydation cyclique et sensibilité aux CMAS des systèmes barrières thermiques issus de la voie sol-gel

I. Introduction	- 159 -
II. Tests d'oxydation cyclique de revêtements sol-gel YSZ sur les systèmes NiPtAl/AM1 et NiCrAlY/HX	-160-
II.1. Caractérisation des revêtements élaborés sur les systèmes NiPtAl/AM1 et NiCrAlY/HX	- 160 -
II.2. Caractérisation des revêtements YSZ sur le système NiCrAlY/HX	- 161 -
II.3. Caractérisation d'un revêtement YSZ sur le substrat NiPtAl/AM1	- 164 -
III. Comportement des revêtements sol-gel YSZ exposés à des oxydes fondus de type CMAS	- 166 -
III.1. Etat de l'art et objectifs visés	- 166 -
III.2. Comportement des revêtements sol-gel YSZ exposés aux CMAS	- 168 -
III.2.1. Caractérisation structurale par DRX des revêtements après dégradation	- 168 -
III.2.2. Etude de la dégradation des revêtements par MEB	- 169 -
IV. Conclusion sur les tests d'oxydation cyclique et les tests aux CMAS	- 172 -
Références bibliographiques	- 173 -

Conclusions générales	- 175 -
Perspectives	- 179 -

Introduction générale

Introduction générale

L'enjeu essentiel des motoristes du domaine aérospatial est d'améliorer les rendements des turbomachines en accédant à des températures de fonctionnement toujours plus élevées.

Les moyens recherchés pour accroître le rendement et la puissance des moteurs tels que l'amélioration de la composition et de la structure des superalliages métalliques base nickel ou encore le refroidissement interne des aubes ont vite trouvé leurs limites. N'offrant pas un gain de performance significatif, l'innovation est venue du concept de barrière thermique, qui consiste à déposer un revêtement céramique sur les parties les plus chaudes des turbomachines (aubes de turbine, chambre de combustion). En isolant thermiquement ces pièces métalliques de leur environnement gazeux chaud, la barrière thermique présente également l'avantage d'augmenter la durée de vie de ces pièces tout en permettant une augmentation de la température de fonctionnement et donc un meilleur rendement du moteur.

Jusqu'à présent, l'industrie met en œuvre les barrières thermiques à partir de deux procédés de dépôts physiques directionnels : la projection plasma et le procédé par évaporation sous faisceau d'électrons (EB-PVD). Par projection plasma, les revêtements obtenus sont constitués d'un empilement de grains fondus et la porosité interlamellaire est, dans ce cas, perpendiculaire au flux de chaleur. Le procédé par évaporation sous faisceau d'électrons, quant à lui, génère des revêtements de morphologie colonnaire avec une porosité intercolonnaire prépondérante à la porosité intracolonnaire. La porosité très orientée obtenue avec ces deux techniques de dépôt confère aux couches céramiques déposées des inconvénients inhérents aux procédés : soit une faible capacité à accommoder les contraintes dans le cas des couches lamellaires obtenues par projection plasma, soit une conductivité thermique favorisée par le flux de chaleur intercolonnaire dans le cas du procédé EBPVD.

Face à ce constat, de nombreux travaux de recherche se sont orientés, ces dernières années, vers la mise au point de procédés de dépôts alternatifs permettant de cumuler les avantages de la projection plasma et de l'EB-PVD en terme de tenue thermomécanique et de propriétés d'isolation thermique.

Au-delà des procédés physiques, la voie sol-gel, procédé chimique en phase liquide, est développée au CIRIMAT depuis plusieurs années, pour l'élaboration de couches céramiques à porosité contrôlée et isotrope pour des applications dans des piles à combustible (SOFC) [1, 2, 3], ou visant des applications de type barrière thermique [4]. Ce procédé, qui combine la voie sol-gel proprement dite pour la synthèse d'oxydes au procédé de mise en forme par trempage retrait (dip-coating), a déjà fait ses preuves pour l'élaboration de revêtements de zircono partiellement stabilisée à l'yttrium (YSZ) avec une teneur en dopant fixée respectivement à 9,7 et à 16%mol.YO_{1,5} [5, 6].

De manière générale, cette technique en voie liquide permet d'obtenir des matériaux d'une grande pureté dont la stœchiométrie et la nature des phases cristallographiques présentes peuvent être contrôlées [7, 8]. Un point particulièrement important pour l'application barrière thermique est la possibilité d'obtenir à partir de sols chargés

de particules de même nature, préalablement par voie sol-gel, des revêtements de forte épaisseur à porosité équiaxe qui sont susceptibles d'engendrer des propriétés mécaniques et thermiques différentes de celles obtenues par les procédés physiques. Enfin par comparaison aux procédés physiques, elle permet de recouvrir plus aisément des pièces à géométrie complexe, d'effectuer des dépôts localisés et présente la particularité d'avoir un fort pouvoir nivelant, ce qui est une caractéristique importante pour optimiser l'écoulement des fluides de combustion à l'intérieur de la turbomachine.

Les travaux de thèse présentés ici s'inscrivent dans la continuité de ceux menés dans le cadre de la thèse de C. VIAZZI [6]. Celle-ci a montré que la maîtrise du procédé de synthèse par voie sol-gel et de dépôt par trempage-retrait à partir d'un sol chargé de particules de même nature permettrait d'élaborer, sur des superalliages base nickel (NiPtAl et NiCrAlY), des revêtements YSZ à porosité équiaxe, de composition et de structure contrôlées, susceptibles de remplir la fonction barrière thermique. De plus, ses travaux ont clairement mis en évidence la nécessité de maîtriser la taille des particules de zircone yttrée pour pouvoir obtenir des suspensions de sols chargés stables, atteindre des épaisseurs voisines de 90 μ m, garantir la bonne cohésion du dépôt et surtout obtenir une adhérence du revêtement à la surface d'une sous-couche du type NiCrAlY ou NiPtAl. Les résultats obtenus ont montré que la réduction de la granulométrie est favorable à un épaissement des dépôts et à un meilleur lissage de la surface de substrats rugueux (R_a de 0,9 μ m et de 10 μ m) quelles que soient les sous-couches (NiPtAl et NiCrAlY). Cependant ces résultats n'ont pu être obtenus à partir de particules issues de la voie sol-gel (calcination et broyage d'un xérogel) mais en utilisant des poudres commerciales issues de la voie sol-gel (Poudre Tosoh, Japon) ne présentant donc pas la structure t' requise pour l'application barrière thermique [9].

Pour répondre à cette exigence granulométrique, l'objectif premier des présents travaux est d'optimiser la méthode de synthèse des particules YSZ constituant le sol chargé dans le but de réduire leur taille tout en conservant une composition de 9,7%mol. $YO_{1,5}$ et la phase cristallographique t' . Dans ce but, le séchage supercritique du gel précurseur de zircone sera utilisé dans la synthèse des poudres YSZ. Ce type de séchage dans les conditions supercritiques du solvant permettra d'obtenir un aérogel qui après calcination et broyage modéré devrait conduire à une diminution de la taille des particules en comparaison à celles obtenues par un séchage conventionnel. La présentation des études cristallographiques, structurales, et microstructurales montrera de quelle manière les propriétés des poudres de zircone yttrée synthétisées, et calcinées à 950°C pour l'élaboration de barrières thermiques sol-gel, peuvent directement être ajustées par le mode de séchage du gel.

Cette étude menée sur les poudres puis transposée dans un second temps sur les revêtements YSZ permettra d'étudier les effets bénéfiques du séchage supercritique (voie aérogel) sur les caractéristiques des barrières thermiques obtenues après un traitement thermique de 2 heures à 950°C sous air et de les comparer aux caractéristiques obtenues à l'issue d'un séchage conventionnel par étuvage (voie xérogel). Après avoir validé l'intérêt du séchage supercritique, nous verrons dans quelle mesure l'abaissement de la température de calcination des poudres YSZ, qui influence leurs propriétés morphologiques et granulométriques et donc leur

mise en suspension, influe également sur la morphologie finale des barrières thermiques après calcination à 950°C.

Le deuxième objectif de cette thèse est de faire évoluer la composition chimique des revêtements dans le but d'obtenir des dépôts céramiques plus isolants que ceux constitués de zircone yttrée, matériau de référence pour l'application barrière thermique. En effet, si l'abaissement du transfert thermique du gaz chaud vers le superalliage peut être assuré par une épaisseur suffisante du revêtement céramique YSZ et une porosité contrôlée, il semble que les voies les plus prometteuses correspondent à l'élaboration de revêtements monocouches constitués de matériaux innovants [10,11], mais également de revêtements architecturés multicouches constitués en surface d'une couche très isolante et d'une couche interfaciale en zircone yttrée de structure t' , dont le rôle est accommoder les contraintes thermomécaniques du système céramique-substrat métallique. Pour ce qui est de la couche surfacique, plusieurs études menées autour des propriétés thermiques de solutions solides de zircone substituée avec des oxydes de terres rares mettent en évidence l'intérêt d'utiliser de tels dopants pour abaisser la conductivité thermique comparé à la zircone yttrée [12,13].

Le travail proposé dans la deuxième partie de cette étude portera sur l'élaboration de revêtements céramiques de zircone dopée respectivement avec des terres rares de lanthane, samarium et erbium, éléments de substitution souvent cités dans la littérature pour abaisser la conductivité thermique de la zircone dans les systèmes barrières thermiques. Nous étudierons tout d'abord l'influence de la teneur de chaque dopant sur les propriétés structurales et microstructurales. Cette étude nous amènera ensuite à sélectionner parmi les différentes compositions élaborées, des poudres de zircone dopées de compositions bien définies pour effectuer des mesures de diffusivité et de dilatation thermique. Cette approche nous permettra dans un deuxième temps de formuler des sols chargés et d'élaborer des nouvelles formulations de barrières thermiques obtenues par voie sol-gel.

La troisième partie de ces travaux sera consacrée à l'évaluation des risques de dégradation par oxydation cyclique et infiltration d'oxydes silicateux fondus de type CMAS. Dans cette partie, le but est de comprendre, par des analyses microscopiques, les mécanismes de dégradations qui s'opèrent au sein des barrières thermiques sol-gel après plusieurs expositions de 1h à 1100°C, température caractéristique des tests d'oxydation cyclique.

Les premiers tests de résistance aux CMAS, quant à eux, ont été effectués dans le cadre d'un séjour à l'University of Central Florida dans le laboratoire « Advanced Material Processing and Analysis Center ». Ils ont pour but de comprendre la sensibilité des systèmes barrières thermiques YSZ soumis à l'infiltration d'oxydes fondus silicateux de calcium, magnésium et aluminium. Ces deux études permettront de préciser les avantages que présentent, pour ces deux modes de dégradation, les revêtements sol-gel par rapport à ceux obtenus par projection plasma ou par EBPVD.

-
- [1] P. Lenormand, D. Caravaca, C. Laberty-Robert, F. Ansart, Thick films of YSZ electrolytes by dip-coating process, *Journal of the European Ceramic Society*, 25 (2005) 2643–2646.
- [2] M. Rieu, P. Lenormand, P.J. Panteix, F. Ansart, A new route to prepare anodic coatings on dense and porous metallic supports for SOFC application, *Surface and Coatings Technology*, 203 (2008) 893–896.
- [3] P. Lenormand, M. Rieu, R.F. Cienfuegos P., A. Julbe, S. Castillo, F. Ansart, Potentialities of the sol-gel route to develop cathode and electrolyte thick layers: Application to SOFC systems, *Surface and Coatings Technology*, 203 (2008) 901–904.
- [4] C. Viazzi, J.P. Bonino, F. Ansart, Synthesis by sol-gel route and characterization of Ytria Stabilized Zirconia coatings for thermal barrier applications, *Surface & Coatings Technology*, 201 (2006) 3889–3893.
- [5] M. Gaudon, Ch. Laberty-Robert, F. Ansart, P. Stevens, Thick YSZ films prepared via a modified sol-gel route : Thickness control (8–80 μm), *Journal of the European Ceramic Society*, 26 (2006) 3153–3160.
- [6] C. Viazzi, Elaboration par le procédé sol-gel de revêtements de zircone yttrée sur substrats métalliques pour l'application barrière thermique, Thèse de l'Université de Toulouse III, 2007.
- [7] C. Laberty-Robert, F. Ansart, C. Deloget, M. Gaudon, A. Rousset, Powder synthesis of nanocrystalline $\text{ZrO}_2\text{-}8\%\text{Y}_2\text{O}_3$ via a polymerization route, *Materials Research Bulletin*, 36 (2001) 2083–2101.
- [8] C. Laberty-Robert, F. Ansart, C. Deloget, M. Gaudon, A. Rousset, Dense yttria stabilized zirconia: sintering and microstructure, *Ceramics International*, 29 (2003) 151–158.
- [9] C. Viazzi, R. Wellman, D. Oquab, J. Nicholls, D. Monceau, J.P. Bonino, F. Ansart, Erosion and high temperature oxidation resistance of new coatings fabricated by a sol-gel route for a TBC application, Proceedings of the 7th International Symposium on High Temperature Corrosion and Protection of Materials, Les Embiez (2008) 21.
- [10] D. Zhu, R. A. Miller, Development of Advanced Low Conductivity Thermal Barrier Coatings, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 1 [1] (2004) 86-94.
- [11] U. Schulz, B. Saruhan, K. Fritscher, C. Leyens, Review on Advanced EB-PVD, Ceramic Topcoats for TBC Applications, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 1 [4] (2004) 302-15.
- [12] X.Q. Cao, R. Vassen, D. Stoeber, Ceramic materials for thermal barrier coatings, *Journal of the European Ceramic Society*, 24 (2004) 1–10.
- [13] David R. Clarke, Simon R. Phillpot, Thermal Barrier Coating Materials, *Materials Today*, (2005) 22-29.

Chapitre 1

Contexte de l'étude

I. Généralités sur les barrières thermiques

I.1. Contexte de l'étude

Dans l'objectif permanent d'améliorer les performances des turbines à gaz, de nombreux travaux de recherche ont été menés au cours de ces dernières années et plusieurs voies ont pu être explorées.

Les premiers travaux ont porté sur l'optimisation de la tenue en température et des propriétés mécaniques des alliages métalliques utilisés pour la réalisation des pièces de turbomachine. Après des progrès significatifs du point de vue de leur production, structure et composition, les superalliages à base de nickel développés n'ont permis d'atteindre qu'un gain en température de 30°C en 30 ans pour une température maximale de fonctionnement de 1130°C.

Les efforts se sont alors concentrés sur le perfectionnement des circuits de refroidissement de manière à conserver des températures acceptables pour le métal. Cependant, l'augmentation du flux d'air de refroidissement nécessaire qui induit une diminution du rendement du système global, associée à la complexité des circuits de refroidissement à réaliser, sont autant de facteurs limitants qui ont également écarté cette piste. Avec des gains de performances de plus en plus difficiles à réaliser, la voie la plus efficace, développée par la suite, est l'application d'une couche céramique isolante, appelée barrière thermique, sur les superalliages constituant les sections chaudes des turbomachines. Les principales pièces métalliques sollicitées mécaniquement qui en sont recouvertes sont les aubes mobiles et directrices ou encore les anneaux de turbine. Le principal rôle de ce revêtement est d'augmenter la durée de vie de ces différentes pièces métalliques en les isolant thermiquement. Ils permettent par ailleurs de simplifier le système de refroidissement interne du moteur mais aussi d'en augmenter sa température de fonctionnement (température de combustion) afin d'accroître son rendement. L'application de barrières thermiques semble ainsi être, depuis les années 1980, la voie la plus prometteuse. Elle devient courante aussi bien pour l'isolation de pièces dans les avions militaires que dans certains avions civils.

I.2. Un système barrière thermique: un système multicouches / multifonctionnel

Les systèmes barrières thermiques actuellement utilisés dans les étages chauds des turbines sont des systèmes multicouche composés d'une couche céramique isolante, d'une couche de liaison anti-corrosion/oxydation sur laquelle se forme par diffusion une couche d'oxyde à base d'aluminium (couche TGO) (Figure I-1).

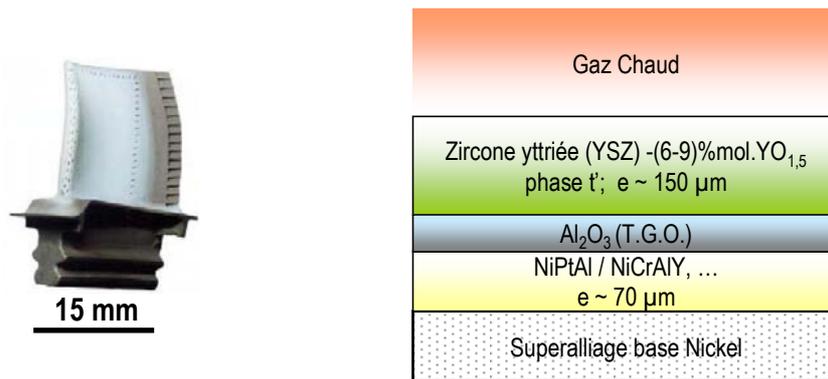


Figure I-1 : Photographie d'une pale de turbine recouverte d'une barrière thermique (gauche). Schéma de principe d'un système barrière thermique (droite).

I.2.1. Les superalliages base Nickel

Les superalliages base nickel qui sont utilisés pour l'élaboration des pièces métalliques sont constitués d'une matrice austénitique γ -Ni cubique à faces centrées renforcée par une précipitation γ' -Ni₃Al. L'adhésion des couches d'oxyde déposées sur le superalliage peut être altérée par des impuretés mineures telles que le soufre [1]. Depuis de nombreuses années, des études se concentrent donc autour de la diminution de la teneur en soufre dans le superalliage mais également autour d'éléments d'addition tels que l'yttrium, le platine, l'hafnium [2] ou encore le carbone [3] dans la solution solide γ , afin d'augmenter la dureté de l'interface couche de liaison/TGO.

I.2.2. Le revêtement de zircone

La couche céramique en surface est la **Barrière Thermique** proprement dite. Le matériau le plus largement utilisé pour jouer le rôle d'isolant thermique est la zircone partiellement stabilisée à l'yttrine avec une teneur en dopant comprise entre 7 et 8 % massique en Y₂O₃ (7,6-8,6% mol. YO_{1,5}).

1.2.2.1. Le choix de la zircone yttrée

La zircone est un oxyde réfractaire qui possède l'avantage d'avoir des propriétés intéressantes tant du point de vue chimique par son inertie, que du point de vue mécanique par sa dureté et sa ténacité. La zircone pure présente trois formes cristallographiques : monoclinique depuis les basses températures jusqu'aux environs de 1170°C, quadratique entre 1170°C et 2300°C et enfin cubique jusqu'au point de fusion vers 2710°C (Figure I-2). Au refroidissement, vers 950°C, la transformation de la phase quadratique en phase monoclinique s'accompagne d'une dilatation volumique d'environ 4 à 5%. Cet allongement, supérieur à la déformation

maximale à la rupture du matériau, initie des contraintes résiduelles et l'apparition de fissures au sein de la céramique lors des cyclages thermiques, ce qui rend donc impossible l'emploi de la zircone pure seule pour l'application barrière thermique. Pour cette raison, de nombreux oxydes, jouant le rôle de dopants, tels que la chaux CaO, la magnésie MgO, la cériine CeO₂, ou encore l'yttrine Y₂O₃ sont ajoutés à la zircone afin de stabiliser totalement ou partiellement les structures cubiques ou quadratiques aux basses températures. De tous ces dopants, l'yttrium est le mieux adapté à l'application barrière thermique puisque la zircone yttrée (YSZ) présente une faible conductivité thermique [4] et des propriétés mécaniques supérieures à celles de zircons stabilisés avec les autres dopants cités.

Pour conférer à la barrière thermique de bonnes propriétés mécaniques et une bonne stabilité thermique, la teneur optimale en dopant est estimée à 7-8% massique en Y₂O₃ (7,6-8,6% mol. YO_{1,5}).

Pour ces taux de substitutions (7,6-8,6 %mol. YO_{1,5}) la phase obtenue à la température ambiante est la phase quadratique métastable t' (t pour tétragonale). D'après le diagramme binaire ZrO₂-YO_{1,5} proposé par Scott (Figure I-2), qui reste le plus communément admis pour ce système, cette phase s'étend généralement dans un domaine allant de 4,5%molYO_{1,5} à 13%molYO_{1,5}. Contrairement à la phase quadratique, la phase t' est « non transformable » car elle ne se transforme pas en phase monoclinique au refroidissement ou sous l'action de sollicitations mécaniques. Elle se caractérise également par un rapport entre ses paramètres de maille $c/a\sqrt{2}$ proche de la valeur 1,010.

La zircone yttrée de structure t', qui constitue les barrières thermiques, est préférée à la phase cubique puisqu'elle présente des caractéristiques mécaniques supérieures ($K_{IC}(t') = 7,7 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2} > K_{IC}(c) = 2,4 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$). De plus, la bonne tenue thermomécanique des revêtements s'expliquerait selon Lelait [5] par la présence d'une microstructure tweed apparaissant en service quand la barrière thermique est exposée à haute température. Cette structure est générée par un retour partiel vers l'équilibre de la phase t' et engendre progressivement l'apparition de fins précipités de phase cubique dans une matrice quadratique t' appauvrie en yttrium. Grâce à la présence des nombreuses interfaces précipités/matrice assimilables à des sites de déviation de fissures, cette structure participe à l'amélioration de la ténacité intrinsèque du revêtement et de sa tenue en cyclage thermique.

Cependant, au-delà de 1300°C, le champ de contraintes n'offre plus de barrière énergétique suffisante pour empêcher la diffusion cationique. Ceci va déstabiliser la microstructure et engendrer la décomposition complète à haute température de la phase t' en phase cubique enrichie en yttrine et en phase quadratique appauvrie en yttrine à son tour. Cette dernière peut se transformer en phase monoclinique lors du refroidissement ou sous l'effet d'une sollicitation mécanique avec un changement de volume catastrophique pour l'intégrité du revêtement céramique.

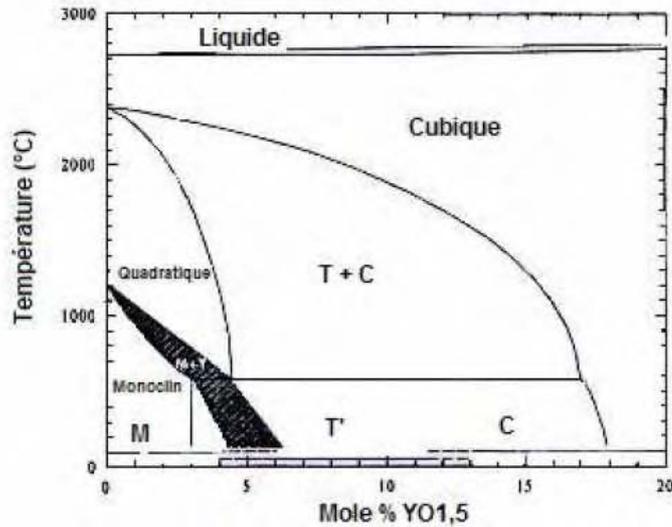


Figure I-2 : Diagramme d'équilibre du système ZrO_2 - $YO_{1,5}$ proposé par Scott [6].

1.2.2.2. Les propriétés du revêtement

Outre sa faible conductivité thermique de l'ordre de $2 \text{ W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (sous forme dense au-dessus de 800°C) qui en fait un matériau de choix pour isoler les pièces métalliques d'un environnement gazeux chaud (1000°C - 1300°C), la zircone yttrée est également sélectionnée pour ses nombreuses propriétés thermomécaniques et chimiques particulièrement intéressantes [7] :

- Un coefficient de dilatation thermique (C.D.T.) élevé pour une céramique, proche de $10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, proche de celui d'un superalliage compris entre 14 - $15 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, ce qui permet une bonne accommodation des contraintes sans délamination de la couche barrière.
- Une ténacité élevée permettant d'éviter la propagation de fissures dues aux contraintes thermomécaniques. Cette propriété est directement reliée à la structure quadratique t' métastable de la couche de zircone.
- Une stabilité structurale à haute température (la température des gaz de combustion peut atteindre 1600°C et la température en surface de la couche peut atteindre 1200 - 1300°C).
- Une stabilité chimique vis-à-vis de l'environnement oxydant des gaz de combustion.
- Une bonne compatibilité chimique avec la couche d'alumine sous-jacente.

Au niveau thermique, le gradient de température dans la couche céramique peut être de $1^\circ\text{C}/\mu\text{m}$ dans les systèmes actuellement utilisés. Autrement dit, lorsque la température en surface de la zircone yttrée atteint localement 1200°C - 1250°C , la température du métal, quant à elle, n'excède pas les 1100°C si l'épaisseur de la barrière thermique est de $150 \mu\text{m}$.

I.2.3. La couche de liaison anti corrosion-oxydation

La barrière thermique est directement déposée sur **une couche métallique de liaison**, elle-même déposée ou formée sur le superalliage constituant la pièce métallique. Elle a pour but d'assurer une bonne compatibilité mécanique et chimique entre les différentes couches du système barrière thermique. Mais son rôle majeur est de protéger le superalliage de l'oxydation et de la corrosion aux fortes températures.

En effet, si la zircone yttrée possède des propriétés satisfaisantes d'isolation thermique en tant que bon conducteur anionique, elle facilite par conséquent la diffusion de l'oxygène vers le métal. Une couche anti corrosion-oxydation protectrice est donc indispensable au système barrière thermique pour qu'une couche d'oxyde stable, à croissance lente, compatible avec les parties céramique et métallique, puisse se former. L'oxyde en question est l'alumine $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ qui va croître par la diffusion de l'oxygène de l'environnement extérieur, et de l'aluminium issu des sous-couches de liaison (réservoir d'aluminium).

Les sous-couches utilisées depuis les années 70 sont des alliages aluminifères soit du type $\beta\text{-NiAl}$ modifiés au platine ou au palladium soit du type MCrAlY avec $\text{M} = \text{Ni}$ et/ou Cr , Fe , Co , Ta .

Les couches de type NiAl sont obtenues à partir d'un processus de diffusion soit de l'aluminium vers le substrat soit du nickel du superalliage vers la surface. Les deux principales techniques employées sont la cémentation en caisse et la CVD. L'élaboration d'aluminures modifiés au platine ($\beta\text{-(Ni, Pt)Al}$) ou au palladium ($\beta\text{-(Ni, Pd)Al}$) nécessite quant à elle un dépôt de platine ou de palladium par électrodéposition ou PVD (Physical Vapor Deposition) (4–5 μm d'épaisseur) avant l'aluminisation.

Les aluminifères de type MCrAlY sont directement déposés sur le superalliage en forte épaisseur (>100 μm) soit par EBPVD, soit par projection plasma sous pression réduite d'air ou bien par codépôt électrolytique. Ces sous-couches se composent généralement d'une matrice γ (solution solide de structure cubique à faces centrées de nickel, chrome et/ou cobalt) comprenant une dispersion de phase $\beta\text{-NiAl}$ présentant la structure cubique simple. On trouve également la précipitation de la phase $\gamma'\text{-Ni}_3\text{Al}$ à l'origine du durcissement structural et des bonnes propriétés mécaniques de ce type d'alliage, ainsi qu'une phase cubique α riche en chrome.

I.2.4. La couche TGO

La couche d'alumine qui croît entre la sous-couche de liaison et la couche céramique est appelée couche T.G.O. pour Thermally Grown Oxide. Elle se forme pendant l'élaboration de la sous-couche ou bien en service lorsque cette dernière réagit avec les gaz de combustion, et facilite l'ancrage de la couche céramique sur le substrat métallique. Son épaisseur est conditionnée par la diffusion d'oxygène au travers de la couche céramique et de la diffusion de l'aluminium provenant de la couche anticorrosion /oxydation.

I.3. Procédés conventionnels d'élaboration des barrières thermiques

L'industrie aéronautique a développé essentiellement deux techniques pour l'élaboration des barrières thermiques. Il s'agit de techniques physiques, directionnelles, qui confèrent aux revêtements des morphologies totalement différentes (Figure I-3).

La première, mise au point et utilisée dès les années 1960, est la Projection Plasma ou Plasma Spray (PS). Elle a été utilisée pour produire des barrières thermiques dans les systèmes peu sollicités mécaniquement. La deuxième est le dépôt physique en phase vapeur avec évaporation sous faisceau d'électrons, communément appelée EB-PVD pour Electron Beam Physical Vapor Deposition. Apparue dans les années 1980, elle est largement utilisée pour les systèmes plus sollicités, notamment les aubes mobiles de turbines aéronautiques.

Dans le procédé plasma, le matériau à déposer est projeté sous forme de gouttelettes liquides sur le substrat. Des grains de poudre sont introduits dans une torche générant un plasma chaud. Une fois fondus, ils sont accélérés et projetés sur le substrat à revêtir placé en regard, à une vitesse de l'ordre de $100\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$. Au contact du métal, les gouttelettes écrasées se solidifient par trempe thermique à une vitesse atteignant $10^5\text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$. Le revêtement obtenu consiste en un empilement irrégulier de lamelles présentant de nombreuses interfaces et microfissures dans le plan de dépôt (Figure I-3, a). Sa porosité majoritairement parallèle au substrat limite la propagation du flux thermique et lui confère ainsi de bonnes propriétés d'isolation thermique avec des conductivités thermiques inférieures à $1\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ [8]. La projection plasma est destinée à élaborer des barrières thermiques d'épaisseur pouvant atteindre $500\mu\text{m}$ à 1 mm sur des pièces fixes de grandes dimensions telles que les parois de chambre de combustion ou les aubes de distribution.

Le procédé par évaporation sous faisceau d'électrons (EBPVD), quant à lui, consiste à déposer un matériau fondu, préalablement évaporé, sur le substrat préchauffé à revêtir. Le dépôt s'effectue sous vide secondaire (10^{-1} Pa), avec une teneur en oxygène contrôlée de sorte à atteindre la stœchiométrie de la zircone voulue. L'évaporation du matériau se fait par l'intermédiaire d'un faisceau puissant d'électrons et la condensation s'effectue au contact du substrat. Dans ce cas, les vitesses de dépôts ($100\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$) sont nettement plus faibles que par projection plasma ($100\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$). Les revêtements obtenus par ce procédé possèdent une structure colonnaire (Figure I-3, b) parallèle au flux de chaleur et présentent une porosité inter et intra colonnaire qui correspond respectivement à l'espace entre les colonnes et aux micropores présents dans ces dernières [9, 10, 11] Cette morphologie leur confère une meilleure accommodation des contraintes en raison de la porosité intercolonnaire au détriment de la conductivité thermique supérieure à celle obtenue par projection plasma (conductivité de l'ordre de $1,5$ à $2\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) en raison d'une plus grande propagation du flux de chaleur.

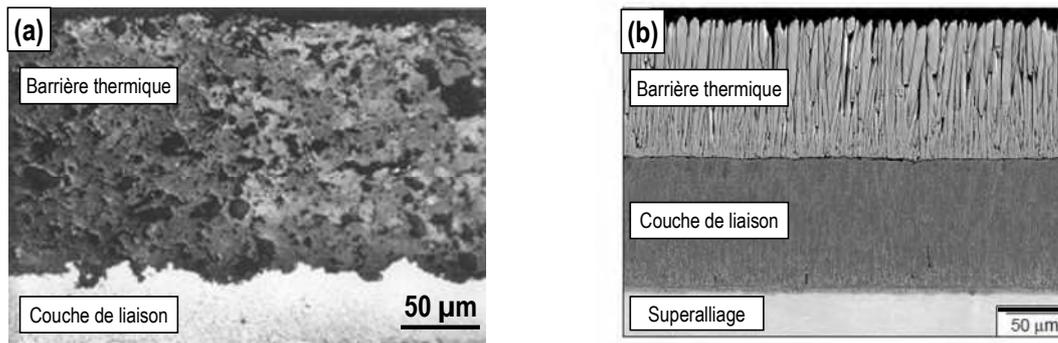


Figure I-3 : Revêtements de zircone en coupe obtenus par projection plasma (a) [12] et par EB-PVD (b) [11].

Aujourd'hui, l'innovation dans le domaine des barrières thermiques réside en partie dans la maîtrise de nouveaux procédés de dépôt alternatifs permettant de cumuler les avantages des deux procédés précédemment cités en limitant leurs inconvénients.

Le procédé SPPS pour Solution Precursor Plasma Sprayed, par exemple, se rapproche de la technique de projection plasma sous air (APS) présenté précédemment, mais dans ce cas, c'est une solution aqueuse de précurseur qui est injectée dans un plasma chaud. Les dépôts sur le substrat à recouvrir sont obtenus après que ces précurseurs aient subi une série de réactions physiques et chimiques. Les revêtements élaborés par cette technique sont constitués de lamelles et la présence des fissures verticales réparties de manière homogène dans toute la couche céramique les différencient de ceux issus de la projection plasma conventionnelle [13,14]. Cette morphologie semble garantir des performances thermomécaniques supérieures à celles obtenues avec le procédé APS, puisque selon Gell et al. [15] la durée de vie d'une barrière thermique sur une sous-couche de type MCrAlY est multipliée par un facteur 2,5 comparé au procédé conventionnel. Un résultat similaire est présenté par Jadhav et al. [16] qui révèlent une tenue en oxydation cyclique de 820 cycles et 40 cycles pour des revêtements issus respectivement du procédé SPPS et APS (un cycle correspondant à 45 minutes d'exposition à 1120°C puis à une trempée à l'air de 15 minutes). Ma et al. [17] montrent également l'effet bénéfique d'une telle structure dans le cas d'une barrière thermique de zircone codopée yttrium et gadolinium pour abaisser d'une part la conductivité thermique mais également augmenter la durée de vie par rapport à une barrière thermique YSZ classique élaborée soit par APS soit par EB-PVD. Ces bons résultats en oxydation cyclique sont à relier aux faibles contraintes résiduelles estimées au sein d'une barrière thermique YSZ élaborée par SPPS, prouvant ainsi que la microstructure permet d'accommoder de manière satisfaisante les contraintes thermomécaniques [18,19]

D'autres auteurs se concentrent sur le procédé de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) et augmentent de manière significative la vitesse de dépôt en passant de la méthode conventionnelle (200 μm/h) à la méthode CVD laser (660 μm/h) [20, 21]. Le procédé CVD utilisant des précurseurs organométalliques (MO-CVD) tels que des acétylacétonates [22] ou des β-dicétones [23,24,25] est aussi envisagé pour déposer des revêtements de type YSZ. Chevalier et al. [24] démontrent que la teneur en yttrium dans le revêtement peut être

ajustée par la température d'évaporation du précurseur d'yttrium (125°C- 150°C). Cette dernière joue également sur la structure du dépôt final laissant apparaître des fissures entre les grains pour la température d'évaporation la plus élevée. Un autre paramètre étudié par Tu et al. [26] influençant grandement la structure colonnaire des revêtements est la teneur en oxygène dans l'enceinte de réaction.

Un autre procédé également utilisé cette fois-ci en phase liquide, testé par Aruna et al. [27], est le dépôt électrophorétique pour élaborer des revêtements YSZ homogènes, lisses, non fissurés, dont l'épaisseur et la morphologie sont ajustées par le ratio acétone/éthanol constituant le milieu de dépôt.

Enfin, Monceau et al. [28] ont récemment démontré la faisabilité d'élaboration d'un système barrière thermique complet par Spark Plasma Sintering (S.P.S.) constitué par une couche YSZ poreuse parfaitement adhérente sur une sous couche γ/γ' .

II. Modes de dégradation des barrières thermiques

En fonctionnement à haute température, les systèmes barrières thermiques sont amenés à se dégrader. Si l'évolution en température de la composition, de la densité ou encore de la structure d'un système barrière conduit à la modification de ses propriétés mécaniques et donc à son endommagement, il faut également tenir compte des dégradations qui proviennent d'éléments extérieurs au système barrière thermique.

II.1. Evolution du système barrière thermique à haute température

II.1.1. Evolution structurale et frittage dans la couche céramique

La phase métastable quadratique t' composant la zircone partiellement stabilisée à l'yttrium peut être conservée jusqu'à 1200°C. Au delà de cette température, cette phase se transforme en un mélange de phases quadratique et cubique qui entraîne au refroidissement la transformation de la phase quadratique en phase monoclinique néfaste pour l'intégrité du revêtement. Cette évolution structurale a pour conséquence une évolution des propriétés mécaniques de la couche de zircone avec notamment une perte possible de ténacité. L'architecture poreuse du revêtement céramique, peut également être soumise à différents phénomènes de frittage à haute température, compris entre 900°C et 1300°C entraînant à la fois une augmentation de sa rigidité et de sa conductivité thermique [29]. Pour des temps courts (<10h) ceci se traduit par le frittage des microfissures et un grossissement des grains mais aussi par la réduction des micropores intracolonnaires dans le cas des revêtements issus de la projection plasma et de l'EBPVD respectivement. Un autre phénomène de frittage, quasi stationnaire, se caractérise quant à lui par la modification de la morphologie des pores et la diminution du volume

macroporeux (projection plasma) ou encore par une véritable « soudure » entre les colonnes de la barrière thermique (EB-PVD) [9, 30, 31, 32].

II.1.2. Evolution dans la couche d'alumine

La couche d'alumine interfaciale d'aluminiure de nickel subit, dans le cas des pièces à recouvrir par EB-PVD, une première oxydation durant son préchauffage qui induit la formation d'alumines de transition susceptibles, à haute température, de se transformer en α -Al₂O₃ [33, 34, 35]. Lorsque cette alumine stable croît, elle développe des contraintes en compression qui vont augmenter de manière significative au refroidissement, en raison de l'écart important entre les coefficients de dilatation thermique du substrat et de la couche TGO ($\Delta\alpha_{TGO} \approx -7$ ppm/K), de telle sorte que σ_{TGO} est proche de -4GPa à la température ambiante. Par conséquent, même si la couche TGO est relativement fine ($\approx 6\mu\text{m}$) en fin de vie d'un système barrière thermique, l'énergie emmagasinée est suffisamment importante (≈ 80 J/m²) pour contribuer à la délamination de la barrière thermique à l'interface TGO/couche de liaison [11].

II.1.3. Evolution dans la couche de liaison et dans le superalliage

Deux phénomènes majeurs participent à la modification structurale de la couche de liaison, à savoir sa perte progressive en aluminium due à son oxydation (cf.paragraphe II.2.1.) et son interdiffusion avec le substrat. Ceci conduit, dans le cas de couches β -(Ni,Pt)Al, à la formation de couches γ' continues au sein même de la phase β -(Ni,Pt)Al, une à l'interface avec le superalliage et une proche de la surface de la couche de liaison. La phase γ' peut également se former le long des joints de grains dans la couche β -(Ni,Pt)Al supérieure [36]. L'apparition de cette phase peut s'accompagner de variations de volume et ainsi altérer les propriétés mécaniques de la couche de liaison.

II.2. Modes de dégradation

Les systèmes barrières thermiques sont soumis à de nombreux modes de dégradation (Figure I-4). L'environnement fortement agressif dans lequel ils évoluent est directement à l'origine de leur détérioration, à commencer par les gaz de combustion qui contiennent de l'oxygène ainsi que de la vapeur d'eau. S'y ajoutent des impacts de particules et des dépôts d'oxydes qui peuvent également être à l'origine de contraintes provoquant des déformations au sein du système barrière thermique. Il faut également prendre en considération les contraintes d'origine thermique (liées aux différences de coefficients de dilatation) ou externes (contraintes liées à la force centrifuge, aux sollicitations de fatigue, mécaniques, thermiques, thermomécaniques).

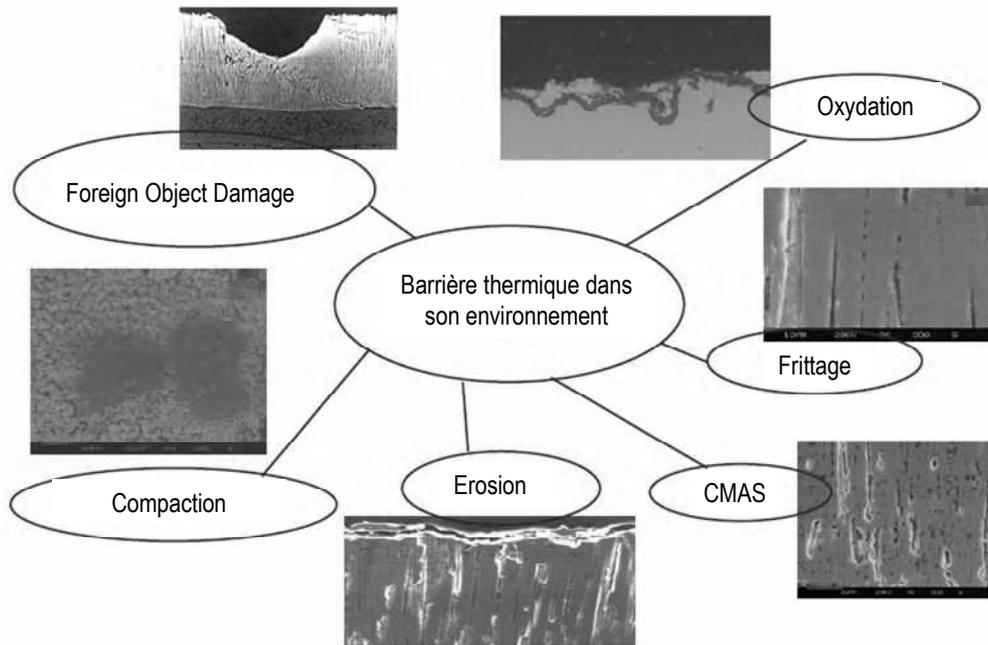


Figure I-4 : Illustration schématique des différents types d'endommagements que peut subir une barrière thermique en service [37].

II.2.1. Oxydation cyclique

L'oxydation cyclique d'un système barrière thermique engendre la déformation de la sous-couche, qu'elle soit de type aluminure de diffusion ou MCrAlY, et l'augmentation de rugosité induite, nommée «rumpling» (Figure I-5), croît avec le temps d'oxydation. Cette ondulation de surface qui contribue, à plus ou moins long terme, à la délamination de la couche céramique, a plusieurs origines [36, 38, 39]. Elle peut être premièrement due à la relaxation des contraintes à l'intérieur de la couche T. G.O. qui induit la déformation plastique de la sous-couche en raison de la réduction de l'énergie élastique dans cette couche d'alumine. A cela se rajoute, au refroidissement, l'augmentation des contraintes dans cette même couche du fait de l'écart important entre son coefficient de dilatation thermique et celui du superalliage. Il semble également que l'état de surface initial de la sous-couche ainsi que le mode d'oxydation participent à ce phénomène de rumpling. Il peut enfin provenir de l'appauvrissement de la sous-couche (de type β -NiAl) en aluminium pendant l'oxydation, causée par la formation de la couche T.G.O. et de la diffusion de l'aluminium dans le superalliage, qui a pour conséquence une diminution de son volume néfaste pour conserver sa rugosité de surface initiale.

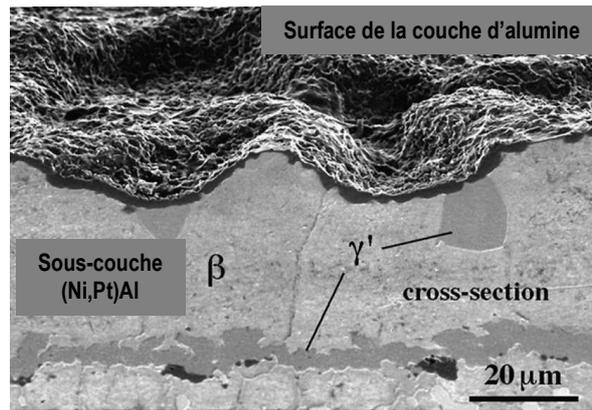


Figure I-5 : Phénomène de rumpling observé à la surface d'une sous-couche (Ni,Pt)Al après des tests d'oxydation à 1200°C [36].

II.2.2. Dégradation par infiltration de type CMAS

Avec l'augmentation toujours croissante de la température de fonctionnement des turbomachines pour améliorer leurs performances, il n'est pas rare que la température à la surface des barrières thermiques atteigne, même pour des durées brèves, des températures allant au-delà de la température de fusion des oxydes à base de Ca, Mg, Al et Si, typiquement supérieure à 1200°C. Ces oxydes, autrement appelés CMAS (reprenant les premières lettres des 4 éléments cités), et contenus dans le sable, les poussières et les débris ingérés par le moteur en fonctionnement, possèdent à ces hautes températures une faible viscosité ainsi que d'excellentes propriétés mouillantes qui facilitent leur infiltration au sein de la barrière thermique, en particulier dans les espaces inter-colonnaires des barrières thermiques EB-PVD [40]. Puisqu'un gradient thermique est présent dans la BT, leur infiltration est limitée dans la zone pour laquelle la température est égale à leur point de fusion. Les oxydes de type CMAS dégradent non seulement la microstructure de la BT mais modifient également sa structure cristalline. En effet la phase métastable quadratique t' va progressivement s'appauvrir en yttrium pour se transformer en phase monoclinique. De nombreuses études s'accordent à montrer que cette modification structurale est due à une interaction chimique entre les silicates et la zircone yttrée entraînant des phénomènes de dissolution/précipitation qui, à long terme, risquent d'entraîner la ruine du système. A cette dégradation chimique se rajoute une dégradation de type thermomécanique. En effet, lorsque les températures deviennent inférieures à 1240°C, les CMAS se solidifient et rigidifient les parties céramiques infiltrées, affectant ainsi la contrainte à la rupture de la barrière thermique. Avec l'arrêt du moteur et le refroidissement rapide du système, des contraintes importantes se développent au sein de la partie infiltrée, initiant ainsi des fissures parallèles à la surface de la barrière thermique. Les cyclages thermiques successifs subis par le moteur en fonctionnement induisent une délamination partielle puis totale de la barrière thermique dans les régions sujettes aux attaques par les CMAS.

Ces dernières années, de nombreuses études ont été menées sur la protection « anti-CMAS » par des couches barrières ou sacrificielles, déposées en surface de la couche YSZ afin de la protéger contre toute attaque par les CMAS fondus. D'autres axes de recherche ont pour but l'élaboration de nouvelles barrières thermiques, aux compositions innovantes, utilisant des dopants autres que l'yttrium. Cette partie est détaillée dans le chapitre V.

II.2.3. Endommagement par érosion

L'érosion, attribuée à des impacts de fines particules aux vitesses de déplacement très élevées, génère des endommagements principalement dans les barrières thermiques de type EB-PVD, en favorisant des fissures horizontales au sein des colonnes. Les mécanismes relatifs à l'endommagement par érosion sont au nombre de 3 [41]. Ils diffèrent par la morphologie qu'ils génèrent et le degré de l'endommagement causé à la barrière thermique.

L'endommagement par érosion proprement dit est défini par une détérioration de la couche céramique localisée dans sa zone surfacique (20-30 μm), dû à l'impact de petites particules.

A cet endommagement s'ajoute la dégradation par FOD pour Foreign Object Damage. Il s'agit de particules (extérieures au moteur ou provenant de pièces) qui, projetées à grande vitesse, viennent impacter la barrière thermique. Dans ce cas, les dommages se retrouvent sur une large zone allant de la surface des barrières thermiques déformées plastiquement, jusqu'à la couche de liaison. Pour une barrière thermique EB-PVD, la zone de contact est largement plus grande que le diamètre moyen des colonnes de zircone ce qui empêche la couche céramique de jouer son rôle d'isolant thermique.

Le dernier endommagement par érosion est la compaction qui s'illustre par une densification à la surface de la barrière thermique sans la présence de fissures ou de déformation dans le revêtement. Il s'agit d'un mode de dégradation intermédiaire entre l'érosion et la dégradation par les FOD.

Des études ont montré que les mécanismes de dégradation dus à l'impact de particules pouvaient être déterminés à partir du terme D/d correspondant au ratio entre le diamètre D de la particule en contact avec la barrière thermique et le diamètre d de la colonne de zircone (procédé EB-PVD). Un rapport inférieur à 2 indique la présence d'un mécanisme d'érosion. Au contraire un rapport compris entre 2 et 12 est synonyme de compaction de la barrière thermique, tandis qu'au delà, le mécanisme FOD prévaut [37].

III. Etat de l'art sur la conductivité thermique des céramiques à base de zircon

III.1. Théorie

La conductivité thermique λ est une valeur intrinsèque à un matériau qui représente la quantité de chaleur transférée par unité de surface et par unité de temps sous un gradient de température donné. Elle résulte de deux contributions : celle des porteurs de charge (électrons ou trous), négligeable dans le cas des oxydes, et celle des vibrations des atomes (phonons). Le libre parcours moyen l_p des phonons dans un solide sans défaut est déterminé principalement à partir de la diffusion par collision avec d'autres phonons, autrement appelée processus Umklapp [42]. Lorsque la température augmente, la fréquence de collision et la probabilité d'impact entre phonons augmentent, ce qui diminue leur libre parcours moyen: la diffusivité thermique est donc inversement proportionnelle à la température. Dans le cas d'un solide cristallin, la diffusion des phonons a lieu lorsqu'ils interagissent avec les défauts du réseau et peut être caractérisée par l'équation I-1 [42] :

$$\frac{1}{l_p} = \frac{1}{l_j} + \frac{1}{l_{lac}} + \frac{1}{l_{jg}} + \frac{1}{l_{cont}} \quad \text{Équation I-1}$$

Dans cette équation l_j , l_{lac} , l_{jg} , l_{cont} , sont respectivement les libres parcours moyens des phonons relatifs aux collisions phonons-interstitices, phonons-lacunes, phonons- joints de grains, phonons-contraintes du réseau (généralisé par l'incorporation de dopants dont le rayon ionique est supérieur à celui de l'élément hôte).

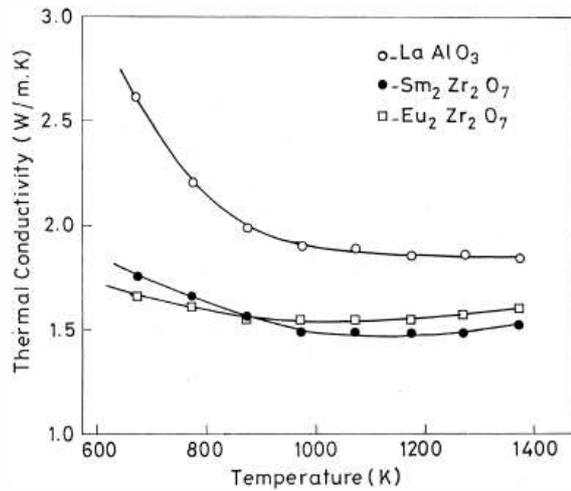
Dans le cas de la zircon, le transport de chaleur via les vibrations du réseau (phonons) prédomine dans la conduction de la chaleur jusqu'à 1200°C. Au-delà, la contribution radiative apparaît et doit être prise en compte pour le calcul de la conductivité thermique globale résultant de la somme des deux contributions [43]. Ce mécanisme de conduction par rayonnement assuré par les photons, se traduit par une remontée de la diffusivité thermique quand la température croît (Figure I-6). Lorsque cette remontée n'est pas significative, c'est que les défauts du système (porosité, fissures, joints de grains) atténuent ce phénomène.

L'accès à la valeur de la conductivité thermique λ ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) d'un matériau, pour une température donnée, est possible à partir de la valeur de la diffusivité thermique D_{th} ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$) mesurée, selon l'équation I-2:

$$\lambda = D_{th}(T) c_p \rho(T) \quad \text{Équation I-2}$$

Avec c_p ($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) la chaleur spécifique et ρ ($\text{g}\cdot\text{cm}^3$) la masse volumique du matériau.

Figure I-6 : Variation de la conductivité thermique de plusieurs composés en fonction de la température. Remontée de la diffusivité thermique au-delà de 1200 K pour les systèmes à base de zircon (transfert radiatif) [44].



III.2. La zircon dopée

III.2.1. Les oxydes de terres rares envisagés comme dopants pour la zircon

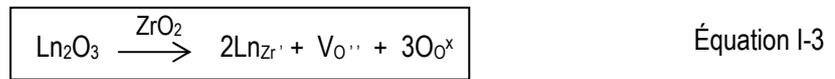
Pour l'élaboration des revêtements architecturés isolants, nous avons opté pour l'utilisation de nouveaux dopants, autres que l'yttrium, appartenant à la famille des lanthanides (Figure I-7). Dans la classification périodique des éléments chimiques de Mendeleïev, il s'agit des 15 éléments allant du lanthane (La) au lutécium (Lu). Ces lanthanides existent tous majoritairement à l'état trivalent, et présentent une remarquable homogénéité du point de vue de leurs propriétés chimiques. Le seul paramètre significatif qui varie le long de la série est la taille de l'ion, quantifié à l'aide du rayon ionique. En effet, du début à la fin de la série, le rayon ionique décroît régulièrement : on appelle ce phénomène « contraction lanthanidique ». Les terres rares retenues dans le cadre de nos travaux, sont : le lanthane, le samarium et l'erbium.

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun	Uuu	Uub						
		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

Famille des Lanthanides ←

Figure I-7 : Classification périodique des éléments de Mendeleïev.

L'élaboration de solutions solides de zircone dopées avec ces terres rares nécessite la substitution de deux cations Zr^{4+} par deux cations trivalents (La^{3+} , Sm^{3+} , Er^{3+}), qui s'accompagne de l'introduction de lacunes d'oxygène afin de préserver l'électroneutralité du système. Ceci se traduit d'après les notations de Kröger-Vink, par l'équation suivante :



$Ln_{Zr'}$ représente un cation trivalent qui occupe un site Zr^{4+} (une charge négative), $V_{O''}$ est une lacune d'oxygène (double charge positive), et O_{O^x} est un ion oxygène sur un site d'oxygène (de charge neutre).

Cette équation indique que la formation de **lacunes d'oxygène** est d'autant plus importante que la teneur en oxyde trivalent Ln_2O_3 est grande. Or, d'après le diagramme de phase du système $ZrO_2-La_2O_3$, il faut 33%mol. d'oxyde de lanthane pour former la phase pyrochlore pure $La_2Zr_2O_7$ isolante (cf. paragraphe III.3.1.) tandis que la zircone yttrée usuelle pour l'élaboration de barrières thermiques 8YSZ ne contient que 4% mol. d'oxyde d'yttrium. Ce résultat démontre clairement que la concentration en lacunes d'oxygène est bien plus élevée dans l'oxyde à structure pyrochlore à base de lanthane, ce qui favorise les interactions phonons-lacunes et contribue ainsi à diminuer la conductivité thermique du matériau. L'interaction phonon-ion dopant, qui participe également au mécanisme de conduction de la chaleur, se traduit selon Klemens [42] par un libre parcours moyen des phonons directement proportionnel à **la variation de masse** entre la masse des atomes hôtes et celle des atomes de substitution :

$$\boxed{\frac{1}{l} = \frac{a^3}{4\pi v^4} \omega^3 c \left(\frac{\Delta M}{M} \right)^2} \quad \text{Équation I-4}$$

Avec des masses molaires proches de 91 g/mol pour Zr et 89 g/mol pour Y, la variation de masse entre ces deux espèces est négligeable, le libre parcours moyen sera donc élevé, ce qui n'est pas le cas pour le lanthane, le samarium ou encore l'erbium dont les masses molaires sont respectivement égales à 138,9 g/mol, 50,35 g/mol et 167,26 g/mol. L'insertion de ces dopants diminue ainsi le libre parcours moyen des phonons et limite la diffusivité de la chaleur dans la maille de la zircone.

Si à présent, la comparaison s'effectue entre les éléments de la famille des lanthanides, c'est l'augmentation du **rayon ionique** de l'ion dopant qui joue un rôle primordial pour abaisser la conductivité thermique. En effet, dans la thèse de B. Leclercq [45], des calculs de conductivité thermique de zircone dopée avec différents éléments trivalents, basés sur une approche semi-empirique, ont amené à la conclusion suivante : pour avoir une même variation de conductivité thermique la différence de masse entre deux dopants doit être plus importante que la différence entre leur rayon ionique. Autrement dit, l'influence du rayon ionique prédomine

sur celle de la masse de l'ion substituant (Tableau I-1). En conséquence, les éléments appartenant à la famille des lanthanides sont d'autant plus efficaces qu'ils ont un rayon ionique important.

Ion	Masse Molaire (g)	Rayon ionique (nm)
<u>Zr</u>	91,22	0,0840
<u>Er</u>	167,26	0,1004
Yb	173,04	0,0985
Y	88,905	0,1019
Dy	162,5	0,1027
Tb	158,924	0,1040
Gd	157,25	0,1053
Eu	151,96	0,1066
<u>Sm</u>	150,35	0,1079
Nd	144,24	0,1109
<u>La</u>	138,91	0,1160

Tableau I-1 : Masse molaire et rayon ionique d'éléments trivalents.

III.2.2. Les oxydes à structure pyrochlore

Une phase cristalline reconnue dans la littérature [7, 46] pour abaisser la conductivité thermique de la zirconne en utilisant des oxydes de terres rares est la phase pyrochlore qui a pour formule générique $A_2B_2O_7$. Dans cette formule, A est un cation métallique trivalent, typiquement un lanthanide (La^{3+} , Sm^{3+} , Gd^{3+} , Nd^{3+} , etc.) et B un cation métallique tétravalent (dans notre cas Zr^{4+}). Ces matériaux cristallisent dans la structure cubique et appartiennent au groupe d'espace $Fd\bar{3}m$ (Figure I-8). Ils ont une structure qui dérive de la structure fluorine, avec deux sites cationiques et 1/8 d'anions en moins. En fait, une maille unitaire pyrochlore peut être vue comme 8 mailles unitaires fluorine qui contiennent chacune en moyenne une lacune d'oxygène. Comme le décrit Liu et al. [47] elle est ainsi formée d'octaèdres ZrO_6 connectés entre eux par un ion trivalent et les lacunes sont distribuées de manière homogène entre les ions A^{3+} , B^{4+} et O^{2-} . La structure pyrochlore est décrite par deux paramètres structuraux indépendants : le paramètre de maille a, et le paramètre atomique x qui fixe la position des ions oxygène localisés en $(x, 1/8, 1/8)$. Les cations s'empilent selon un système cubique faces centrées dans lequel les atomes A occupent les sites $(1/2, 1/2, 1/2)$ et les ions Zr^{4+} occupent les sommets de la maille. Il existe deux sites pour les oxygènes : les sites O1 localisés en $(3/8, 3/8, 3/8)$, et O2 localisés en $(x, 1/8, 1/8)$. En plus de cela, un site interstitiel est positionné en $(1/8, 1/8, 1/8)$. Les sites O2 adoptent des positions d'équilibre si le paramètre x a une

valeur comprise entre 0,3125 et 0,375, ce qui modifie localement la coordination des atomes A et B. Dans une structure pyrochlore parfaite, c'est-à-dire quand x vaut 0,3125, les atomes A et B sont en coordination 8. Enfin Subramanian et al. [48] reportent que la structure pyrochlore est stable lorsque le rapport entre les rayons des ions A et B est compris entre 1,46 and 1,78.

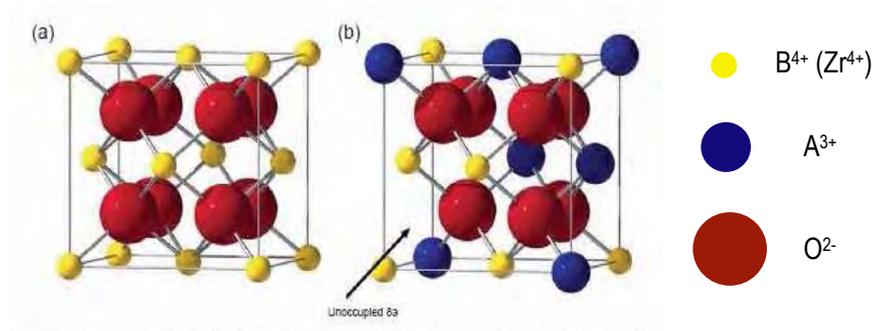


Figure I-8 : (a) Structure cristalline de la phase cubique de la zircone avec la maille fluorine. (b) Structure cristalline de la phase pyrochlore $A_2B_2O_7$ de type cubique. (1/8 de maille).

III.3. Conductivité thermique de la zircone dopée La, Sm, Er

III.3.1. Présentation des systèmes ZrO_2 - $ReO_{1,5}$ (Re = La, Sm, Er)

Le diagramme le plus communément utilisé pour décrire le système ZrO_2 - La_2O_3 est celui de Roth présenté sur la Figure I-9. La zircone dopée au lanthane présente plusieurs structures : la structure quadratique (T), cubique (C) mais aussi la structure Pyrochlore (P) de type cubique. Cette phase est la plus stable de toutes et présente un large domaine de prédominance sur le diagramme de phase. Cette phase pyrochlore, de formule $La_2Zr_2O_7$, existe dans une large gamme de stabilité allant de 26%mol. à 45%mol. en La_2O_3 et ne présente pas de transformation de phase de 2300°C à l'ambiante, ce qui la rend particulièrement intéressante pour des applications de type barrière thermique.

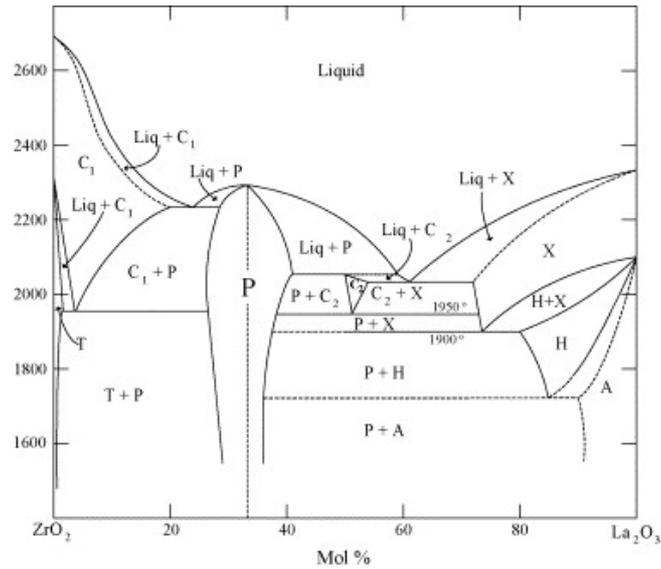


Figure I-9 : Diagramme de phase calculé pour le système $ZrO_2-La_2O_3$ [49].

Les diagrammes expérimentaux les plus utilisés pour les systèmes binaires $ZrO_2-SmO_{1,5}$ et $ZrO_2-ErO_{1,5}$ [50] sont présentés sur la Figure I-10. Ils présentent un seul palier eutectoïde t/m+c, et ceci à plus basse température que les diagrammes calculés par Yokokawa et al. [51]. Il est intéressant de remarquer que le diagramme expérimental du système $ZrO_2-SmO_{1,5}$ présente un domaine biphasé cubique + quadratique plus étendu que le système $ZrO_2-ErO_{1,5}$ ainsi qu'un palier eutectoïde à 965°C, plus haut en température.

En effet, la transformation de la phase quadratique en phase monoclinique et/ou cubique peut s'effectuer jusqu'à 26% molaire en $SmO_{1,5}$, alors qu'elle ne peut avoir lieu que jusqu'à environ 13% molaire en $ErO_{1,5}$. Pour des teneurs dépassant 47% molaire en $SmO_{1,5}$, on retrouve la phase pyrochlore largement présente dans le système binaire $ZrO_2-LaO_{1,5}$. Ainsi, dans cette gamme de teneur en dopant, la substitution des atomes de zirconium avec des atomes de samarium va conduire à la formation d'un oxyde mixte de formule $Sm_2Zr_2O_7$ qui existe dans un domaine plus étroit comparé au système $ZrO_2-LaO_{1,5}$. Il semble en effet que la structure pyrochlore soit d'autant plus instable que le rayon ionique du lanthanide diminue. Aussi, l'oxyde $Gd_2Zr_2O_7$ se trouve à la limite entre la structure pyrochlore ordonnée et la structure fluorine en défaut. Pour illustrer ce propos, les auteurs Zhang et al. [52] montrent que les paramètres de maille de poudres de zirconium de formule $Re_2Zr_2O_7$ (Re = La, Nd, Eu, Y), synthétisées par combustion, décroissent en même temps que la contraction du rayon ionique de l'élément dopant, jusqu'à être égal, pour la zirconium dopée europium, à la moitié de celui de l'oxyde $La_2Zr_2O_7$. Ceci indique clairement une transformation de la phase pyrochlore en une phase fluorine.

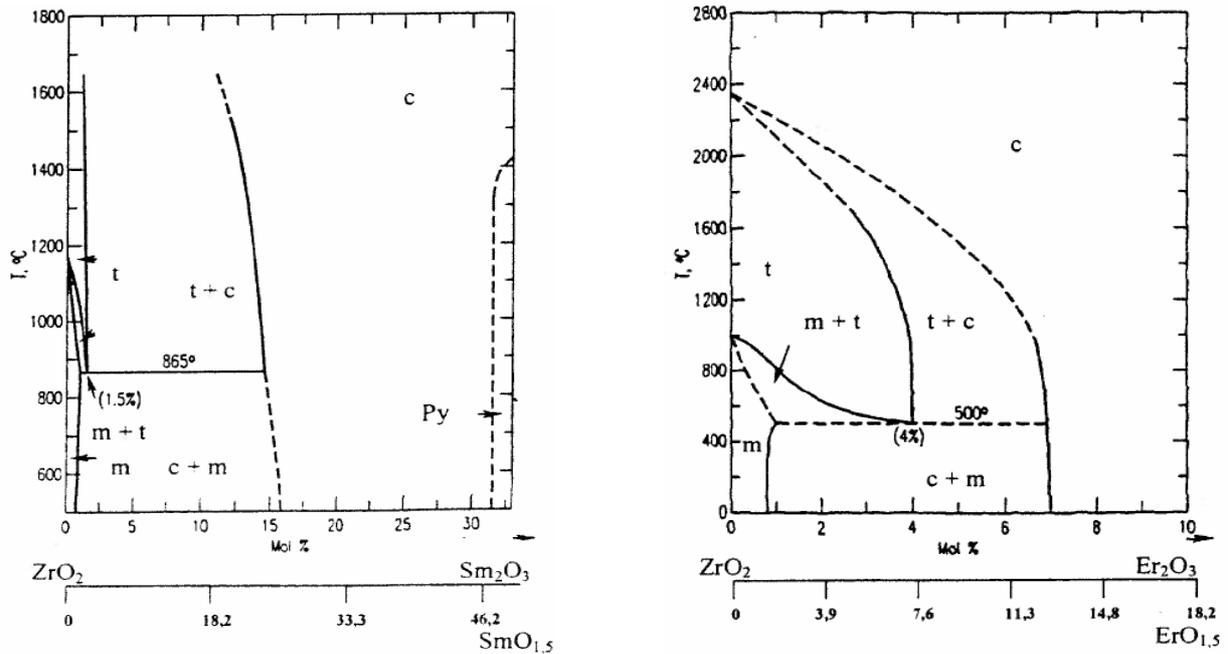


Figure I-10 : Diagrammes de phase expérimentaux des systèmes $ZrO_2-SmO_{1,5}$ et $ZrO_2-ErO_{1,5}$ [50].

La stabilité de cette phase pyrochlore est aussi évoquée dans la littérature par Yokokawa et al [51]. Des diagrammes d'équilibre calculés indiquent que la température eutectoïde des systèmes de zircone dopée avec un ion trivalent augmente lorsque le rayon ionique de l'élément dopant croît, ce qui laisse présager une formation plus aisée de la phase monoclinique. De plus, le domaine cubique se rétrécit et la phase pyrochlore devient plus stable. D'ailleurs, lorsque le rayon ionique devient trop grand, c'est la phase pyrochlore et non la phase cubique qui est en équilibre avec la phase monoclinique. Ainsi, il est intéressant de noter que pour des rayons ioniques supérieurs à celui du Dysprosium ($r_i = 0,1027$ nm), la phase pyrochlore apparaît dans ces diagrammes, alors que d'après les travaux d'Andrievskaya et al. [53] ce n'est que pour le système $ZrO_2-NdO_{1,5}$ ($r_i = 0,1109$ nm) que la phase pyrochlore est en équilibre avec la phase monoclinique.

Si la stabilisation de la phase pyrochlore est délicate avec les ions Sm^{3+} , Khor et Yang [54] proposent la stabilisation de la phase t' . En effet, ils synthétisent par voie solide-solide des poudres de zircone dopée au samarium pour des teneurs en dopant comprises entre 3,9-18,8 %mol. $SmO_{1,5}$. Après traitement thermique à $1400^\circ C$ pendant 10 heures, les poudres de zircone dopées entre 2 et 6% mol. Sm_2O_3 sont respectivement quadratique et monoclinique avec une teneur en phase monoclinique qui diminue avec l'augmentation de la teneur en dopant. A partir de 13,08 %mol. $SmO_{1,5}$ la phase cubique prédomine. Ils constatent que la stabilité thermique du système $ZrO_2-Sm_2O_3$ ne semble pas aussi satisfaisante que celle du système $ZrO_2-Er_2O_3$ puisque la phase quadratique métastable, se transforme, pour des teneurs entre 3,9 % et 7,7% mol. $SmO_{1,5}$, respectivement en phase cubique puis monoclinique après un traitement thermique élevé ($1400^\circ C$) suivi d'un refroidissement jusqu'à la température ambiante. De plus, la quantité de phase monoclinique avec le samarium comme dopant est plus importante. Ce procédé de décomposition est attribué à la diffusion des cations Sm^{3+} ,

dont la mobilité semble être plus grande que celle des ions Er^{3+} en raison d'un rayon ionique plus élevé. Cordova-Martinez et al. [55] quant à eux, proposent par voie sol-gel (voie minérale) une stabilisation de la phase métastable t' jusqu'à 1000°C , avec une concentration en dopant moindre comparée à d'autres oxydes métalliques (0,4-3,9 % mol. $\text{SmO}_{1,5}$). En effet des recuits à 750°C et à 1000°C pour une poudre de zircone dopée 2% mol Sm_2O_3 permettent d'obtenir respectivement 90 % et 73% de phase métastable t' . La stabilisation de la phase métastable t' est aussi possible en dopant la zircone avec de l'erbium par réaction solide/solide, puis traitement thermique à 1200°C et 1400°C pendant 10h [56]. Jusqu'à 11,3 %mol. $\text{ErO}_{1,5}$, les poudres obtenues sont des solutions solides constituées d'une phase quadratique et d'une phase monoclinique dont la proportion diminue lorsque la teneur en dopant augmente. La tétragonalité de ces poudres directement reliée à la teneur en dopant par une relation linéaire confirme ainsi la présence de cette solution solide biphasée. Toutefois, à partir d'un dopage de 13,08 % mol $\text{ErO}_{1,5}$, la structure devient cubique.

III.3.2. Les oxydes de terres rares pour des applications barrières thermiques

De toutes les terres rares, c'est le **lanthane**, et plus particulièrement l'oxyde mixte pyrochlore $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ cubique qui est le plus largement cité dans la littérature et proposé comme matériau prometteur pour des applications de type barrière thermique [7,46]. Il présente en effet de sérieux avantages tel que d'être stable jusqu'à son haut point de fusion vers 2300°C et de ne présenter aucune transformation de phase entre la température de fonctionnement et la température ambiante. Il présente également l'avantage d'avoir une bonne compatibilité chimique avec la zircone et surtout de posséder une faible conductivité thermique jusqu'à 1000°C égale à $1,56 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ [57] Lehmann et al. [58] montrent que des poudres de zircone de lanthane codopées avec des oxydes de terres rares tels que le néodyme (Nd), l'euporium (Eu), le gadolinium (Gd) et le dysprosium (Dy) obtenues par réactions solide-solide ont une conductivité thermique encore plus faible. Cette tendance est retrouvée dans les travaux de Bansal et Zhu [59] qui, pour des zircons de lanthane codopées avec le gadolinium (Gd) et l'ytterbium (Yb) issues de la voie sol-gel (voie minérale) mesurent des conductivités thermiques jusqu'à 30% plus faibles que celle de l'oxyde non dopé. **Le samarium** peut également remplacer l'yttrium pour abaisser la conductivité thermique. En effet, Wu [60] et Suresh [57] calculent des conductivités thermiques égales à $1,6 \text{ W}/(\text{K}\cdot\text{m})$ entre 25°C et 700°C pour une zircone dopée au samarium contre $2,3 \text{ W}/(\text{K}\cdot\text{m})$ pour 7% mass. YSZ. Dans le même sens, dans les travaux de thèse de B. Leclerc [45] les conductivités thermiques mesurées à température ambiante sur des poudres élaborées par voie solide- solide sont de 1,7 pour la zircone dopée au samarium et de $4,1 \text{ W}/(\text{K}\cdot\text{m})$ pour la zircone yttrée. Enfin, **l'erbium** apparaît être un candidat potentiel pour Xu et al. [61] qui mesurent une conductivité thermique de l'oxyde pyrochlore $\text{Er}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ égale à $1,49 \text{ W}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ à 800°C .

Matériau	Mode de synthèse	Conductivité thermique ($W.K^{-1}.m^{-1}$)	Auteurs
$La_2Zr_2O_7$ (densité : 97%)	Coprécipitation	1,6 $W.K^{-1}.m^{-1}$ à 700°C	Vassen et al. [62]
$Gd_2Zr_2O_7$	Réaction solide/solide + EBPVD	1,0 $W.K^{-1}.m^{-1}$	Maloney [63]
$M_2Zr_2O_7$ M = Eu, Gd, La, Sm (densité : 87%-91%)	Combustion	1,5-1,6 $W.K^{-1}.m^{-1}$ à 700°C	Suresh et al. [57]
- $M_2Zr_2O_7$ M = Gd, Nd, Sm - 7 YSZ	Coprécipitation	1,5-1,6 $W.K^{-1}.m^{-1}$ [25°C - 700°C] 2,3 $W.K^{-1}.m^{-1}$	Wu et al. [60]
$M_2Zr_2O_7$ M = Dy, Er, Yb	Réaction solide/solide	1,34-1,58 $W.K^{-1}.m^{-1}$ à 800°C	Xu et al. [61]
- $La_2(Zr_{0,7}Ce_{0,3})_2O_7$ - $La_2Ce_{3,25}P_{9,5}$ (densité 70%)	Réaction solide/ solide + projection plasma	0,52 $W.K^{-1}.m^{-1}$ 0,6 $W.K^{-1}.m^{-1}$	Cao et al. [64]
$La_2Zr_2O_7$ dopée 30% at. Nd, Eu, Gd.	Réaction solide/ solide	0,9 -1,55 $W.K^{-1}.m^{-1}$	Lehmann et al. [58]
- $La_2Zr_2O_7$ - $La_{1,7}Gd_{0,3}Zr_2O_7$ - $La_{1,7}Yb_{0,3}Zr_2O_7$ - $La_{1,7}Gd_{0,15}Yb_{0,15}Zr_{207}$	Sol-gel (voie minérale)	2,2 $W.K^{-1}.m^{-1}$ 1,9 $W.K^{-1}.m^{-1}$ 1,9 $W.K^{-1}.m^{-1}$ 1,3 $W.K^{-1}.m^{-1}$	Bansal et al. [59]
- ZrO_2 - 8% mol. $YO_{1,5}$ - ZrO_2 - 7% mol. $SmO_{1,5}$ - ZrO_2 -(Er_2O_3 + $ErO_{1,5}$) (densité : entre 92 et 98,5%)	Réaction solide/solide	A température ambiante : 4,1 $W.K^{-1}.m^{-1}$ 2,1 $W.K^{-1}.m^{-1}$ 3,7 $W.K^{-1}.m^{-1}$	Leclercq. B. [45]
$La_2Zr_2O_7$ dopée Ce, Dy, Nd (densité : entre 95 et 96%)	Coprécipitation	1,26 -1,80 $W.K^{-1}.m^{-1}$ (Temp. ambiante) 1,55-1,05 $W.K^{-1}.m^{-1}$ à 800°C	Zhou et al. [65]

Tableau I-2 : Mesures de conductivité thermique issues de la littérature pour des zircons dopés.

IV. Etat de l'art des Barrières Thermiques sol-gel de zircono yttrée

IV.1. La voie Sol-Gel

La méthode sol-gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes par le biais de nombreux procédés de mise en forme et sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres). Cette technique de synthèse et de mise en forme est dite de chimie douce car elle présente l'avantage d'obtenir des matériaux tels que des verres ou encore des céramiques à des températures relativement basses par rapport à des procédés plus conventionnels. L'avantage de travailler en voie liquide est également de pouvoir obtenir, par l'ajustement de la nature et de la concentration des précurseurs utilisés, des matériaux de grande pureté dont la stœchiométrie peut être facilement contrôlée. L'intérêt est également de pouvoir recouvrir aisément et de manière homogène des pièces de géométrie complexe. Notons enfin que le procédé sol-gel a un **coût d'investissement relativement bas** comparé aux procédés physiques de dépôt.

IV.1.1. Les étapes de la voie sol-gel

IV.1.1.1. Du sol au gel

Les différentes étapes de la voie sol-gel sont illustrées par le schéma de la Figure I-11. Le sol peut se définir comme étant un mélange de précurseurs formant une suspension colloïdale stable de particules solides (oligomères) dont le diamètre est de quelques nanomètres seulement. Ce sol va évoluer par le biais de réactions chimiques en un réseau de viscosité infinie appelé gel.

Au cours des réactions d'hydrolyse et de condensation qui sont en compétition dans le sol, des chaînes polymères sont créées et croissent dans le temps pour créer des liaisons M-O-M (M, métal). La transition sol-gel est atteinte lorsque l'un de ces agrégats polymères atteint la dimension du contenant réactionnel. Ce changement structural s'accompagne de l'augmentation de la viscosité du sol qui tend brusquement vers l'infini une fois que le gel est formé. Ce dernier se présente alors sous la forme d'un réseau tridimensionnel solide poreux en équilibre avec le liquide contenu dans ses pores. Il est important de noter que la température, le type et la concentration en précurseur (alcoxyde par exemple), mais aussi le type de solvant ou encore le pH du sol sont autant de paramètres influençant la cinétique des réactions d'hydrolyse et de condensation ; cinétiques qui ont un impact direct sur la structure et les propriétés finales du gel. Si le réseau solide est constitué de particules colloïdales, le gel est dit colloïdal. En revanche si le réseau est constitué de macromolécules, le gel est dit polymérique.

IV.1.1.2. Du gel à l'oxyde

Une fois obtenu, le gel peut être séché soit par simple évaporation du solvant soit dans les conditions supercritiques du solvant. Les intermédiaires obtenus après ces deux modes de séchage sont respectivement des xérogels et des aérogels dont la calcination à plus haute température va permettre la cristallisation de l'oxyde final.

Le séchage évaporatif, ou séchage « naturel » demeure le premier procédé mis en place. Il s'effectue en atmosphère contrôlée, généralement à pression réduite et température ambiante ou sous chauffage à la pression atmosphérique. Cette technique a tendance à densifier le gel et provoquer l'effondrement de sa structure en raison de l'apparition de fortes tensions capillaires résultant de la présence d'une interface liquide-gaz. Elle induit ainsi la formation d'un gel sec densifié et amorphe appelé **xérogel**.

Parallèlement à ce procédé, le séchage supercritique a été mis en place par Kistler [66] pendant les années 1930 pour sécher des gels de silice. Contrairement au séchage évaporatif, cette technique a pour but principal d'éliminer l'impact des tensions de surface γ_{LV} à l'origine de l'effondrement de la structure du gel. Pour annuler ces pressions capillaires, il est nécessaire de contourner le point critique du solvant emprisonné dans la porosité du gel, qui se définit par une température et une pression données au-delà desquelles le domaine supercritique est atteint [67]. Ce dernier se compose des phases vapeur et liquide qui ne sont plus discernables et ne forment plus qu'une seule phase distincte. Dans ces conditions, la différence de densité entre les deux phases disparaît annulant ainsi la tension superficielle. Le produit obtenu après ce séchage est un aérogel. Comme son nom l'indique, un aérogel est composé essentiellement d'air. On peut le définir également comme un gel dont le solvant liquide localisé dans les interstices des parties solides a été remplacé par un gaz [58]. Ce type de matériaux est recherché pour de nombreuses applications telles que l'isolation thermique, phonique, pour des applications optiques, ou encore en tant que catalyseurs [69, 70], en raison de sa texture poreuse, constituée de pores interconnectés présentant de très faibles dimensions (classiquement quelques nanomètres) mais aussi de sa surface spécifique élevée pouvant atteindre plusieurs centaines de $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$.

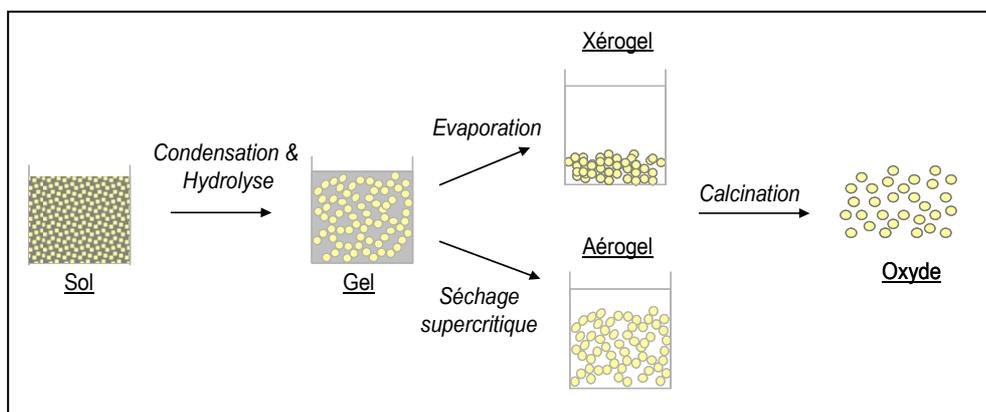


Figure I-11 : Les différents produits obtenus par la voie sol-gel.

IV.1.1.2. Les aérogels de zircon

Les aérogels peuvent être obtenus à partir de deux modes de séchages supercritiques : le séchage haute température et le séchage basse température. Initialement, le séchage s'effectue à haute température car les solvants utilisés – solvants organiques, et le plus souvent des alcools – présentent des températures critiques élevées. Les plus couramment cités dans la littérature sont l'éthanol ($T_c = 241^\circ\text{C}$; $P_c = 6,2 \text{ MPa}$) [71, 72, 73, 74, 75] et le n-propanol ($T_c = 263^\circ\text{C}$; $P_c = 5,1 \text{ MPa}$) [76, 77, 78]. En parallèle, d'autres auteurs utilisent le séchage à basse température pour les gels précurseurs de zircon, afin de prévenir une fissuration prématurée qui peut être obtenue à plus haute température au sein du monolithe aérogel. Cette technique consiste à remplacer, par une étape de lavage, le solvant de synthèse emprisonné dans la porosité du gel, par un liquide possédant une température critique basse, afin de travailler par la suite dans les conditions supercritiques de ce dernier. Parmi les solvants présentant des conditions supercritiques modérées, le CO_2 reste le fluide le plus largement choisi non seulement pour son point critique bas ($T_c = 31^\circ\text{C}$, $P_c = 7,4 \text{ MPa}$), mais aussi pour son ininflammabilité, sa faible toxicité et réactivité, et enfin sa haute pureté à faible coût [77, 79, 80, 81, 82]. Ce mode de séchage est développé car il peut influencer les propriétés morphologiques de l'aérogel avant et après calcination, comme l'attestent Mrowiec-Bialon et al. [77]. Ils prouvent en effet, que la structure à l'échelle sub-nanométrique d'un aérogel de zircon (issu de la synthèse sol-gel), est similaire après un séchage au CO_2 ou au propanol supercritiques, et se compose d'un réseau fin de particules interconnectées. A l'échelle nanométrique, en revanche, il est constitué d'agrégats de particules de 20-30 nm après séchage au CO_2 liquide, tandis que le séchage standard haute température induit une structure beaucoup plus dense, rigide constituée de chaînes de particules comprises entre 5 nm et 8 nm. Après traitement thermique de l'aérogel à 500°C , la morphologie de l'oxyde semble indépendante du procédé de séchage mais la porosité est plus importante dans le cas d'une poudre issue du séchage haute température.

Plusieurs modes de synthèse utilisant la voie hydrothermale, existent pour obtenir des poudres de porosité contrôlée comme la synthèse par précipitation [71, 82, 83] ou la voie sol-gel qui est la plus développée. Cette dernière préconise l'utilisation de précurseurs de type alcoxydes métalliques, ou bien des sels minéraux reconnus pour être moins coûteux et moins réactifs que les alcoxydes vis-à-vis de l'eau nécessaire aux réactions d'hydrolyse. Parmi les précurseurs mis en œuvre pour élaborer des poudres de zircon pure ou dopée yttrium, on distingue par exemple le n-propoxyde de zirconium [76, 77, 79, 80], ou éventuellement un mélange n-propoxyde / n-butoxyde de zirconium [82, 85]. La voie minérale nécessite, quant à elle, des sels de nitrate de type $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ [10 12 26] ; $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ [84] des sels de sulfate tel que $\text{Zr}(\text{SO}_4)_4 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ [72] ou encore des sels de chlorure tel que $\text{ZrCl}_4 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ [81] ou $\text{YCl}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ [81]. Dans tous les cas la synthèse du sol précurseur de zircon s'effectue dans un mélange eau/alcool. Pour ce type de synthèse, certains emploient des catalyseurs tels que l'acide nitrique [77, 79, 85], l'acide acétique [77, 81, 82], ou encore des sels de propylène (époxypropane) [81]. D'autres utilisent l'acide nitrique ou bien l'acétylacétone en tant qu'agent complexant pour protéger le propoxyde de zirconium vis-à-vis de l'eau [80].

L'intérêt de mettre en œuvre un séchage dans des conditions supercritiques est de pouvoir obtenir des aérogels poreux possédant une haute surface spécifique. Le contrôle de leurs propriétés morphologiques finales peut être ajusté par de nombreux paramètres de synthèse tels que le pH, la teneur en eau, la présence d'un catalyseur acide ou basique, la dilution des réactifs et la nature des solvants [70]. Par exemple, dans le cas d'un aérogel de zirconium issu de la voie sol-gel combiné à un séchage supercritique haute température, Bendilo et Klabunde [85] montrent qu'une augmentation de la concentration en alcoxyde mais aussi en acide (nitrique) favorisait un resserrement de la distribution en taille des pores. De plus, le temps de gélification apparaît d'autant plus court que la concentration en acide ou en alcoxyde de zirconium est élevée, et que le taux d'hydrolyse $[H_2O]/[Zr^{4+}]$ diminue. Leur étude met aussi en évidence que l'augmentation du temps de vieillissement du gel favoriserait une augmentation de la surface spécifique mais qu'elle aurait a priori peu d'influence sur la structure poreuse de l'aérogel. Ce dernier résultat est confirmé par Suh et Park [80] qui, pour un aérogel de zirconium élaboré par voie sol-gel avec le même agent chélatant, démontrent une réduction de la taille des pores après un vieillissement du gel d'au moins 10 jours. Sa surface spécifique augmente également, mais son volume poreux reste inchangé.

Le contrôle de la morphologie poreuse des aérogels ou des poudres d'oxyde issues de leur calcination, de même que leur structure cristalline, est possible en adaptant une synthèse basse température telle que la voie sol-gel et en imposant un traitement thermique approprié pour obtenir des agencements complexes dans le gel et des fines particules après l'étape de séchage [70]. Il faut savoir qu'un gel traité thermiquement à des températures élevées se transforme en une phase solide plus stable. Cette évolution induit une modification chimique, une transformation cristallographie du solide ainsi qu'une réorganisation d'un réseau solide et de la géométrie poreuse [70]. La voie sol-gel combinée au séchage supercritique présente l'avantage de pouvoir obtenir un matériau cristallisé à des températures relativement basses avec une structure poreuse. A titre d'exemple, un aérogel de zirconium obtenu par séchage à basse température sous CO_2 supercritique est amorphe mais cristallise rapidement dans la phase quadratique sans élément dopant dès $400^\circ C$ avec une surface spécifique élevée de l'ordre de $130 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [79] ou encore à $500^\circ C$ [77, 80]. Chervin et al. montrent qu'il est également possible de cristalliser un aérogel de zirconium yttrié dans la phase cubique avec une surface spécifique de $159 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, après un traitement thermique à $550^\circ C$ [81]. Dans le même sens, Lenormand [78] montre qu'après un séchage dans les conditions supercritiques du n-propanol à $270^\circ C$, un aérogel de zirconium yttrié issu de la voie alcoxyde (concentration en précurseur égale à $0,25 \text{ mol/L}$) cristallise dans la structure quadratique en sortie d'autoclave. D'un point de vue morphologique, ce matériau se caractérise par un ensemble d'agrégats interconnectés, présentant tous une taille proche de 120 nm , et constitués de particules élémentaires monocristallines dont la dimension est identique à celles du gel. Huang et al. [72] retrouvaient déjà cette même structure pour des aérogels de zirconium issus du procédé sol-gel par voie minérale et séchés dans les conditions supercritiques de l'éthanol à $280^\circ C$.

Généralement, une augmentation de la température de calcination des aérogels s'accompagne d'une

diminution de leur surface spécifique, de leur volume poreux et d'une distribution en taille de pores plus étroite et décalée vers des diamètres plus grands, comme cela est démontré par Cao et al [73] ou encore Sui et al. [82] qui comparent les morphologies de l'aérogel après un séchage au CO₂ supercritique et un traitement thermique à 500°C.

Si le séchage supercritique est le moyen sélectionné au cours de ces travaux de thèse pour affiner la granulométrie des poudres YSZ et augmenter leur surface spécifique, d'autres procédés de séchage, comme la lyophilisation, peuvent s'avérer également prometteurs pour élaborer des matériaux poreux. Cette technique de séchage consiste à ôter le solvant contenu dans le gel par surgélation (dans l'azote liquide) puis évaporation sous vide (sublimation). Selon Zhao et al. [86] la cristallisation du solvant dégrade le réseau du gel qui s'effondre formant ainsi une poudre amorphe. Le solvant gelé se sublime pour former un gaz et l'interface solide-solide devient, sous pression, une interface gaz-solide, générant ainsi des contraintes dans le gel qui se dégrade, ce qui ne s'observe pas lors d'un séchage par CO₂ supercritique puisqu'il annule les tensions de surface liquide-vapeur. Dans ces conditions, un aérogel de zirconie mésoporeux, constitué de particules sphériques de diamètre compris entre 30-40 nm avec une surface spécifique de 641 m².g⁻¹ est obtenu après séchage au CO₂ liquide. La lyophilisation, quant à elle, génère une structure beaucoup plus fine, microporeuse, centrée sur une taille de pores de 0,59 nm avec une surface spécifique plus faible égale à 397,4 m².g⁻¹. Elle offre l'avantage, après traitement thermique de la poudre à 500°C de ne stabiliser que la phase quadratique contrairement au séchage supercritique après lequel les phases quadratique et monoclinique coexistent.

Le procédé de séchage par lyophilisation a été testé lors d'une étude préliminaire centrée autour de la stabilisation de la viscosité des sols chargés nécessaires à l'élaboration des dépôts par trempage-retrait. Utilisé sur des poudres d'aérogel YSZ calcinées et non sur un gel précurseur de zirconie comme il est le cas dans l'article de Zhao [86] il présente toutefois l'avantage d'éliminer l'eau adsorbée dans la porosité des poudres et de limiter ainsi la gélification précoce du sol dans les sols chargés, augmentant ainsi sa durée de vie et permettant par ailleurs de contrôler plus aisément l'épaisseur des dépôts au cours du temps. (cf. Perspectives).

Dans le cas de nos travaux, les modes de séchage conventionnel et dans les conditions supercritiques de fluide sont développés pour sécher des gels précurseurs de zirconie. L'influence du mode de séchage sur la structure cristalline et la morphologique des poudres de zirconie yttrée est détaillée dans le chapitre III. Pour élaborer les poudres YSZ par la voie aérogel, nous nous sommes rapprochés du protocole de Lecomte et al. [76] qui se compose de la synthèse par voie alcoxyde suivi d'un séchage dans les conditions du 1-propanol supercritique, puis d'un traitement thermique adapté pour cristalliser l'aérogel dans la phase quadratique stable t ou métastable t'.

IV.1.2. La voie alcoxyde

La voie de synthèse sol-gel utilisée ici pour l'élaboration de zircone dopée est la voie alcoxyde. Dans ce cas les précurseurs utilisés pour la synthèse du sol sont des alcoxydes métalliques de formule $M(OR)_n$, où M est un métal de valence n (dans notre cas $M = Zr$) et R un groupe organique alkyle (C_nH_{2n+1}). Leur grande pureté ainsi que leur solubilité élevée dans une grande variété de solvants organiques en font des précurseurs de choix pour ce type de synthèse. Ce procédé fait intervenir deux types de réactions: l'hydrolyse et la condensation des précurseurs [87, 88]. Si la réaction d'hydrolyse apparaît comme la réaction d'activation nécessaire à la formation du gel, les deux réactions ont lieu relativement simultanément et la polymérisation des chaînes induite par les réactions de condensation débute généralement souvent avant que l'hydrolyse ne soit complètement achevée.

L'hydrolyse

L'hydrolyse est définie par l'équation suivante:



Il s'agit d'une réaction entre une molécule d'eau et un alcoxyde, permettant la formation d'un hydroxyalcoxyde et d'une molécule d'alcool. Elle débute dès l'ajout d'eau dans le milieu ou d'un mélange eau/alcool dans la solution.

La condensation

Trois réactions de condensation peuvent avoir lieu:

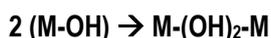
- L'alcoxolation: Cette réaction se produit entre deux alcoxydes métalliques dont l'un seulement a été partiellement hydrolysé (hydroxyalcoxyde), selon l'équation suivante:



- L'oxolation: Dans ce cas, la réaction a lieu entre deux alcoxydes partiellement hydrolysés et mène à la libération d'une molécule d'eau:



- L'olation (avec formation de ponts hydroxo)



IV.1.3. Les procédés de mise en œuvre

De nombreuses méthodes sont développées industriellement pour l'élaboration de couches minces par voie sol-gel. Le choix de la méthode utilisée dépend des caractéristiques du substrat à recouvrir telles que sa

géométrie ou encore sa taille. Parmi les procédés les plus communément utilisés on retrouve le procédé au pinceau, le spray-coating (pulvérisation), le spin-coating (centrifugation), le roll-coating (enduction lamellaire) ou encore le dip-coating (trempage-retrait) [89].

Dans le cadre de ces travaux de thèse, seul ce dernier procédé a été mis en œuvre et sera détaillé dans ce qui suit.

Le dip-coating ou trempage-retrait consiste à immerger le substrat dans le sol (ou le sol chargé) puis à le retirer à une vitesse contrôlée dans des conditions stables (température extérieure, viscosité du sol, etc...) pour obtenir un film uniforme. Plusieurs phénomènes physico-chimiques, tels que le drainage du sol, l'évaporation du solvant, l'hydrolyse et la condensation du sol ainsi que les forces capillaires, qui ont lieu simultanément lors du trempage-retrait, contribuent aux caractéristiques finales du film déposé [90]. Au final, l'épaisseur e de la couche après séchage résulte des forces suivantes: la viscosité du sol, la pression, la force de traction, la force de gravitation, la résultante des forces de tension superficielle, le gradient de tension de surface (Figure I-12). Dans le cas des sols de faible viscosité (ce qui est souvent le cas dans le procédé sol-gel), l'épaisseur du dépôt est contrôlable à partir de la loi de Landau et Levich [91] décrite par l'Équation I-5 :

$$e = 0,94 \frac{(\eta V_0)^{2/3}}{\gamma_{LV}^{1/6} (\rho g)^{1/2}} \quad \text{Équation I-5}$$

avec η la viscosité du milieu, V la vitesse de retrait (m.s^{-1}), γ_{LV} la tension superficielle liquide/vapeur, ρ la masse volumique du milieu (kg.m^{-3}) et g la gravité (m.s^{-2}).

Cette relation n'est cependant pas ou difficilement applicable dans le cas de dépôts effectués dans un milieu plus complexe, tels que les sols chargés composés d'un sol précurseur de zircone et d'une poudre en suspension tels que nous les décrivons par la suite (paragraphe IV.2).

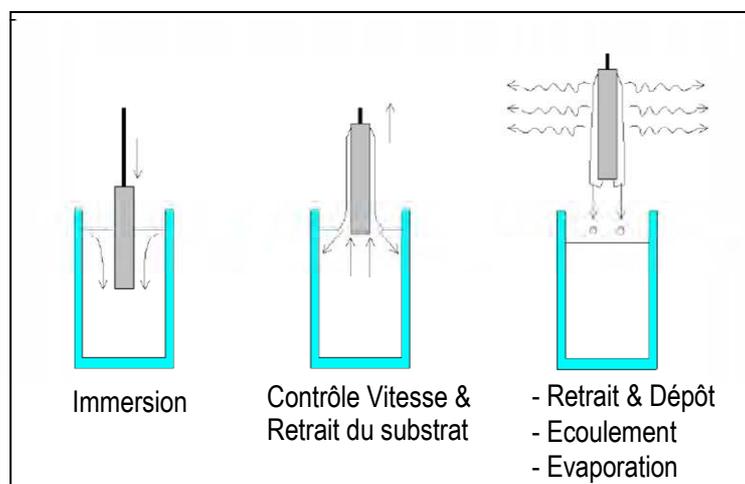


Figure I-12 : Schéma présentant les différentes étapes de dépôt par dip-coating.

IV.2. Revêtements monocouche sol-gel de zircono yttrio issus de la voie xérogel

Les premiers travaux portant sur l'élaboration par voie sol-gel de revêtements de zircono sur substrats métalliques, à base de nickel, pour des applications de type barrière thermique, ont été menés par C. Viazzi [92]. L'objectif majeur de ses travaux de thèse a été de démontrer la faisabilité de la technique sol-gel combinée au procédé par trempage-retrait pour l'élaboration de tels revêtements céramiques YSZ en couches épaisses. Un axe d'étude concernait l'élaboration et l'étude structurale et microscopique de poudres de zircono yttrio en vue de leur mise en suspension dans une deuxième étape dans un sol de même nature et de l'élaboration de revêtements YSZ de forte épaisseur par dip-coating.

Cette première étude a mis en évidence que la synthèse sol-gel de solutions solides de zircono yttrio par la voie alcoxyde est possible dans un large domaine de teneur en dopant (4-13%mol $YO_{1,5}$) [93]. Elle a permis de déterminer avec précision la teneur optimale pour laquelle est obtenue la phase quadratique métastable t' , exigée par le cahier des charges des barrières thermiques. Des analyses structurales par diffraction de rayons X, complétées par des affinements par la méthode Rietveld ont permis de suivre l'évolution de la structure cristalline et de la tétragonalité de la maille de zircono en fonction de la teneur en dopant. Cette dernière étude a montré que la tétragonalité des poudres, caractérisée par le rapport des paramètres de maille $c/a\sqrt{2}$, peut être diminuée en augmentant la proportion relative d'yttrium par rapport à celle du zirconium. Elle a également permis de montrer que la poudre YSZ-9,7% mol $YO_{1,5}$, calcinée à 950°C pendant 2 heures sous air, répondait à l'impératif de tétragonalité souhaité en présentant un rapport de paramètres de maille égal à $c/a\sqrt{2} = 1,010$.

La deuxième étude s'est concentrée sur la mise en forme par trempage-retrait des revêtements YSZ sur deux types de substrats : NiCrAlY/HX et (Ni,Pt)Al/AM1. Le milieu de dépôt était dans ce cas un sol précurseur de zircono yttrio chargé en poudre de même nature. L'auteur montre que, dans ce cas, la phase liquide constituée par le sol est active dans tout le processus de formation du dépôt céramique. Elle joue en effet le rôle de liant entre les particules de zircono lors du processus de gélification et de formation d'un xérogel composite à la surface du substrat, et contribue à la formation de ponts de frittage entre particules au cours de l'étape de calcination et à la consolidation de la couche céramique. Il a été démontré que l'optimisation des caractéristiques morphologiques des revêtements, de leur adhérence et de leur épaisseur est fortement conditionnée par la granulométrie des poudres YSZ mises en suspension. Avec les poudres YSZ-9,7% mol. $YO_{1,5}$ élaborées par la voie sol-gel (voie alcoxyde) [94], les revêtements mis en forme présentent une porosité non directionnelle qui répond à une des exigences du cahier des charges [92]. En revanche, la taille trop importante des agglomérats et leur sédimentation rapide dans la suspension ne permettent pas d'accroître significativement l'épaisseur des dépôts et un recouvrement parfait des anfractuosités du substrat comme peuvent l'attester les Figure I-13 et Figure I-14. Toutefois, l'incorporation dans le sol chargé d'une poudre commerciale cubique, dopée 16%mol $YO_{1,5}$

qui présente l'avantage d'avoir des particules de taille submicronique, a permis d'obtenir des revêtements YSZ aux propriétés tout à fait intéressantes, à savoir un très bon lissage de la surface du revêtement et un bon recouvrement à l'interface substrat/couche céramique (Figure I-15), une porosité équiaxe (Figure I-16) ainsi qu'une épaisseur de revêtement pouvant atteindre 85 μm . L'auteur précise qu'un tel résultat n'a pu être obtenu à partir de particules issues de la voie sol-gel malgré l'utilisation d'un procédé relativement lourd combinant un broyage par attrition puis une sélection des particules les plus fines par sédimentation. Des résultats encourageants ont cependant montré qu'il était possible d'obtenir des revêtements épais à partir de suspensions bimodales (50/50) de poudres submicroniques commerciales et de poudre issues de la voie sol-gel. Les résultats obtenus par C. Viazzi ont bien montré l'intérêt de disposer de particules de zircono de faibles tailles pour d'une part garantir une plus grande stabilité des suspensions de sol chargé et d'autre part permettre l'élaboration de dépôts épais.

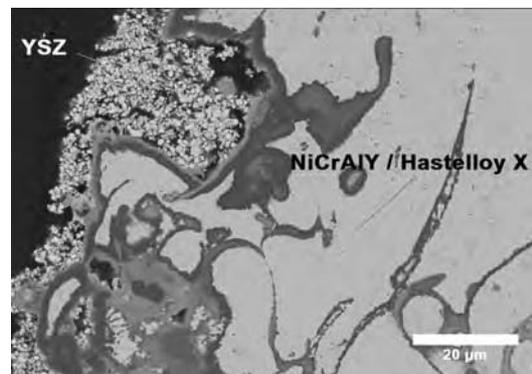


Figure I-13 : Image MEB, vue en coupe du dépôt sur substrat NiCrAlY/Hastelloy X (2 dip-coating de sol chargé en poudre sélectionnée) [92].

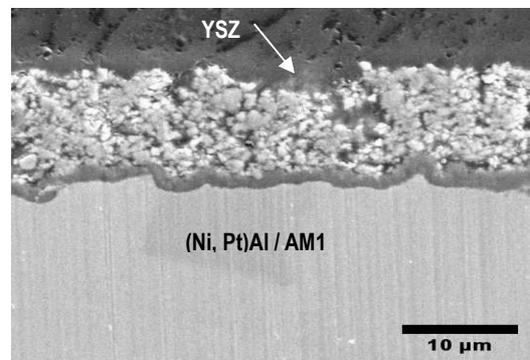


Figure I-14 : Image MEB, vue en coupe du dépôt sur substrat (Ni,Pt)/AM1 (3 dip-coating de sol chargé en poudre sélectionnée) [92].

Figure I-15 : Image MEB, vue en coupe du dépôt de zircone yttrée obtenu sur la sous couche NiCrAlY. (sol chargé en poudre commerciale) [92].

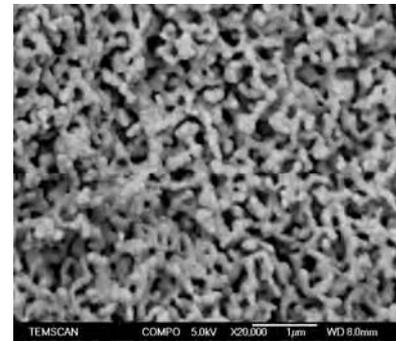
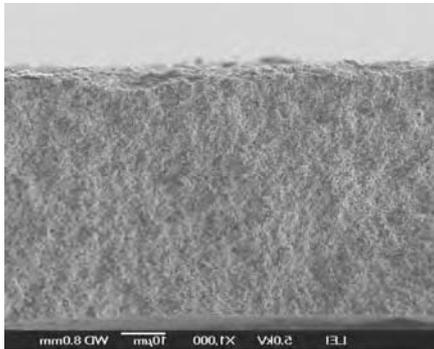
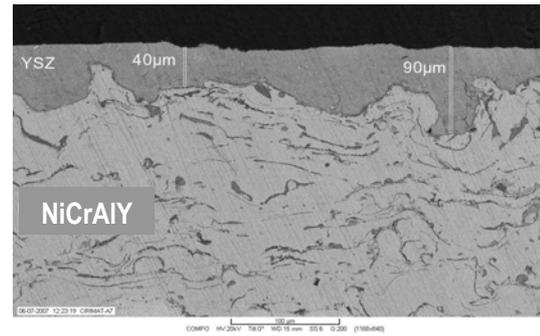


Figure I-16 : Images (SEM-FEG), fracture du revêtement de zircone yttrée le plus épais obtenu avec la poudre commerciale (5 dip-coating) [92].

V. Vers mes travaux de thèse

L'enjeu majeur de cette thèse est de pouvoir contrôler, dans son intégralité, le processus d'élaboration par voie sol-gel de barrières thermiques constituées de zircone yttrée mais également de zircone dopée avec des oxydes appartenant à la famille des lanthanides (Figure I-17). L'objectif est double, puisqu'il s'agit dans un premier temps d'optimiser les barrières thermiques monocouche YSZ mais également de proposer des systèmes barrières thermiques architecturés possédant, du fait de la nature des éléments qui les composent, de meilleures propriétés d'isolation thermique.

Les travaux portant sur l'amélioration des propriétés des revêtements monocouche de zircone yttrée s'inscrivent dans la continuité de ceux menés par Céline Viazzi [92] qui a mis en évidence l'intérêt de disposer de particules finement divisées pour pouvoir assurer une bonne adhérence sur le substrat et un parfait lissage de la surface à recouvrir, mais aussi pour garantir une faible rugosité de surface de la couche céramique. Pour y parvenir, nous avons fait le choix dans ce travail d'utiliser le séchage dans les conditions supercritiques du solvant pour sécher les gels précurseurs des poudres de zircone. En effet, nous avons vu lors de l'étude bibliographique, que contrairement au simple séchage à la pression atmosphérique, le séchage supercritique permet en général d'obtenir des aérogels très peu denses et qui ont pour particularité de conserver la structure aérée du gel de départ tout en présentant des tailles de particules bien inférieures à celles des xérogels. On suppose ainsi que les problèmes d'agglomération et de sédimentation rencontrés avec un sol chargé en poudre de xérogel pourront être évités ou du moins fortement limités.

Une étude préliminaire sera donc consacrée à la mise en place de ce nouveau mode de séchage en autoclave suivie par une étude de l'influence de la teneur en dopant sur la structure et la morphologie des poudres d'aérogel de zircone yttrée. Elle a pour but de définir les conditions d'obtention de poudres constituées après calcination sous air, de la phase (t') ainsi que les caractéristiques granulométriques et morphologiques les mieux adaptées à la constitution d'un sol chargé le plus stable. Cette dernière étape est en effet primordiale pour garantir des revêtements homogènes, lisses et épais. Cet objectif est en définitive commun aux élaborateurs de revêtements céramiques par voie liquide. A titre d'exemple, pour W. Lan [95] il a été important d'étudier la fissuration des dépôts due au séchage de la suspension d'agglomérats de particules YSZ sur le substrat recouvert. D'autres travaux portent sur un procédé qui vise à accroître la tenue du revêtement en élaborant des suspensions composées de particules micrométriques (appelées briques) (10-60 μm) et d'une suspension de nanoparticules de zircone yttrée [96]. Après traitement thermique du revêtement, les particules, connectées entre elles grâce au frittage de la suspension qui joue le rôle de ciment, favorisent l'obtention de revêtements épais (100 μm). Ces mêmes auteurs montrent que par l'association d'une étape d'infiltration sous pression des revêtements, dans leur porosité, il est possible d'atteindre des épaisseurs de revêtements de 420 μm [97]. Cette approche « brique – ciment » n'est pas sans rappeler celle qui va être mise en œuvre par la voie sol-gel pour

favoriser la consolidation thermique du dépôt final, à savoir l'association de particules de zircon dans un sol actif de même nature qui a pour avantage de créer des ponts de frittage entre les particules lors du traitement thermique.

Le second axe de travail concerne l'élaboration de revêtements céramiques isolants multicouche, qui nécessite l'utilisation de nouveaux dopants tels que des oxydes appartenant à la famille des lanthanides (Figure I-18). Nous envisageons en effet dans ce type de système multicouche, une couche YSZ (phase t') de coefficient de dilatation thermique proche de celui du substrat, située à la surface de la sous-couche de liaison (NiAlPt ou NiCrAlY) et facilitant l'accommodation des contraintes, avec en surface une couche de conductivité thermique la plus faible possible et jouant le rôle de bouclier thermique en abaissant le transfert thermique vers le superalliage. Pour ce faire, les oxydes retenus sont les oxydes de lanthane, de samarium et d'erbium que la littérature présente comme de bons candidats pour abaisser la conductivité thermique de la zircon. Le lanthane et le samarium ont été choisis car ils possèdent un rayon ionique supérieur à celui de l'yttrium. Plus particulièrement, le lanthane est un candidat de choix pour disposer de la phase pyrochlore $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ isolante. Pour ce qui est de l'erbium, le rayon ionique légèrement inférieur à celui de l'yttrium est largement compensé par une masse molaire deux fois plus élevée qui doit également contribuer à une augmentation des propriétés d'isolation thermique. Il faut préciser cependant que ces zircons dopées avec des terres rares peuvent présenter, pour des températures et des teneurs en dopants données, une structure pyrochlore cubique de type $\text{M}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (M=terre rare) qui n'est pas la structure exigée par le cahier des charges de notre étude (au moins à l'interface avec le substrat). Comme cette zircon dopée est destinée à être mise en forme en surface du système bi-couche de barrière thermique envisagé, la phase métastable quadratique ne semble pas indispensable à ce niveau. En plus de cela, comme ces oxydes à structure pyrochlore $\text{M}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ sont la caractéristique de bons isolants, il paraît tout à fait intéressant de les étudier pour des applications de type barrière thermique.

L'élaboration de tels systèmes céramiques demande l'élaboration préalable des poudres de zircon dopées avec des terres rares. Le but est de pouvoir étudier par la suite leurs propriétés cristallographiques, structurales et morphologiques en fonction de la nature et de la teneur en dopant afin de sélectionner celles qui seront utilisées pour la mise en forme des barrières thermiques. Des mesures de diffusivité thermique seront également effectuées sur les matériaux sélectionnés pour s'assurer des propriétés d'isolation intéressantes qu'ils doivent posséder pour jouer le rôle de bouclier thermique. De même, des mesures de coefficients de dilatation thermique seront nécessaires pour connaître le comportement thermomécanique de ces matériaux comparé au superalliage à base de nickel.

Enfin, il est également envisagé d'étudier deux propriétés d'usage pour certaines barrières thermiques sol-gel, qui sont l'oxydation cyclique et l'exposition aux CMAS afin de comprendre dans leur globalité les mécanismes de dégradation qui peuvent avoir lieu lors de ces endommagements.

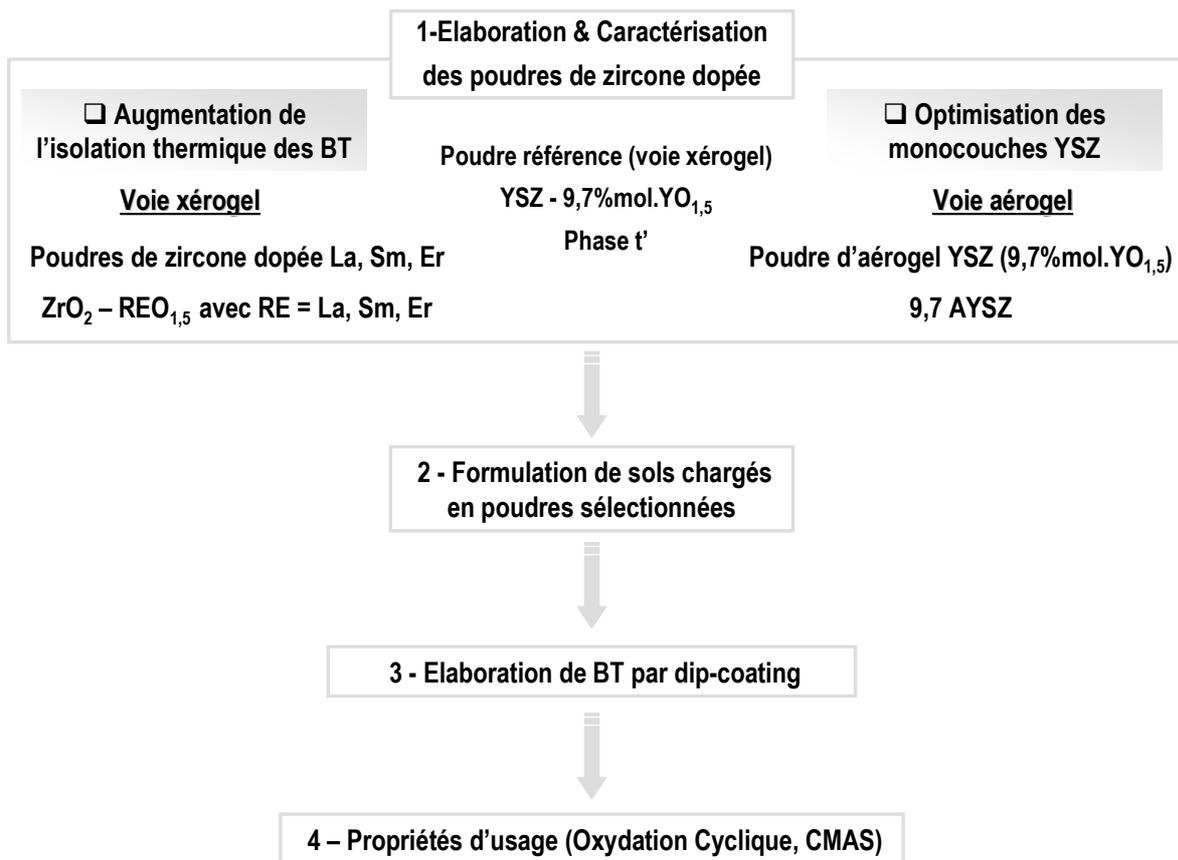


Figure I-17 : Présentation schématique de la démarche expérimentale envisagée dans le cadre de la thèse.

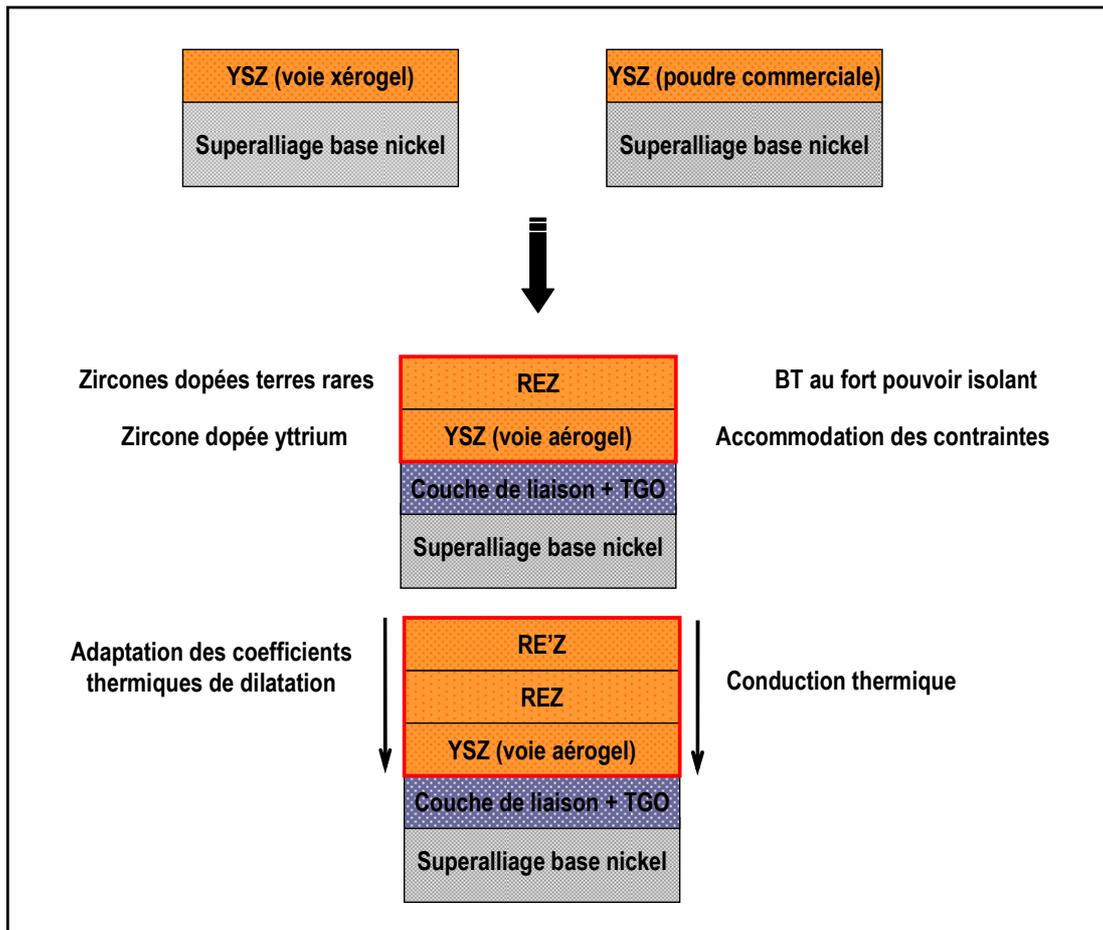


Figure I-18 : Représentation schématique des voies envisagées pour l'élaboration de nouvelles barrières thermiques.

Références bibliographiques

- [1] J.L. Smialek, Effect of sulfur removal on Al₂O₃ scale adhesion, *Metallurgical Transactions*, A22 (1991) 739–752.
- [2] T. Strangman, J. Neumann, A.Liu, NASA CR-179648, 1987.
- [3] V.K. Tolpygo, K.S. Murphy, D.R. Clarke, Effect of Hf, Y and C in the underlying superalloy on the rumpling of diffusion aluminide coatings, *Acta Materialia*, 56 (2008) 489–499.
- [4] R. Mévrel, J.C. Laizet, A. Azzopardi, B. Leclercq, M. Poulain, O. Lavigne, D. Demange, Thermal diffusivity and conductivity of Zr_{1-x}Y_xO_{2-x/2} (x = 0,084 and 0,179) single crystals, *Journal of European Ceramic Society*, 24 (2004) 3081–3089.
- [5] L. Lelait, Etude microstructurale fine de revêtements céramiques de type barrière thermique, Thèse de l'Université de Paris-Sud, 1991.
- [6] H.G. Scott, Phase relationships in the zirconia-ytria system, *Journal of Materials Science*, 10 (1975) 1527-1535.
- [7] X.Q. Cao, R. Vassen, D. Stoeber, Ceramic materials for thermal barrier coatings, *Journal of European Ceramic Society*, 24 (2004) 1-10.
- [8] X. Jiang, C. Liu, F. Lin, Overview on the development of nanostructured thermal barrier coatings, *Journal of Material Sciences Technology*, 23 (2007) 449-456.
- [9] D. Zhu, R.A. Miller, B.A. Nagaraj, R.W. Bruce, Thermal conductivity of EB-PVD thermal barrier coatings evaluated by a steady-state laser heat flux technique, *Surface and Coatings Technology*, 138 (2001) 1–8.
- [10] P. Scardi, M. Leoni, F. Cernuschi, A. Figari, Microstructure and heat transfer phenomena in ceramic thermal barrier coatings, *Journal of American Ceramic Society*, 84(4) 2001, 827–835.
- [11] A.G. Evans, D.R. Clarke, C.G. Levi, The influence of oxides on the performance of advanced gas turbines, *Journal of the European Ceramic Society*, 28 (2008) 1405–1419.
- [12] J.R. Nicholls, R.G. Wellman, NATO-OTAN, 2003.
- [13] L. Xie, D. Chen, E. H. Jordan, A. Ozturk, F. Wu, X. Ma, B. Cetegen, M. Gell, Formation of vertical cracks in solution-precursor plasma-sprayed thermal barrier coatings, *Surface and Coatings Technology*, 201 (2006) 1058-1064.
- [14] A. Aygun, A. L. Vasiliev, N. P. Padture, X. Ma, Novel thermal barrier coatings that are resistant to high-temperature attack by glassy deposits, *Acta Materialia*, 55 (2007) 6734-6745.

- [15] M. Gell, L. Xie, X. Ma, E. H. Jordan, N. P. Padture, Highly durable thermal barrier coatings made by the solution precursor plasma process, *Surface and Coatings Technology*, 177-178 (2004) 97-102.
- [16] A. Jadhav, N. P. Padture, F. Wu, E. H. Jordan, M. Gell, thick ceramic thermal barrier coatings with high durability deposited using solution-precursor plasma spray, *Materials Science and Engineering A*, 405 (2005) 313-320.
- [17] X. Ma, F. Wu, J. Roth, M. Gell, E. H. Jordan, Low thermal conductivity thermal barrier coating deposited by the solution plasma process, *Surface and Coatings Technology*, 201 (2006) 4447- 4452.
- [18] A. D. Jadhav, N. P. Padture, Mechanical properties of solution-precursor plasma-sprayed thermal barrier coatings, *Surface and Coatings Technology*, 202 (2008) 4976-4979.
- [19] M. Gell, L. Xie, E. H. Jordan, N. P. Padture, Mechanisms of spallation of solution precursor plasma spray thermal barrier coatings, *Surface and Coatings Technology*, 188-189 (2004) 101-106.
- [20] J.R. Vargas Garcia, T. Goto, Thermal barrier coating produced by Chemical Vapor Deposition, *Society of Technology and Advanced Materials*, 4 (2003) 397- 402.
- [21] T. Goto, Thermal barrier coatings deposited by laser CVD, *Surface and Coatings Technology*, 198 (2005) 367-371.
- [22] S.V. Samoilenov, M.A. Stefan, G. Wahl, MOCVD of thick YSZ coatings using acetylacetonates, *Surface and Coatings Technology*, 192 (2005) 117-123.
- [23] E. Martinez, J. Esteve, G. Garcia, A. Figueras, J. Llibre, *Surface and Coatings Technology*, 100-101 (1998) 164-168.
- [24] S. Chevalier, M. Kilon, G. Borchardt, J.P. Larpin, MOCVD deposition of YSZ on stainless steels, *Applied Surface Science*, 205 (2003) 188-195.
- [25] V.G. Varanasi, T. M. Besmann, R. L. Hyde, E. A. Payzant, T. J. Anderson, MOCVD of YSZ coatings using β -diketonate precursors, *Journal of alloys and Compounds*, 470 (2009) 354-359.
- [26] R. Tu, T. Kimura, T. Goto, High speed deposition of yttria stabilized zirconia by MOCVD, *Surface and Coatings Technology*, 187 (2004) 238-244.
- [27] S. T. Aruna, K. S. Rajam, A study on the electrophoretic deposition of 8YSZ coating using mixture of acetone and ethanol solvents, *Materials Chemistry and Physics*, 11 (2008) 131-136.
- [28] D. Monceau, D. Oquab, C. Estournes, M. Boidot, S. Selezneff, Y. Thebault, Y. Cadoret, Pt-modified Ni aluminides, MCrAlY-base multilayer coatings and TBC systems fabricated by Spark Plasma Sintering for the protection of Ni-base superalloys, *Surface and Coatings Technology*, 204 (2009) 771-778.
- [29] F. Cernuschi, L. Lorenzoni, S. Ahmaniemi, P. Vuoristo, T. Mäntylä, Studies of the sintering kinetics of thick thermal barrier coatings by thermal diffusivity measurements, *Journal of the European Ceramic Society*, 25 (2005) 393-400.

- [30] J. Ilavsky, G. G. Long, A.J. Allen, C.C. Berndt, Evolution of the void structure in plasma-sprayed YSZ deposits during heating, *Materials Science and Engineering*, A272 (1999) 215–221.
- [31] R. Dutton, R. Wheeler, K.S. Ravichandran, K. An, Effect of heat treatment on the thermal conductivity of plasma-sprayed thermal barrier coatings, *Journal of Thermal Spray Technology*, 9 (2000) 204.
- [32] Zhu, D. and Miller, R. A., Thermal conductivity and elastic modulus evolution of thermal barrier coatings under high heat flux conditions, *Journal of Thermal Spray Technology*, 9 (2000) 175.
- [33] C. Mennicke, D.R. Mumm, D.R. Clarke, Transient phase evolution during oxidation of a two-phase NiCoCrAlY bond coat, *Zeitschrift für Metallkunde*, 90 (1999), 1079–1084.
- [34] C.G. Levi, E. Sommer, S.G. Terry, A. Catanoiu, M. Rühle, Alumina grown during deposition of thermal barrier coatings on NiCrAlY, *Journal of American Ceramic Society*, 86 (2002) 676–685.
- [35] K.S. Murphy, K.L. More, M.J. Lance, As-deposited mixed zone in thermally grown oxide beneath a thermal barrier coating, *Surface and Coatings Technology*, 146–147 (2001) 152–161.
- [36] V.K. Tolpygo, D.R. Clarke, Surface rumpling of a (Ni,Pt)Al bond coat induced by cyclic oxidation, *Acta Materiala*, 48 (2000) 3283-3293.
- [37] R.G. Wellman, J.R. Nicholls, Erosion, corrosion and erosion–corrosion of EB PVD thermal barrier coatings, *Tribology International*, 41 (2008) 657–662.
- [38] V. K. Tolpygo, D.R. Clarke, On the rumpling mechanism in nickel-aluminide coatings Part I: an experimental assessment, *Acta Materiala*, 52 (2004) 5115-5127.
- [39] V. K. Tolpygo, D.R. Clarke, On the rumpling mechanism in nickel-aluminide coatings Part II: characterization of surface undulations and bond coat swelling, *Acta Materiala*, 52 (2004) 5129-5141.
- [40] T. Strangman, D. Raybould, A. Jameel, W. Baker, Damage mechanism, life prediction, and development of EB-PVD thermal barrier coatings for turbine airfoils, *Surface and Coatings Technology*, 202 (2007) 658-664.
- [41] R.G. Wellman, M.J. Deakin, J.R. Nicholls The effect of TBC morphology and aging on the erosion rate of EB-PVD TBCs, *Tribology International*, 38 (2005) 798–804.
- [42] P.G. Klemens, M. Gell, Thermal conductivity of thermal barrier coatings, *Materials Science and Engineering*, A245 (1998) 143–149.
- [43] K. W. Schlichting, N. P. Padture, P.G. Klemens, Thermal conductivity of dense and porous yttria-stabilized zirconia, *Journal of Material Science*, 36 (2001) 3003-3010.
- [44] G. Suresh, G. Seenivasan, M. V. Krishnaiah, P. Srirama Murthi, Investigation of the thermal conductivity of selected compounds of lanthanum, samarium and europium, *Journal of Alloys and Compounds*, 269 (1998) 9-12.

- [45] B. Leclercq, Etude de la conductivité thermique de matériaux à base de zircon, relation avec la composition et la microstructure dans des systèmes binaires et ternaires, Thèse de l'Université de Limoges, 2002.
- [46] D.R. Clarke, S.R. Phillpot, Thermal Barrier Coating Materials, *Materialstoday*, 8 (2005) 22-29.
- [47] B. Liu, J.Y. Wang, Y.C. Zhou, T. Liao, F.Z. Li, Theoretical elastic stiffness, structure stability and thermal conductivity of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ pyrochlore, *Acta Materiala*, 55 (2007), 2949-2957.
- [48] M. A. Subramanian, G. Aravamundan, G. V. S. Rao, *Solid State Chemistry*, 15 (1983) 55.
- [49] H. Zhou, D. Yi, Z. Yu, L. Xiao, Preparation and thermophysical properties of CeO_2 doped $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ceramic for thermal barrier coatings, *Journal of Alloys and Compounds*, 438 (2007) 217-221.
- [50] H.M. Ondik, H.F. McMurie, Phase diagrams for zirconium and zirconia systems, *The American Ceramic Society* (1998) 525.
- [51] H. Yokokawa et al., *Science Technology Zirconia V*, 59-568, (1993).
- [52] A. Zhang, M. Lü, Z. Yang, G. Zhou, Y. Zhou, Systematic research on $\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (RE = La, Nd, Eu and Y) nanocrystals: Preparation, structure and photoluminescence characterization, *Solid state Sciences*, 10 (2008) 74-81.
- [53] E.R. Andrievskaya, L.M. Lopato, Influence of composition on the $T \rightarrow M$ transformation in the system $\text{ZrO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$ (Ln= La, Nd, Sm, Eu), *Journal of Materials Science*, 30 (1995) 2591-2596.
- [54] K.A. Khor, J. Yang, Plasma sapyring samaria-stabilized zirconium powders and coatings, *Materials Letters*, 31 (1997) 165-171.
- [55] W. Cordova-Martinez, E. De la Rosa-Cruz, L.A. Diaz-Torres, P. Salas, A. Montoya, M. Avendano, R.A. Rodriguez, O. Barbosa-Garcia, Nanocrystalline tetragonal zirconium oxide stabilization at low temperature by using rare earth ions: Sm^{3+} and Tb^{3+} , *Optical Materials*, 13 (2002) 263-271.
- [56] K.A. Khor, J. Yang, Lattice parameters, tetragonality (c/a) and transformability of tetragonal zirconia phase in plasma-sprayed $\text{ZrO}_2\text{-Er}_2\text{O}_3$ coatings, *Materials Letters*, 31 (1997) 23-27.
- [57] G. Suresh, G. Seenivasan, M.V. Krishnaiah, and P.S. Murti, Investigation of the thermal conductivity of selected compounds of lanthanum, samarium and europium, *Journal of Alloys and Compounds*, 269 (1998) 9-12.
- [58] H. Lehmann, D. Pitzer, G. Pracht, R. Vassen, D. Stöver, thermal conductivity and thermal expansion coefficients of the lanthanum rare-earth-element zirconate system, *Journal of American Ceramic Society*, 86 (2003) 1338-1344..
- [59] P. Bansal, D. Zhu, effects of doping on thermal conductivity of pyrochlore oxides for advanced thermal coatings, *Materials Sciences and Engineering*, A 459 (2007) 192-195.

- [60] J. Wu, X. Wei, N. P. Padture, P. G. Klemens, M. Gell, E. Garcia, P. Miranzo, M. I. Osendi, Low thermal conductivity rare earth zirconates for potential thermal barrier coating application, *Journal of American Ceramic Society*, 85 (2002) 3031-3035.
- [61] Q. Xu, W. Pan, J. Wang, C. Wan, L. Qi, H. Miao, rare-earth zirconate ceramics with fluorite structure for thermal barrier coatings, *Journal of American Ceramic Society*, 89 (2006) 340-342.
- [62] R. Vassen, X. Cao, F. Tietz, D. Basu, D. Stöver, Zirconates as new materials for thermal barrier coatings, *Journal of American Ceramic Society*, 83 (2000) 2023-2028.
- [63] M. Maloney, US Patents 6 177 200 and 6 231 991 (2001).
- [64] X.Q.Cao , R. Vassen, F. Tietz, D. Stoever, New double-ceramic-layer thermal barrier coatings based on zirconia–rare earth composite oxides, *Journal of the European Ceramic Society*, 26 (2006), 247-251.
- [65] H. Zhou, D. Yi, effect of rare earth doping on thermal-physical properties of lanthanum zirconate ceramic for thermal barrier coatings, *Journal of Rare Earths*, 26 (2008) 770-774.
- [66] S.S. Kistler, Coherent expanded aerogels, *Journal of Physical Chemistry*, 36 (1932) 52.
- [67] M. Perrut, Extraction par fluide supercritique, *Techniques de l'ingénieur*, J 2 270 (1999).
- [68] J. Phalippou, L. Kocon, Aérögels-Aspects fondamentaux, *Techniques de l'ingénieur*, AF3609 (2004).
- [69] A. C. Pierre, G .M. Pajonk, Chemistry of aerogel and their applications, *Chemical Revues*, 102 (2002) 4243-4265.
- [70] A. C. Pierre, Porous sol-gel ceramics, *Ceramics International*, 23 (1997) 229-238.
- [71] Q. Sun, Y. Zhang, J. Deng, S. Chen, D. Wu, A novel preparation process for thermally stable ultrafine tetragonal zirconia aerogel, *Applied Catalysis A*, 152 (1997) 165-171.
- [72] Y. Huang, B. Zhao, Y. Xie, Preparation of zirconia-based acid catalysts from zirconia aerogel of tetragonal phase, *Applied Catalysis A*, 172 (1998) 327-331.
- [73] Y. Cao, J. C. Hu, Z. S. Hong, J. F. Deng, K. N. Fan, Characterization of high-surface-area zirconia aerogel synthesis from combined alcohothermal and supercritical fluid drying techniques, *Catalysis Today*, 8 (2002) 107-112.
- [74] Z. G. Wu, Y. X. Zhao, L. P. Xu, D. S. Liu, Preparation of zirconia aerogel by heating of alcohol-aqueous salt solution, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 330 (2003) 274-277.
- [75] Z. G. Wu, Y. X. Zhao, D. S. Liu, The synthesis and characterization of mesoporous silica-zirconia aerogels, *Microporous ans Mesoporous Materials*, 68 (2004) 127-132.

- [76] A. Lecomte, F. Blanchard, A. Dager, M.C. Silva, R. Guinebretière, Synthesis and sintering of zirconium oxide aerogel, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 225 (1998) 120-124.
- [77] J. Mrowiec-Bialon, L. Pajak, A. B. Jarzebski, A. I. Lachowski, J. J. Malinowski, Preparation effects on zirconia aerogel morphology, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 225 (1998) 115-119.
- [78] P. Lenormand, Etude de l'évolution microstructurale de précurseurs d'oxyde de zirconium à l'état de gel, xérogel, couche mince et aérogel par diffusion RX, Thèse de l'Université de Limoges.
- [79] D. A. Ward, E. I. Ko, Synthesis and structural transformation of zirconia aerogels, *Chemistry of Materials*, 5 (1993) 956-969.
- [80] D. J. Suh, T. J. Park, Synthesis of high surface area zirconia aerogels with a well-developed mesoporous texture using CO₂ supercritical drying, *Chemistry of Materials*, 14 (2002) 1452-1454.
- [81] C. N. Chervin, B. J. Clapsaddle, H. W. chiu, A. E. Gash, J. H. Satcher, S. M. Kauzlarich, Aerogel synthesis of yttria-stabilized zirconia by a non-alkoxyde sol-gel route, *Chemistry of Materials*, 17 (2005) 3345-3351.
- [82] R. Sui, A. S. Rizkalla, P. A. Charpentier, Direct synthesis of zirconia aerogel nanoarchitecture in supercritical CO₂, *Langmuir*, 22 (2006) 4390-4396.
- [83] Q. Chang, J. Zhou, Y. Wang, G. Meng, Formation mechanism of zirconia nano-particles containing pores prepared via sol-gel hydrothermal method, *Advanced Powder Technology*, XX (2009).
- [84] R. M. Feng, X. J. Yang, W. J. Ji, C. T. Au, Hydrothermal synthesis of stable mesoporous ZrO₂-Y₂O₃ and CeO₂-ZrO₂-Y₂O₃ from simple inorganic salts and CTAB template in aqueous medium, *Materials Chemistry and Physics*, 107 (2008) 132-136.
- [85] A. F. Bedilo, K. J. Klabunde, synthesis of high surface area zirconia aerogels using temperature supercritical drying, *Nanostructured Materials*, 8 (1997) 119-135.
- [86] Z. Zhao, D. chen, X. Jiao, Zirconia aerogels with high surface area derived from sols prepared by electrolyzing zirconium oxychloride solution: comparison of aerogels prepared by freeze-drying and supercritical CO₂(l) extraction, *Journal of Physics and Chemistry*, 111 (2007) 18738-18743.
- [87] C. Brinker, G. Scherer, Sol-Gel science: The physics and chemistry of Sol-Gel processing, Academic Press, 1990.
- [88] J. Livage, P. Barboux, M. Navabi, P. Judeinstein, *Solid State Ionics*, 135 (1989) 131.
- [89] Cahier Technologique sol-gel, Société CERTECH (CEntre de Ressources TEchnologiques en Chimie, www.Certech.be
- [90] C.J. Brinker, A.J. Hurd, K.J. Ward Machenzie, Fundamentals of Sol-Gel thin films formation, 1988, USA.

- [91] R. P. Spiers, C.V. Subbaraman, W. L. Wilkinson, Free coating of a Newtonian liquid onto a vertical surface, *Chemical Engineering Sciences*, 29- 389 (1974).
- [92] C. Viazzi, Elaboration par le procédé sol-gel de revêtements de zircone yttrée sur substrats métalliques pour l'application barrière thermique, Thèse de l'Université de Toulouse III, 2007.
- [93] C. Viazzi, J.P. Bonino, F. Ansart, A. Barnabé, Structural study of metastable tetragonal YSZ powders produced via a sol-gel route, *Journal of Alloys and Compounds*, 452 (2008) 377–383.
- [94] C. Viazzi, A. Deboni, J. Zoppas Ferreira, J-P. Bonino, F. Ansart, Synthesis of Ytria Stabilized Zirconia by sol-gel route: Influence of experimental parameters and large scale production, *Solid State Sciences*, 8 (2006) 1023–1028.
- [95] W. Lan, X. Wang, P. Xiao, Agglomeration on drying of yttria-stabilised-zirconium slurry on a metal substrate, *Journal of the European Ceramic Society*, 26 (2006) 3599–3606.
- [96] X. Wang, W.H. Lan, P. Xiao, Fabrication of yttria stabilized zirconia coatings by a novel slurry method, *Thin Solid Films*, 494 (2006) 263 – 267.
- [97] W. Lan, P. Xiao, Fabrication of yttria-stabilized-zirconia thick coatings via slurry process with pressure infiltration, *Journal of the European Ceramic Society*, 29 (2009) 391–401.

Chapitre 2

Partie Expérimentale

I. Elaboration

I.1. Poudres de zircon

I.1.1. Elaboration des poudres céramiques par voie sol-gel

I.1.1.1. Synthèse des poudres de zircon dopée Y, La, Sm, Er

Pour la synthèse des sols précurseurs de zircon, l'alcoxyde métallique choisi est le propoxyde de zirconium (IV) de formule $Zr(OC_3H_7)_4$, en solution dans du 1-propanol (Aldrich, cat n°333972, 70% mass.). L'acétylacétone (AcAc) (Aldrich, cat n° P775-4, pureté $\geq 99\%$) est l'agent complexant utilisé pour éviter des réactions d'hydrolyse trop rapides lors de la synthèse.

Différents nitrates métalliques ont été utilisés afin d'introduire les éléments dopants qui sont, rappelons-le l'yttrium, le lanthane, le samarium et l'erbium :

- Sel de nitrate d'yttrium hexahydraté, $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (Aldrich, cat n° 237957, pureté $\geq 99,9\%$)
- Sel de nitrate de lanthane hexahydraté, $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (Aldrich, cat n° 331937, pureté $\geq 99,9\%$)
- Sel de nitrate de samarium, $Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (Aldrich, cat n° 298123, pureté $\geq 99,9\%$)
- Sel de nitrate d'erbium, $Er(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (Aldrich, cat n° 298166, pureté $\geq 99,9\%$)

Toutes les synthèses ont été effectuées dans un système Eau (ultra pure)/1-Propanol (Acros, cat n°14948-0025 / 99%) et les proportions des précurseurs métalliques ont été calculées au préalable afin d'obtenir la bonne stœchiométrie dans l'oxyde final. Par rapport à des travaux antérieurs [1], le taux d'hydrolyse ($[H_2O]/[précurseurs]$) et le taux de complexation ($[AcAc]/[précurseurs]$) ont été fixés respectivement à 8,7 et 0,7 et la concentration en propoxyde de zirconium dans le solvant à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$.

Le schéma présenté sur la Figure II-1 illustre les différentes étapes menant du sol précurseur de zircon à l'oxyde final. Après séchage soit par simple évaporation du solvant (voie xérogel) soit dans les conditions supercritiques du propanol (voie aérogel), le gel sec (xérogel ou aérogel) est calciné sous air.

La nomenclature des différentes poudres élaborées par voie sol-gel pour la mise en œuvre des barrières thermiques de compositions variées, associée à leur traitement thermique est donnée dans le Tableau II-1.

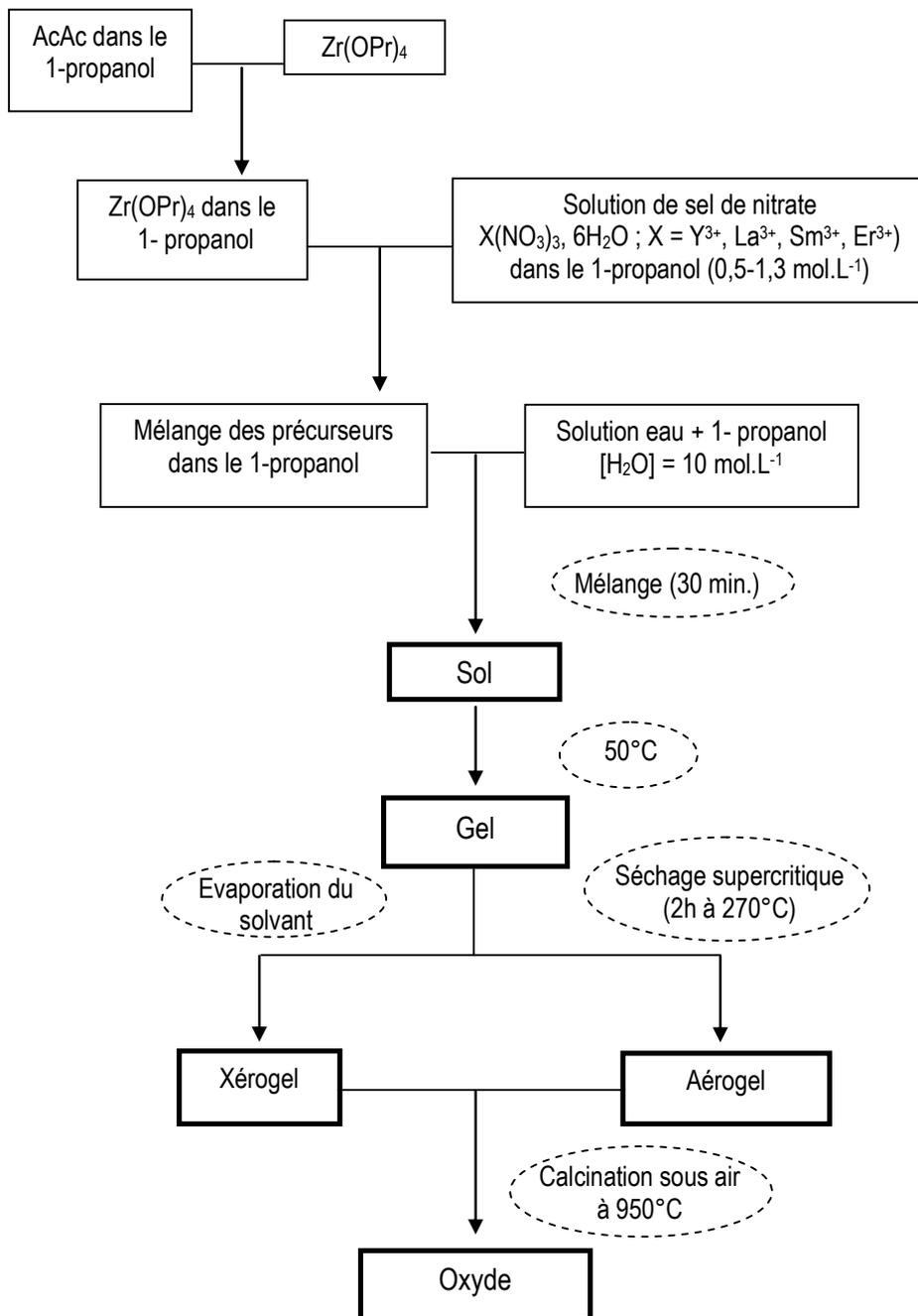


Figure II-1 : Procédé d'élaboration des poudres de zircone dopée Y, La, Sm, Er par voie alkoxyde.

	Nom	Traitement thermique
<u>Poudre issue de la Voie Xérogel</u>		
Zircone dopée 9,7%mol. YO _{1,5}	X-YSZ	950°C-2h sous air (100°C/h)
Zircone dopée lanthane Teneur en dopant : [9,7 et 40 %mol] LaO _{1,5}	[9,7-40] LZ	
Zircone dopée samarium Teneur en dopant : [9,7 et 40 %mol] SmO _{1,5}	[9,7-40] SZ	950°C-3h sous air (100°C/h)
Zircone dopée erbium Teneur en dopant : [9,7 et 40 %mol] ErO _{1,5}	[9,7-40] EZ	
<u>Poudre issue de la Voie Aérogel :</u>		
Zircone dopée 9,7%mol. YO _{1,5}	A500	500°C-2h sous air (100°C/h)
	A700	700°C-2h sous air (100°C/h)
	A950	950°C-2h sous air (100°C/h)

Tableau II-1 : Nomenclature des poudres de zircone élaborées par la voie sol-gel.

1.1.1.2. Appareillage pour la synthèse d'aérogel de zircone

La synthèse de poudres d'aérogel de zircone yttrée à partir d'un sol précurseur de zircone a nécessité l'utilisation de deux autoclaves. Le premier, de type PAAR 4774 (Figure II-2) a une capacité de 160 mL, une température et une pression maximale de fonctionnement respectivement égales à 350°C et 200 bar. Le second de type PAAR 4621 (Figure II-3), d'une capacité de 1L, a permis d'obtenir des quantités de poudre de zircone plus importantes pour l'élaboration de sols chargés. Sa température et pression de fonctionnement sont limitées à 350°C et 130 bar.

Les deux autoclaves dont nous nous sommes équipés sont en acier inoxydable 316. Leur étanchéité est assurée par un joint plat en téflon, ils possèdent un système de fermeture composé de deux demi-coquilles, d'un anneau et de vis de compression.

Chaque autoclave est équipé d'un système de chauffage (collier chauffant) ainsi que d'un manomètre permettant de suivre l'évolution de la pression en fonction de la température réglée à l'aide d'un programmeur propre à chaque enceinte. Un dispositif de sécurité constitué par un disque de rupture est présent sur les deux systèmes.

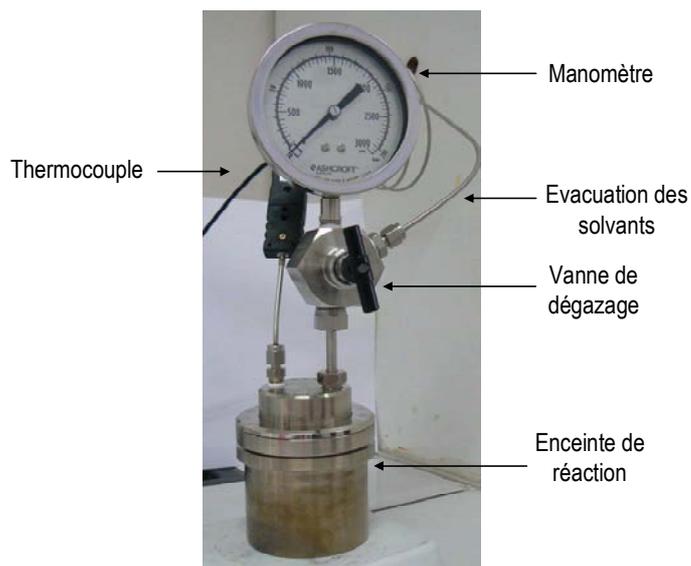


Figure II-2 : Photographie de l'enceinte 4774 d'une contenance de 160 mL.



Figure II-3 : Dispositif utilisé avec l'autoclave de type 4621 de 1 litre.

Protocole de séchage dans les conditions supercritiques du 1-propanol

Le principe de séchage reste identique quelle que soit l'enceinte de réaction utilisée. Une fois que le sol précurseur de zircone yttrée est synthétisé, il est introduit dans l'enceinte de réaction puis placé à l'étuve à 50°C. Une fois que le gel est obtenu, l'autoclave est fermé puis chauffé à 270°C et pressurisé afin de dépasser le point critique du propanol ($T_c = 263^\circ\text{C}$; $P_c = 51 \text{ bar}$) qui est piégé dans la porosité du gel. Un palier isotherme à 270°C pendant 1 heure est imposé pour atteindre un équilibre thermique. Cette stabilité en température et en pression est suivie d'une dépressurisation afin d'évacuer le fluide interstitiel. Cette dépressurisation isotherme, nécessaire afin d'éviter l'apparition d'une phase liquide par recondensation, demeure relativement lente (environ une heure) pour minimiser toute turbulence au sein de l'autoclave. Enfin, quand la pression atmosphérique est atteinte, le système est refroidi jusqu'à la température ambiante. Un aérogel de zircone est alors récupéré en sortie d'autoclave. Il se présente sous la forme d'un monolithe fragile, qui s'effrite très facilement. Sa couleur brune est due à la présence des composés organiques non totalement évacués de la structure du gel.

Les conditions expérimentales de séchage supercritique pour les deux autoclaves utilisés sont résumées dans le Tableau II-2.

Appareillage	Conditions de séchage supercritique	Etapes de séchage supercritique	Sol YSZ	Quantité de poudre
Autoclave PAAR 4774 (160mL)	$T_c = 270^\circ\text{C}$ $130 < P_c < 150 \text{ bar}$ Vitesse de chauffe : $2^\circ\text{C} / \text{min}$	1 h à T_c et P_c 1 h de dépressurisation à T_c Refroidissement jusqu'à T_{amb}	100 mL	6 g
Autoclave PAAR 4621 (1L)	$T_c = 270^\circ\text{C}$ $90 \text{ bar} < P_c < 100 \text{ bar}$ Vitesse de chauffe : $\sim 8^\circ\text{C} / \text{min}$	1 h à T_c et P_c 40 min de dépressurisation à T_c Refroidissement jusqu'à T_{amb}	600 mL	36 g

Tableau II-2 : Conditions opératoires pour le séchage des gels précurseurs de zircone yttrée dans les enceintes de réactions PAAR 4774 et PAAR 4621.

Plus particulièrement, l'utilisation de l'autoclave d'une contenance de 1L a permis de multiplier la quantité de poudre de zircone nécessaire à l'élaboration des sols chargés.

Afin de connaître le volume optimal de gel de zircone qu'il est possible de sécher dans cette enceinte, sans dépasser la pression critique d'utilisation fixée à 100 bar, plusieurs synthèses supercritiques ont été effectuées. Comme le montre le graphique de la Figure II-4, le domaine supercritique du propanol est bien atteint à 270°C pour le séchage de gels issus de la synthèse de 500 mL et 600 mL de sol (contenant respectivement 350mL et 420 mL de propanol), et cela sans dépasser la pression critique d'utilisation. Il a donc été établi pour la suite que la synthèse d'aérogel de zircone se ferait à partir de 600 mL de sol YSZ, permettant d'obtenir environ 36 g de

poudre d'oxyde après traitement thermique de l'aérogel à 950°C pendant 2h. Contrairement à l'enceinte de 160 mL, aucune vitesse de chauffe ne peut être fixée. Néanmoins, une vitesse moyenne de montée en température de 8°C/min a pu être estimée lors d'essais préliminaires.

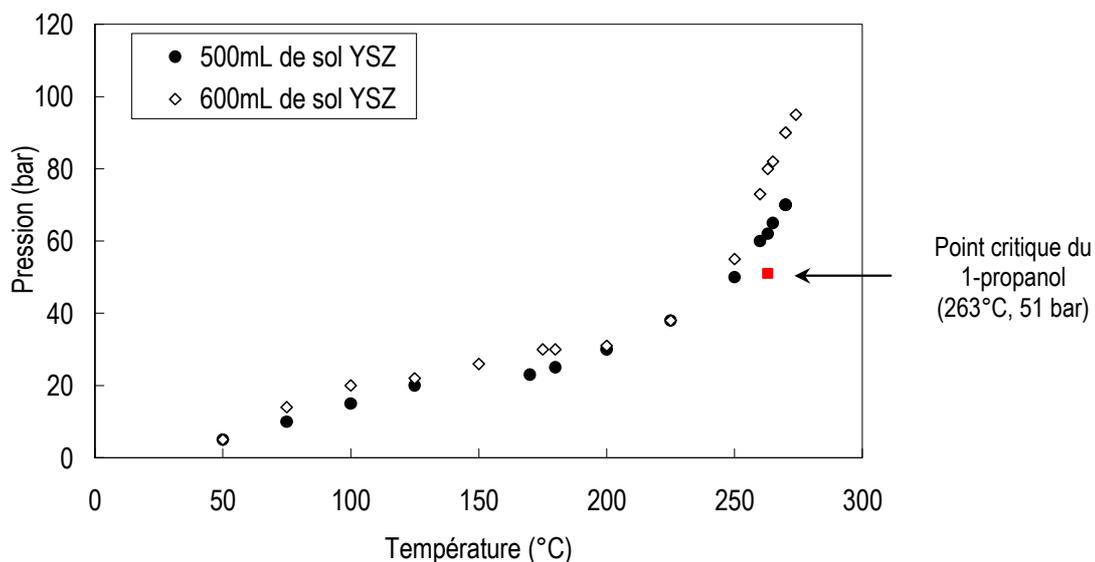


Figure II-4 : Evolution de la pression dans l'autoclave en fonction de la température mesurée pour deux quantités de gel introduites dans l'enceinte réactive de 1L.

I.1.2. Broyage mécanique

Un broyage mécanique a été réalisé afin de réduire la taille des particules de zircon obtenues par la voie alcoxyde qui rentrent dans la composition des sols chargés. L'objectif est de diminuer la taille des particules afin de faciliter leur mise en suspension mais également de favoriser une meilleure affinité entre la surface de la sous-couche et la couche céramique dans le système barrière thermique.

L'appareil utilisé pour effectuer ce broyage est un Vibro-Broyeur mécanique à billes Retsch de type MM2. Après leur calcination, les poudres de zircon sont introduites dans le broyeur cylindrique en agate comprenant deux billes de broyage (également en agate). Ce broyage s'effectue à sec, à une puissance de 30W, sans ajout de dispersant et la quantité de poudre à broyer est fixée à 6 g (équivalent à la quantité de poudre obtenue pour une synthèse de 100mL de sol).

I.2. Sols chargés

I.2.1. Formulation des sols chargés en poudre de zircone

L'élaboration des sols chargés nécessite au préalable la mise en suspension des poudres dans le 1-propanol avec un dispersant. Nous avons fait le choix d'utiliser le Beycostat C213, ester phosphorique composé à 50 % d'un monoester et à 50 % d'un diester, qui présente l'avantage de combiner des forces de répulsion électrostatique mais aussi des forces de répulsion stérique (Figure II-5). Le mélange dispersant- propanol est agité jusqu'à dissolution complète du C213 afin d'y incorporer la poudre de zircone. La suspension est alors agitée mécaniquement puis soumise aux ultrasons (paragraphe I.2.2.) afin d'éviter la réagglomération des particules, après quoi le sol précurseur de zircone est ajouté dans cette suspension pour former le sol chargé (Figure II-6). Afin de contrôler leur viscosité au cours de la mise en forme des dépôts par trempage-retrait, les sols chargés sont maintenus dans un bain thermostaté à 1°C.

Plusieurs sols chargés ont été élaborés au cours de ces travaux de thèse, à partir de poudres YSZ issues du séchage supercritique (voie aérogel), et de la poudre commerciale Tosoh, TZ-8Y. Les tableaux Tableau II-3Tableau II-4 récapitulent les proportions massiques utilisées.

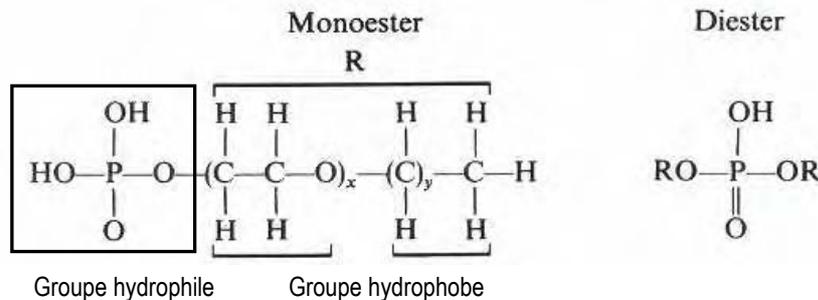


Figure II-5 : Structure chimique d'un ester phosphorique utilisé en tant que dispersant pour l'élaboration des suspensions de poudres: à gauche, le monoester ; à droite, le diester .

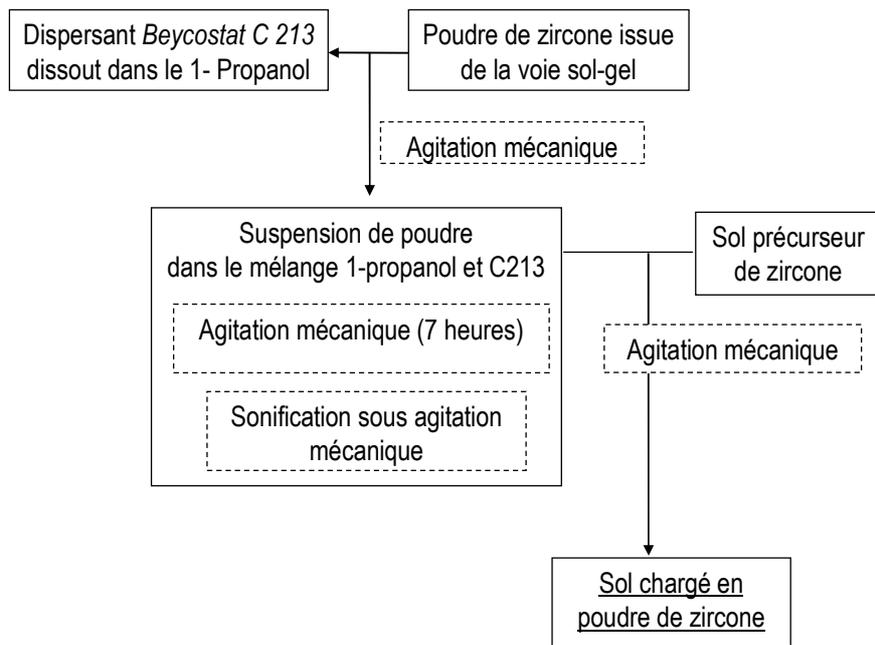


Figure II-6 : Protocole d'élaboration des sols chargés en poudres issues de la voie sol-gel.

% massiques	A950	A700	A500	T-A950*	T-A700*	Tosoh
POUDRE	59	50	44	40	40	40
LIQUIDE	41	50	56	60	60	60

Tableau II-3 : Proportions massiques de poudre et de liquide dans les sols chargés élaborés. * T-A950 et T-A700 correspondent à une composition équimassique en poudre Tosoh TZ-8Y avec les poudres A950 et A700.

% massiques	A950	A700	A500	T-A950	T-A700	Tosoh
Eau	-	-	-	2,4	2	2
C 213	3	2,5	2	-	-	-
1-Propanol	15	29	36	40,5	40,5	40,5
Poudre	59	49	44,5	40,5	40,5	40,5
Sol	23	19,5	17,5	16	16	16

%mass. poudre / %mass. sol = 28/72
 %mass. poudre / %mass. C213 = 95/5

Tableau II-4 : Proportions massiques des différents constituants des sols chargés.

I.2.2. Traitement par sonification

La mise en suspension des poudres de zircone pour l'élaboration des sols chargés a nécessité un dispositif de sonification spécifique Power Unit Nexus 198 de la société SINAPTEC, dont la gamme de puissance est comprise entre 50W et 300W. Cette étape permet en effet l'homogénéisation des suspensions des poudres de zircone en désagglomérant les particules par ultrasons, ce qui limite ainsi leur sédimentation dans le sol chargé lors de la mise en forme des revêtements par trempage-retrait. Dans ces travaux, la puissance de sonification a été fixée à 100W pendant 40 minutes. Afin d'éviter un échauffement trop important et une évaporation non contrôlée du solvant de la suspension, le récipient contenant celle-ci est placée dans un cristallisoir rempli d'eau à la température ambiante. La sonification est dans ce cas indirecte puisque la sonotrode est introduite dans l'eau du cristallisoir (Figure II-7).

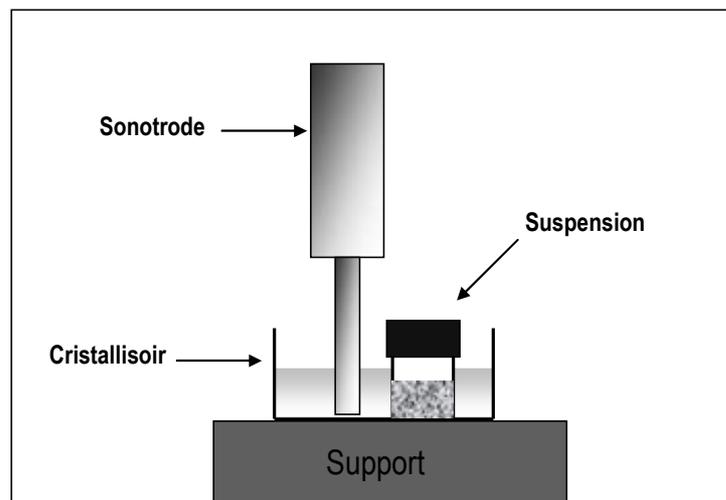


Figure II-7 : Utilisation de la sonotrode Power Unit Nexus 198.

I.3. Dépôts

I.3.1. Appareillage

Le trempage-retrait est le procédé de dépôt utilisé pour la mise en forme des barrières thermiques sol-gel. L'appareil utilisé est de la marque « NIMA » et se compose d'un bras se déplaçant verticalement, piloté informatiquement par le logiciel associé. Ce dispositif, présenté sur la Figure II-8 permet de travailler à des vitesses de retrait et d'immersion comprises entre 5,4 et 532 mm/min. Il est également possible d'imposer un temps d'immersion dans le sol (ou sol chargé) qui peut permettre de faciliter l'ancrage des dépôts sur les

substrats, ou bien encore de multiplier le nombre de trempage-retrait sur un même substrat afin d'élaborer des systèmes multi-couches. Afin de limiter l'évaporation incontrôlée des solvants et une gélification prématurée du sol lors du trempage-retrait, les dépôts sont réalisés dans une enceinte close et les échantillons une fois revêtus y sont maintenus pendant l'étape de séchage à température ambiante.

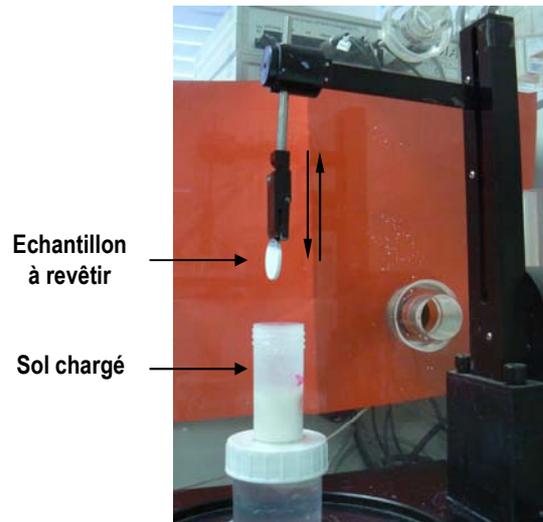


Figure II-8 : Dispositif utilisé pour recouvrir les échantillons par trempage-retrait.

I.3.2. Conditions de dépôt

I.3.2.1. Substrats

Dans notre étude, deux types de substrats ont été utilisés :

- Un substrat en **Hastelloy X** (HX), superalliage à base de nickel sur lequel est déposée une sous-couche anti corrosion/oxydation **NiCrAlY** par projection plasma sous air de la poudre commerciale AMDRY 962. Le superalliage fonctionne à une température moyenne de 950°C, et peut supporter des températures supérieures (allant jusqu'à 1150°C) pour des courtes durées. Ce type d'échantillon sous forme d'éprouvette rectangulaire de taille 25 mm x 50 mm a été fourni par la société Turboméca du Groupe SAFRAN. Notons également que ce type de substrat ainsi revêtu possède une rugosité moyenne arithmétique (Ra) comprise entre 10 et 15µm.

Composition chimique du superalliage Hastelloy X

%mass	C	Si	Mn	S	P	B	Co	Cr	Fe	Mo	Pb	W
Mini	0,05						0,5	20,5	17,0	8,0		0,2
Maxi	0,15	1,0	1,0	0,030	0,040	0,010	2,5	23,0	20,0	10,0	0,005	1,0
Base Ni												

Composition chimique de la poudre à l'origine de la sous-couche NiCrAlY

%mass	Cr	Al	Y
Mini	15,5	4,5	0,7
Maxi	21,5	7,5	1,3
Base Ni			

Composition chimique du revêtement NiCrAlY [2]

Dosage semi-quantitatif par EDS	Matrice	Oxydes filamenteux	Oxydes globulaires
Massique	Ni ₇₀ Cr ₂₂ Al ₈	Ni ₅ Cr ₄ Al ₆₀ Y ₃₁	Ni ₂₆ Cr ₅₁ Al ₂₃
Atomique	Ni ₁₉ Cr ₄₃ Al ₃₈	Ni ₃ Cr ₃ Al ₈₁ Y ₁₃	Ni ₁₉ Cr ₂₂ Al ₁₅

- Un substrat composé du **superalliage AM1** bas soufre et d'une sous-couche β -(Ni,Pt)Al élaborée par aluminisation en phase vapeur. Ces échantillons ont été fournis par la société Snecma du Groupe SAFRAN. La rugosité des échantillons, reçus sous forme de pions, est beaucoup moins importante que celle observée pour le système NiCrAlY/HX, puisque dans ce cas la valeur de Ra est proche de 0,6 μm .

Composition chimique du superalliage AM1

%mass	C	Si	Al	Ta	Mo	Co	Cr	Ti	Si	W
Mini	-	-	5,1	7,5	1,8	6,0	7,0	1,0	-	5,0
Maxi	0,01	0,005	5,2	8,5	2,2	7,0	8,0	1,4	0,005	6,0
Base Ni										

1.3.2.2. Préparation de surface des substrats métalliques

Avant d'effectuer les dépôts, les substrats NiCrAlY/HX sont seulement nettoyés aux ultrasons dans un milieu alcoolique puis séchés à l'air comprimé. En ce qui concerne la sous-couche (Ni,Pt)Al qui présente une faible rugosité de surface, une étape de sablage est prévue dans les procédés traditionnels afin de faciliter l'accroche du revêtement céramique. Cette étape de sablage est également prise en compte pour préparer la surface de la sous-couche (Ni,Pt)Al avant les dépôts par voie sol-gel. Les paramètres de sablage sont identiques à ceux utilisés par Snecma avec l'utilisation d'un Corindon 50/220 mesh sous une pression de 2,5 bars. Un temps de sablage de 10 secondes appliqué sur les deux faces et sur l'épaisseur des échantillons entraîne une rugosité proche de 0,8 μm . Après l'étape de sablage, les substrats sont nettoyés par le même procédé que les substrats NiCrAlY/HX.

1.3.2.3. Protocole de dépôts

La sous-couche est recouverte dans un premier temps d'une couche de sol non chargé afin de favoriser une bonne affinité chimique entre le substrat métallique et la couche céramique. Pour cette première couche, un temps d'immersion dans le sol de 10 secondes est imposé. Après un séchage à température ambiante, les dépôts de sol chargé sont réalisés avec deux vitesses de retrait : 25 $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$ et 17 $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$ respectivement pour les substrats (Ni,Pt)Al/AM1 et NiCrAlY/HX avec un temps d'immersion intermédiaire de 5 secondes. Le dépôt d'une nouvelle couche de sol chargé n'est réalisé que lorsque le solvant piégé dans la couche précédente apparaît « visuellement » évaporé par maintien à la température ambiante..

Après le dernier trempage-retrait, les revêtements sont calcinés afin d'obtenir la couche céramique recherchée. Le traitement thermique qui leur est appliqué se compose d'un palier de 1 h à 600°C puis d'un palier de 2 h à 950°C, avec une vitesse de montée et de refroidissement de 100°C/h.

I.4. Elaboration de pastilles de zircono par Spark Plasma Sintering (S.P.S)

I.4.1.Principe de la technique

L'étude des propriétés thermiques des poudres de zircono dopée yttrium et terres rares telles que la conductivité thermique et la dilatation thermique a nécessité l'élaboration de pastilles densifiées à partir des poudres synthétisées par la voie sol-gel. Pour cela, nous avons fait le choix d'utiliser le frittage par « Spark Plasma Sintering » avec une machine de frittage SPS (Dr Sinter 2080, SPS Syntex Inc., Japan) localisée au Module de Haute Technologie de l'Université Paul Sabatier de Toulouse (Plate forme nationale, CNRS).

Ce procédé permet dans des temps très brefs d'obtenir des matériaux fortement densifiés tout en maîtrisant la croissance des grains [3]. Cet appareil (Figure II-8) est composé d'une unité de traitement comprenant l'enceinte de réaction, de pompes à vide primaire et secondaire (avec une presse hydraulique), et enfin d'une unité de puissance servant à produire un courant pulsé. Une zone informatisée permet le pilotage de l'intégralité de ce système. Le principe de cette technique consiste à chauffer la poudre céramique grâce à un courant pulsé qui traverse l'échantillon soumis à une pression uniaxiale dans une matrice conductrice en graphite. Dans ce procédé S.P.S., ce courant pulsé (durée de 3 ms, 200/cm², tension d'une centaine de Volts) est appliqué du début jusqu'à la fin du cycle de frittage. La matrice comprenant la poudre de zircon à densifier est placée entre deux électrodes, elles mêmes en graphite. Sous vide, la tension appliquée entre ces deux électrodes va dépendre de la température de frittage, et, en fonction de la résistivité du graphite, l'intensité du courant généré est ajustée pour chauffer par effet Joule le système matrice - poudre. La pression uniaxiale exercée sur la matrice provient du déplacement de l'électrode inférieure. Dans le cas de notre étude, les pastilles élaborées ont une épaisseur de 2mm et un diamètre de 8mm ou de 15 mm.

Figure II-9 : Dispositif de frittage par Spark Plasma Sintering.



- ① Unité de traitement
- ② Pilotage informatique
- ③ Unité de puissance

I.4.2. Conditions de frittage

Les paramètres de frittage ont été optimisés afin d'obtenir des pastilles les plus denses possible. Cependant, une densification maximale à 950°C, qui est la température moyenne de fonctionnement des turbomachines n'a pu être obtenue. Pour ces raisons, un traitement à des températures supérieures s'est avéré indispensable, ce qui ne semble pas causer de problème au niveau structural puisque aucune transformation de phase ne s'opère à ces températures. Notons que les poudres de zircon ytriiée ont été densifiées à 1000°C alors que la densification des poudres de zircon dopée avec les terres rares a nécessité une température plus élevée (1200°C). Ces dernières ont subi les mêmes conditions de frittage afin de pouvoir comparer, à température de frittage et pression égales, leur diffusivité thermique et leur coefficient de dilatation thermique en

fonction de la nature et de la teneur en dopant. Toutefois, leur comportement en température étant différent, il a été difficile d'obtenir pour chacune d'entre elles une densification optimale. Les cycles de température et en pression appliqués sur les échantillons sont fournis par les schémas suivants.

- Poudres de zircon ytriée dopée 9,7%mol. YO_{1,5} calcinée à 950°C (voie xérogel et voie aérogel)



- Poudres de zircon dopées terres rares : 9,7 / 30 LZ-30 SZ-30 EZ



I.4.3. Densité des pastilles

La densité apparente des compacts est calculée à partir de la masse et du volume de l'échantillon. Des mesures de masse à l'air puis dans l'eau ont été réalisées à l'aide d'une balance électronique KERN ARJ 220-4M, pour en déduire leur densité d'après la formule : $d = m_{\text{air}} / (m_{\text{air}} - m_{\text{eau}})$.

La précision relative de la mesure est évaluée à 3%.

II. Analyses physico-chimiques

II.1. Analyses sur poudres

II.1.1. Granulométrie laser

La distribution granulométrique des poudres de zircone a été mesurée par granulométrie laser avec un appareil Coulter LS100Q, au Laboratoire des Mécanismes et Transferts en Géologie (LMTG-UMR 5563). Comme cette technique de mesure assimile les particules à des sphères, les tailles données sont les rayons ou les diamètres sphériques apparents équivalents de ces particules.

La granulométrie laser consiste à mesurer la dépendance angulaire de la lumière diffusée par les particules en suspension, dans le plan perpendiculaire à la direction de polarisation d'un faisceau incident (laser). La taille des particules est ainsi fonction de l'intensité du rayonnement diffracté par les particules et de l'angle de diffraction. La distribution de taille (en volume) de particules au sein de l'échantillon est déterminée par comparaison des données expérimentales avec des calculs d'intensité diffusée par des particules sphériques, dans le cadre de la théorie de Mie (particules inférieures à 100 μm) ou de l'approximation de Fraunhofer (pour les grandes tailles).

Le dispositif utilisé couvre une gamme allant de 0,4 μm à 1mm de diamètre apparent des particules. Le nombre élevé de détecteurs (126) permet une grande résolution de mesure et une restitution fine de la répartition en taille de l'échantillon analysé, avec une incertitude sur la mesure inférieure à 5%.

II.1.2. Mesures de surface spécifique

Les mesures de surface spécifique S_w de poudres de zircone sont basées sur la méthode de Brunauer, Emmett et Teller (méthode B.E.T.) qui consiste à déterminer, à 78K, le volume gazeux nécessaire pour recouvrir d'une monocouche de gaz la surface S de l'échantillon. L'appareil utilisé pour ce type de mesures est le Micromeritics Flow Sorb II 2300 et l'adsorbat utilisé est l'azote. La méthode utilisée dite « méthode un point » est basée sur la détermination d'un volume gazeux désorbé. Connaissant l'aire occupée par une molécule d'adsorbat (dans notre cas l'azote), l'aire de l'échantillon est calculée à partir du nombre de molécules adsorbées, lui-même déterminé à partir du volume de gaz adsorbé. La surface spécifique S_w , exprimée en $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ est donnée par la relation $S_w = S/m$ avec m masse de l'échantillon.

Cette méthode nécessite au préalable un étalonnage de l'appareillage. Avant toute mesure, les poudres doivent subir un dégazage à 250°C compris entre 45 minutes et 1 heure. La précision des mesures est de l'ordre de 10%.

La technique a été utilisée pour déterminer les surfaces spécifiques des poudres de zirconie issues de la voie xérogel. Dans le cas où les particules sont assimilables à des sphères (faible anisotropie de forme), il est possible d'estimer leur taille moyenne d_{BET} (nm) à partir de la relation :

$$d_{\text{BET}} = 6 / \rho S_w, \text{ avec } \rho \text{ la densité du matériau.}$$

II.1.3. Mesures de porosité et de distribution de taille des mésopores

Une étude indispensable pour caractériser des matériaux poreux est celle qui consiste à évaluer leur volume de porosité ainsi que leur distribution de taille des pores. Cette analyse a été menée sur les poudres de zirconie yttrée issues de la voie aérogel et calcinées respectivement à 500°C, 700°C et 950°C.

Pour cela, la méthode de Barrett, Joyner et Halenda (méthode BJH) est utilisée. Elle est basée sur le phénomène de condensation capillaire dans les mésopores, et consiste à analyser pas à pas l'isotherme d'adsorption-désorption de diazote à 77K, dont le palier de saturation est caractéristique d'un adsorbant mésoporeux [4].

Cette technique se base sur les hypothèses suivantes :

- la texture poreuse, supposée indéformable, est constituée de mésopores indépendants et de géométrie bien définie,
- l'adsorption multimoléculaire se produit sur les parois des mésopores de la même façon que sur une surface plane.
- la méthode BJH repose sur la loi de Kelvin, supposée applicable dans les mésopores : elle relie la pression p à laquelle se condense un gaz dans un tube capillaire et le rayon de courbure r_k du ménisque liquide formé. Pour le diazote adsorbé à 77K, la loi de Kelvin s'écrit : $r_k / \text{nm} = -0,415 / \lg (p/p^0)$
- la condensation capillaire se produit dans les mésopores dont les parois sont déjà recouvertes d'une couche multi-moléculaire dont l'épaisseur t dépend de la pression d'équilibre selon une loi définie empiriquement (loi de Harkins et Jura)
- dans le cas d'un pore cylindrique, le rayon r_p est relié au rayon de Kelvin r_k par la relation : $r_p = r_k + t$

Chaque mesure a été effectuée à l'aide d'un appareil Micromeritics TriStar II 3020 et a nécessité au préalable le dégazage des poudres pendant 10h à 90°C puis 4h à 250°C. La mesure est faite à partir des valeurs obtenues grâce à la branche de désorption, considérée comme étant la plus représentative de l'équilibre qui existe entre le diazote restant à l'état gazeux et celui condensé par capillarité.

Le volume de pore auquel on accède est caractérisé à partir du volume de substance adsorbée, supposée liquide, nécessaire pour saturer tous les pores ouverts d'un gramme de solide. Il n'est donc caractéristique que de la porosité ouverte. On distingue traditionnellement trois types de pores : les macropores dont la largeur est supérieure à 50 nm ; les mésopores dont la largeur est comprise entre 2 et 50 nm et les micropores dont la largeur est inférieure à 2 nm. Cette méthode permet également d'accéder aux valeurs de surface spécifique des

poudres avec une meilleure précision que par la méthode BET « 1point ». Il est commun d'accéder à une valeur de taille moyenne de pores par l'intermédiaire de cette méthode. Dans le cas le plus simple où l'on suppose des pores cylindriques, il est facile d'évaluer la valeur de la largeur des pores mésoporeux par la relation :

$$r_p = 2 V_p / A_p$$

avec V_p le volume poreux spécifique évalué à partir du palier de saturation en considérant que le diazote adsorbé dans les mésopores est à l'état liquide ; et A_p la surface spécifique BET due uniquement à la paroi des mésopores. Cette valeur, appelée rayon hydrodynamique, est d'autant plus significative que la distribution de taille des mésopores est plus étroite.

II.1.4. Analyses Thermogravimétrique et Différentielle

La décomposition sous air de xérogel et d'aérogel YSZ a été étudiée par analyses thermogravimétrique (A.T.G.) et thermique différentielle (A.T.D.) au moyen d'une thermobalance SETARAM 92-16-8 qui permet de coupler ces deux analyses. Les mesures ont été effectuées de la température ambiante à 900°C avec vitesse de montée de 3°C.min⁻¹ en utilisant une référence en platine. Ces analyses permettent de déterminer en fonction de la température, les différentes pertes de masse ainsi que les réactions endo/exothermiques se produisant au sein des échantillons. La mesure A.T.G. a consisté à mesurer la variation de masse de l'échantillon en fonction de la température. L'analyse ATD, quant à elle, permet de suivre l'évolution de la différence de température entre l'échantillon étudié et la référence en platine afin de déterminer les réactions exothermiques ou endothermiques qui ont lieu au sein de l'échantillon au cours du chauffage.

II.2. Analyses sur pastilles

II.2.1. Analyses dilatométriques

L'étude dilatométrique des pastilles de poudres de zircone dopée a été effectuée à l'aide d'un dilatomètre vertical SETARAM DHT 2400, qui permet, en fonction de la température, d'accéder aux valeurs suivantes :

- la **dilatation thermique spécifique** de T_0 (22±2°C) à T , soit $\Delta_{(T_0-T)} = \frac{L_T - L_{T_0}}{L_{T_0}}$

- le **coefficient de dilatation moyen** de T_0 à T : $\alpha_{(T_0-T)} = \frac{L_T - L_{T_0}}{L_{T_0}} * \frac{1}{T - T_0}$ (exprimé en 10⁻⁶.K⁻¹)

Cette étude a été menée au Centre d'Essais Aéronautique de Toulouse (DGA-C.E.A.T.), sur des échantillons parallélépipédiques (5 mm x 5mm x 10 mm) densifiés par Spark Plasma Sintering.

Les variations de température et de longueur des échantillons sont enregistrées en continu pendant le cycle de chauffage. Les dilatations différentielles qui existent entre les divers éléments de la tête de mesure sont prises en compte par un étalonnage en déplacement réalisé au moyen d'un étalon de référence en alumine. Les essais sont réalisés sous argon, de la température ambiante à 1000°C avec une vitesse de montée en température égale à 5°C.min⁻¹.

II.2.2. Mesures de la chaleur spécifique par analyse calorimétrique différentielle (DSC)

Des analyses calorimétriques ont été menées pour mesurer la capacité thermique massique c_p (J.kg⁻¹.K⁻¹) de plusieurs poudres de zircone dopée à l'yttrium et par les terres rares à des teneurs différentes en dopant. Pour ces mesures, des fractures de pastilles densifiées par S.P.S. ont été utilisées. Cette technique consiste à mesurer l'écart de température entre un échantillon étalon (saphir) et l'échantillon à analyser subissant le même cycle de température, afin de déterminer la quantité de chaleur nécessaire pour élever de 1°C une unité de masse de la substance considérée. Les mesures ont été réalisées au Centre d'Essais Aéronautique de Toulouse (DGA-C.E.A.T.) grâce au dispositif SETARAM TG-DSC 111. Elles sont effectuées entre 40°C et 800°C sous argon. Un fluxmètre, constitué d'une série de thermocouples est l'élément essentiel de détection de la variation de température. Une extrapolation de la courbe relative à l'évolution de la chaleur spécifique en fonction de la température permet d'accéder à la valeur du c_p à température ambiante, nécessaire par la suite pour calculer la conductivité thermique des différents types de zircone à cette même température.

II.2.3. Mesures de la diffusivité thermique par méthode flash en face arrière

Des mesures de diffusivité thermique D_{th} (m².s⁻¹) ont été effectuées sur des pastilles de poudres de zircone densifiées par S.P.S. par la méthode « flash ». Son principe de base consiste à produire, à une température donnée, une impulsion énergétique homogène de courte durée sur l'une des faces de la pastille cylindrique puis à analyser l'échauffement de sa face arrière. Un traitement différé d'un thermogramme représentant l'élévation de température en face arrière, permet d'accéder à la diffusivité thermique selon la direction perpendiculaire au plan de la pastille (Figure II-10). Cette grandeur permet ensuite de calculer la conductivité thermique λ (W.m⁻¹.K⁻¹) du matériau par la relation suivante :

$$\lambda = D_{th}(T) c_p \rho(T)$$

avec c_p la capacité thermique massique ($J.kg^{-1}.K^{-1}$) et ρ ($kg.m^{-3}$) la masse volumique apparente du matériau.

Les mesures de diffusivité thermique ont été réalisées au C.E.A.T. grâce au dispositif SOPRA 2000 dont le schéma de principe est présenté sur la Figure II-11. L'enceinte d'essai reliée à une pompe à vide ou bien maintenue sous atmosphère contrôlée, renferme un four cylindrique à résistor en graphite pour les mesures en température pouvant aller jusqu'à $2500^{\circ}C$. L'impulsion d'énergie est fournie par un laser Verre Néodyme émettant une longueur d'onde de $1,06 \mu m$. Le diamètre du faisceau laser correspond à celui de l'échantillon cylindrique et la durée des impulsions est courte ($0,5 ms$) devant celle des phénomènes thermiques. Un détecteur infrarouge localisé du côté de la face arrière enregistre l'élévation de température. Avant toute mesure, une étape de calibration est nécessaire pour le réglage du faisceau laser. De plus, plusieurs paramètres, notamment l'énergie du faisceau ou encore l'atténuation de son intensité, sont ajustés afin que le thermogramme expérimental soit en total accord avec le thermogramme théorique calculé à partir d'algorithmes mathématiques. Du fait de la semi-transparence des céramiques (particulièrement la zircone yttrée), le faisceau laser n'est pas absorbé en surface mais dans la masse du matériau, ce qui engendre un effet radiatif sur la face arrière de l'échantillon immédiatement après l'impulsion laser. Afin de pallier ce problème qui rend toute mesure impossible, on peut envisager de déposer une fine couche de graphite en face avant afin qu'elle absorbe le rayonnement du laser. Dans ces conditions, l'émission dans le domaine IR, qui fait suite à l'élévation importante de la température pendant l'impact énergétique, est transmise vers la face arrière à travers le milieu semi-transparent. La mesure de la diffusivité thermique d'une incertitude comprise entre 5% et 10% s'effectue entre $0,8 t_{1/2}$ et $1,3 t_{1/2}$ où $t_{1/2}$ correspond au temps auquel est atteinte la demi élévation de température ($t_{1/2}$). Dans le cadre de ces travaux, toutes les mesures sont effectuées à température ambiante sous atmosphère d'argon.

Figure II-10 : Thermogramme type représentant l'élévation de la température en face arrière d'un échantillon après avoir subi une impulsion énergétique en face avant.

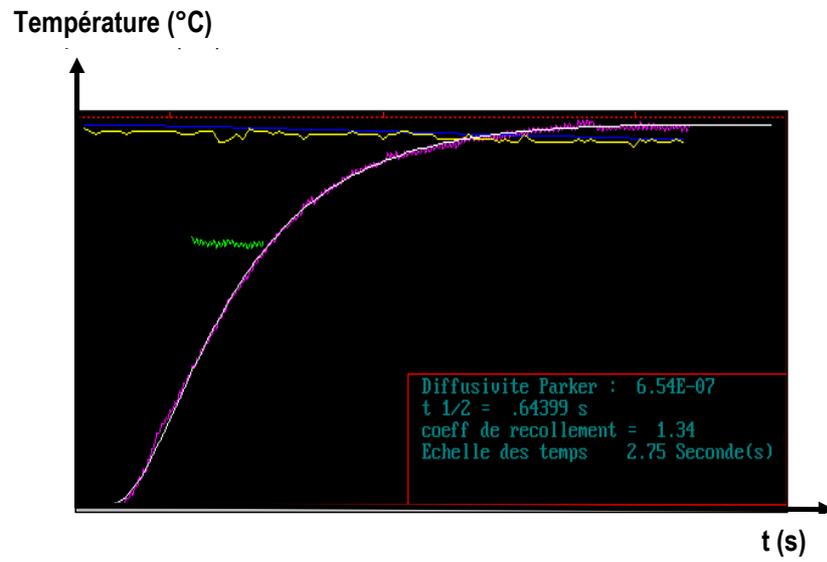
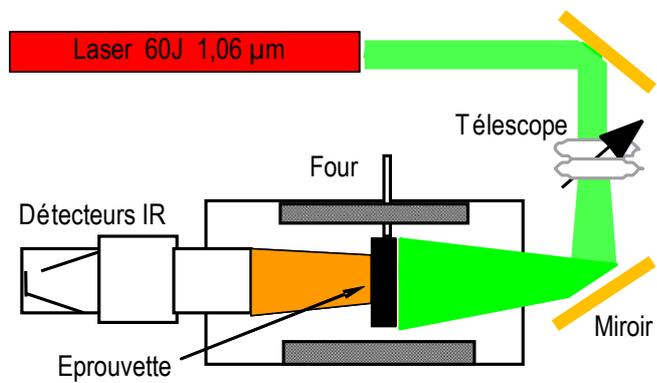


Figure II-11 : Schéma de principe de la mesure de la diffusivité thermique par la méthode flash.



II.3. Mesures de vitesse de sédimentation

La stabilité des suspensions en poudre issue de la voie sol-gel (voie aérogel) a été étudiée à l'aide d'un Turbiscan de type MA 2000. Cet appareil de mesure optique permet de détecter les variations de taille (coalescence, floculation) et séparations de phases (sédimentation, crémage) mais plus particulièrement de quantifier la vitesse de sédimentation de suspensions réalisées (Figure II-12) [5]. La suspension à analyser est contenue dans une cellule de verre cylindrique (diamètre interne de 12 mm, hauteur de 140 mm) positionnée verticalement. La tête de lecture « Turbihead » effectue un balayage vertical (quelques secondes) de cette cellule de mesure en émettant un faisceau dans le proche infrarouge (850 nm) durant la phase de montée. A chaque pas de mesure (40µm), les photons rétrodiffusés et transmis sont récupérés à l'aide de détecteurs placés respectivement à 135° et à 0° du faisceau incident. Le logiciel Turbisoft permet d'ajuster le nombre de balayages et l'intervalle de temps entre chaque scan. Dans l'étude menée, 200 balayages tous les 5 minutes sont réalisés, ramenant à environ 17 heures le temps d'analyse d'une suspension. Il est alors possible d'obtenir, pour chaque analyse, des diagrammes de rétrodiffusion et de transmission qui correspondent au flux de lumière transmise et rétrodiffusée en fonction de la hauteur de l'échantillon et du temps.

De manière schématique, le signal en transmission sera intense dans le cas d'un système dispersé faiblement turbide. Au contraire, à une suspension fortement turbide voire opaque, c'est-à-dire très concentrée en particules, correspondra un signal de lumière rétrodiffusée intense. Dans le cas des suspensions de zircone étudiée fortement chargées en poudre, seul le signal de rétrodiffusion sera exploité.

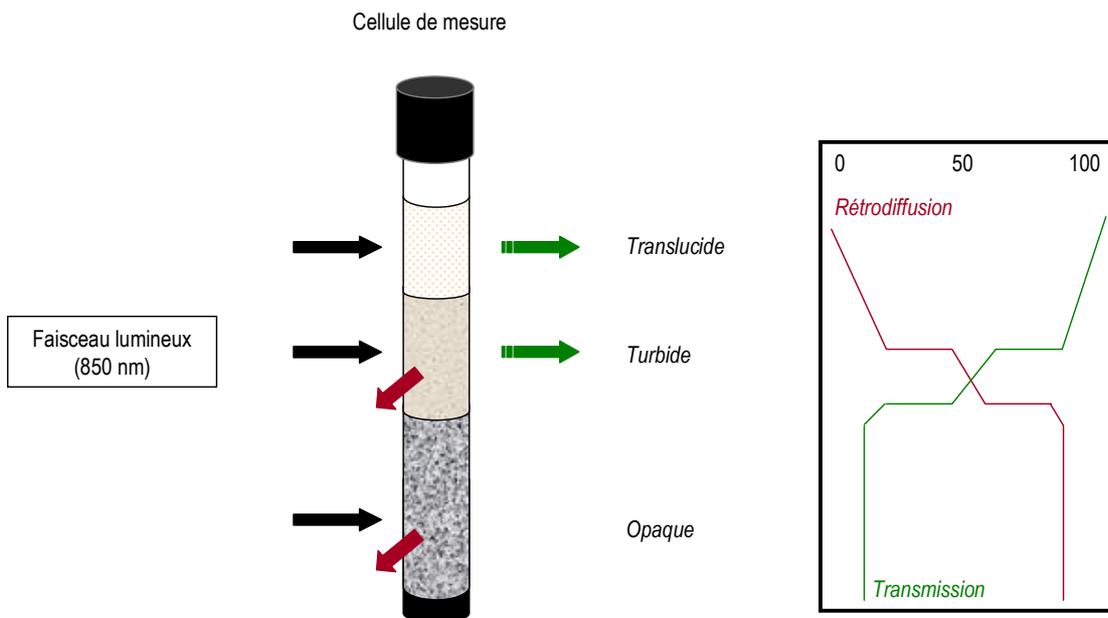


Figure II-12 : Schéma de principe de fonctionnement du turbiscan MA 2000.

III. Analyses radiocristallographiques

III.1. Diffraction de Rayons X

La détermination de la structure cristalline des poudres de zircon et des revêtements élaborés a été effectuée par diffraction de rayons X, à l'aide d'un diffractomètre Bruker D4 ENDEAVOR équipé d'un détecteur linéaire BRUKER LynxEye à technologie Microstrip® dans un domaine angulaire allant de 10° à 100°, avec un pas de mesure de 0,015° et un temps de comptage de 0,13 seconde par pas. Ce temps équivaut à un temps de comptage d'environ 22s/pas pour un détecteur ponctuel. La source de rayonnement est un tube de rayons X équipé d'une anticathode au cuivre ($\lambda_{K\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$). Les radiations parasites (raies K_{β} et fluorescence) sont absorbées sélectivement par un filtre en Ni situé à l'entrée du détecteur. L'identification des phases en présence s'est faite à l'aide du logiciel EVA.

III.2. Affinement structural par la méthode Rietveld

L'affinement Rietveld permet de déterminer les paramètres de maille des poudres synthétisées ainsi que la proportion des phases en présence. Ceci a nécessité l'utilisation des logiciels Fullprof & Winploter mis au point par J. Rodriguez-Carjaval [6, 7] et T. Roisnel [8].

Le principe général de l'affinement par la méthode de Rietveld consiste à faire varier un modèle structural afin de minimiser la quantité Δ par la méthode des moindres carrés:

$$\Delta = \sum_i ((Y_i (\text{Obs}) - Y_i (\text{Calc}))^2$$

avec Y_i = intensité observée au point i : $Y_i (\text{Obs})$ et $Y_i (\text{Calc})$ respectivement les intensités des pics des diffractogrammes observé et calculé.

L'affinement d'un modèle de structure se base sur sa capacité à reproduire l'ensemble du diagramme expérimental en prenant en compte simultanément plusieurs paramètres intrinsèques à:

- l'instrument de mesure (décalage de l'origine, facteur d'échelle, bruit de fond, etc...).
- la structure de l'échantillon (paramètres de maille, positions atomiques, facteur d'agitation thermique, taux d'occupation des différents sites cristallographiques, groupe d'espace).
- la fonction de profil des pics, qui représente la distribution d'intensité de part et d'autre de la position de Bragg. Dans notre cas, une fonction Pseudo-Voigt (somme d'une fonction Gaussienne et Lorentzienne) a été choisie.

- la largeur à mi-hauteur de l'intensité maximale (Full Width at Half Maximum).

Deux modes d'affinement ont été utilisés. Le premier, est l'affinement de profil par contrainte de maille ou Pattern Matching, utilisé pour déterminer les paramètres de maille d'un composé monophasé, et qui ne considère seulement que les paramètres dépendant de l'instrument, des profils de pics et des paramètres de maille. L'affinement par la méthode Rietveld proprement dite, appliqué aux composés biphasés, a nécessité l'affinement de tous les paramètres présentés ci-dessus. Il permet, en plus des paramètres de maille, d'accéder à la proportion massique des phases en présence par la relation:

$$C_i = S_i (ZMV)_i / \sum S_i (ZMV)_i$$

avec C_i : concentration massique en phase i dans le composé

S_i , le facteur d'échelle de la phase i ; Z le nombre de motifs par maille; M la masse molaire; V le volume de la maille. Pour déterminer avec précision les proportions des phases en présence, il faut que l'enregistrement du diffractogramme soit de bonne qualité et que les phases soient bien cristallisées. L'incertitude de cette analyse quantitative varie suivant la qualité du diagramme et de l'affinement, elle est en général inférieure à 5%.

III.3. Calcul de la taille apparente des cristallites

L'analyse par diffraction de rayons X permet également de déterminer la taille des cristallites D des poudres à partir de la relation de Scherrer:

$$D = k\lambda / \beta \cos\theta$$

avec:

D (nm): taille apparente des cristallites.

K : constante de Scherrer, égale à 0,9 dans le cadre d'une modélisation Pseudo-Voigt du diffractogramme.

λ (nm): longueur d'onde de la radiation

θ (rad): angle de diffraction au plan considéré

β (rad): largeur à mi-hauteur du pic principal de la phase analysée corrigée. $\beta^2 = \beta_m^2 - \beta_s^2$ avec β_m (rad) la largeur à mi hauteur du pic principal de la phase analysée et β_s (rad) l'élargissement instrumental, c'est-à-dire la largeur instrumentale du pic de l'étalon interne.

Cette relation n'est applicable que dans le cas où les tailles apparentes des cristallites sont comprises entre 10 et 150nm. De plus, on pose comme hypothèse que les particules sont monodisperses, de même forme et isotropes. La précision des mesures est de 10%.

IV. Observations et Analyses morphologiques

IV.1. Métallographie

Pour la caractérisation des revêtements sol-gel après élaboration, ou encore après les tests d'oxydation cyclique ou de résistance aux CMAS, il est important de pouvoir analyser le cœur de l'échantillon en coupe. Pour ne pas l'endommager, l'échantillon est d'abord enrobé dans de la résine époxyde avant d'être tronçonné. Une fois l'échantillon découpé, il est à nouveau enrobé en vue de le polir. L'étape de polissage qui suit est résumée dans Tableau II-5.

<u>Usinage des échantillons</u>	Disque en alumine Struers (356 CA)
<u>Enrobage</u>	Résine époxyde avec un durcisseur triéthylènetétramine (EPOFIX-STRUERS)
<u>Pré-polissage automatique</u>	Tapis SiC 20 μ m (grade 600) - 25N - 150 tr.min ⁻¹ Tapis SiC 14 μ m (grade 800) - 25N - 150 tr.min ⁻¹ Tapis SiC 6 μ m (grade 1200) - 25N - 150 tr.min ⁻¹
<u>Polissage automatique</u>	Drap Noir FD1N ESCIL avec spray diamanté 6 μ m - 25N - 150 tr.min ⁻¹ Drap Noir FD1N ESCIL avec spray diamanté 3 μ m - 25N - 150 tr.min ⁻¹

Tableau II-5 : Procédure de préparation métallurgique.

IV.2. Microscopie Electronique à Balayage

L'étude de la morphologie des poudres de zirconne ainsi que celle des revêtements (surface et coupe) obtenus par voie sol-gel s'est faite par microscopie électronique à balayage à l'aide d'un Microscope Electronique à Balayage JEOL JSM-6400. Le bombardement électronique est effectué grâce à une tension d'accélération pouvant varier entre 0,2 et 40 kV, les images étant généralement réalisées sous 20 kV. L'analyse des échantillons est réalisée au moyen de deux modes d'imagerie résultant soit de la détection des électrons secondaires soit de celle des électrons rétro-diffusés pour mettre en évidence un contraste chimique. De plus, un

analyseur X à dispersion d'énergie nous a permis d'effectuer des microanalyses chimiques qualitatives et des cartographies de photon X des échantillons.

Un microscope à effet de champ (MEB-FEG) de type Jeol-6700 F a également été nécessaire pour visualiser des échantillons à une échelle plus fine, de l'ordre de la dizaine de nanomètres.

V. Evaluation – Moyen d'essai

V.1. Tests d'oxydation cyclique

Des tests d'oxydations cycliques ont été menés sur les barrières thermiques de zircone yttrée. Les premiers essais de cyclage thermique ont été effectués à l'**University of Central Florida**, dans l'équipe du **Dr. SOHN** du **Laboratoire Advanced Materials Processing and Analysis Center**.

Ce test a nécessité l'utilisation d'un banc d'oxydation cyclique vertical sous air, présenté sur la Figure II-13, qui consiste à porter très rapidement les échantillons de la température ambiante jusqu'à 1100°C puis à effectuer une trempe (à l'air) afin de les ramener à la température ambiante. L'opération est renouvelée plusieurs fois, d'où l'appellation de test d'oxydation cyclique. Pour ce test, les échantillons sont placés horizontalement sur un support en alumine mobile qui peut se déplacer verticalement, de la zone de refroidissement à celle chauffée à 1100°C. Le support mobile reste 10 minutes dans la zone de refroidissement à 25°C équipée de jets d'air, avant que redémarre un autre cycle de chauffe. Le temps de palier à 1100°C est estimé à 1h, en prenant en compte 10 minutes supplémentaires pour une meilleure stabilisation de l'échantillon à cette température.

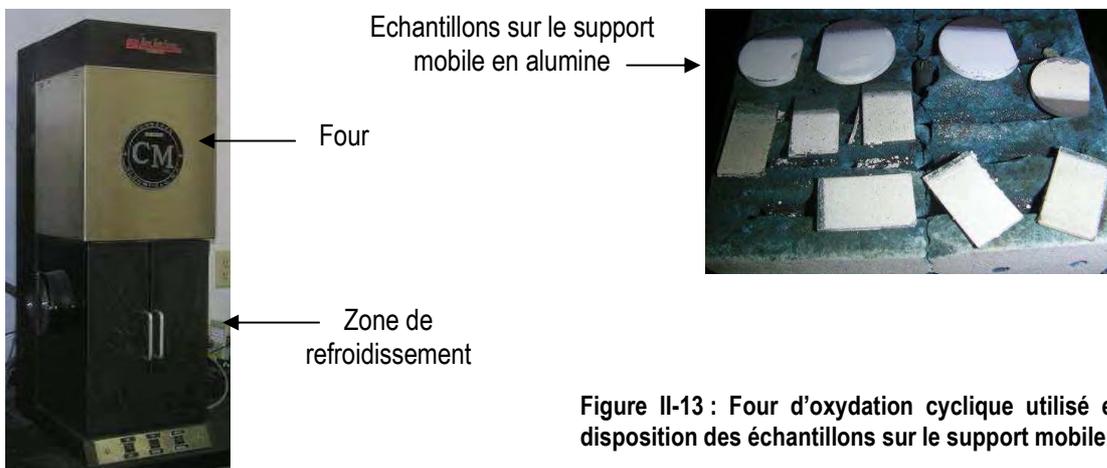


Figure II-13 : Four d'oxydation cyclique utilisé et disposition des échantillons sur le support mobile.

V. 2. Tests de résistance aux CMAS

Les premiers tests de résistance aux CMAS ont été menés sur des systèmes barrière thermique YSZ sol-gel, à l'**University of Central Florida**, dans l'équipe du **Dr. SOHN** du **Laboratoire Advanced Materials Processing and Analysis Center**.

La poudre de CMAS "modèle" utilisée est basée sur la composition moyenne des dépôts de CMAS retrouvés dans les moteurs d'avions en service dans les environnements désertiques [9]. Pour une mole de poudre du mélange CMAS, la composition chimique est : 33 CaO – 9 MgO – 13 AlO_{1,5} – 45 SiO₂ .

Elle a été préparée en mélangeant et broyant les oxydes simples de grande pureté, pendant 1 heure à température ambiante. Le mélange, fondu à 1300°C pendant 30 minutes, a ensuite subi une trempe à l'eau pour être ensuite broyé jusqu'à obtenir une poudre finement divisée totalement amorphe.

Le test CMAS consiste à étaler uniformément la poudre CMAS sur les revêtements sol-gel YSZ à une concentration fixée à 10 mg.cm⁻² [10]. Les échantillons sont ensuite introduits dans un four préalablement chauffé à 1250°C pendant des temps d'exposition compris entre 15 minutes et 1 heure. Le refroidissement est contrôlé afin de limiter les contraintes thermomécaniques qui pourraient générer une dégradation supplémentaire à celle due à l'unique infiltration des CMAS.

Références bibliographiques

- [1] C. Viazzi, Elaboration par le procédé sol-gel de revêtements de zircone yttrée sur substrats métalliques pour l'application barrière thermique, Thèse de l'Université de Toulouse III, 2007.
- [2] F. Crabos, caractérisation, évaluation et optimisation de systèmes barrière thermique industriels, applications aux turbines à gaz, Thèse de l'Université Toulouse III, 1996.
- [3] C. Estournes, Mise en forme de matériaux par frittage flash, *Techniques de l'ingénieur*, IN56 (2006).
- [4] F. Rouquerol, L. Luciani, P. Llewellyn, R. Denoyel, J. Rouquerol, Texture des matériaux pulvérulents ou poreux, *Techniques de l'ingénieur*, P 1050.
- [5] P. Bacchin, J.-P. Bonino, F. Martin, M. Combacau, P. Barthes, S. Petit, J. Ferret, Surface pre-coating of talc particles by carboxyl methyl cellulose adsorption: Study of adsorption and consequences on surface properties and settling rate, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 272 (2006) 211–219.
- [6] Rietveld, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *Journal of Applied Crystallography*, 2 65 (1969).
- [7] Rodriguez- Carjaval, FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis, *Journal of Physics B*, 192 (1993) 55-69.
- [8] Roisnel, T. & Rodriguez- Carvajal, WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis *Material Science Forum*, J. Proceedings of the Seventh European Powder Diffraction Conference (EPDIC 7), 118-123 (2000).
- [9] M.P. Borom, C.A. Johnson, L.A. Peluso, Role of environmental deposits and operating surface temperature in spallation of air plasma sprayed thermal barrier coatings, *Surface and Coatings Technology*, 86-87 (1996) 116-126.
- [10] R. Wellman, G. Whitman, J.R. Nicholls, CMAS corrosion of EB PVD TBCs: Identifying the minimum level to initiate damage, *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 28 (2010) 124–152.

Chapitre 3

Elaboration par voie sol-gel de solutions solides de zircone substituée Y, La, Sm, Er

I. Introduction

Trois étapes sont nécessaires à l'élaboration par la voie sol-gel de revêtements céramiques d'épaisseur contrôlée : la synthèse des poudres d'oxydes, la mise en suspension de ces mêmes poudres pour la formulation de sols chargés, et enfin le dépôt par trempage-retrait, suivi d'un traitement thermique qui permet la consolidation du revêtement final. Pour assurer une bonne maîtrise et une bonne reproductibilité lors de l'élaboration de tels revêtements, il est indispensable de pouvoir contrôler parfaitement les poudres synthétisées dont les propriétés structurales et morphologiques impactent non seulement la stabilité des sols chargés, mais aussi les propriétés finales des revêtements céramiques.

Nous nous proposons ainsi dans ce chapitre de présenter la synthèse des poudres utilisées pour la mise en forme des barrières thermiques sol-gel. Les premières poudres étudiées sont celles de zircone yttrée, qui reste le matériau de référence pour l'application barrière thermique. Une attention particulière est portée sur le choix du mode de séchage du gel précurseur de zircone et nous verrons dans quelle mesure il influence les caractéristiques structurales et morphologiques de ces poudres dopées 9,7%mol.YO_{1,5}. Nous nous consacrons dans un second temps aux poudres de zircone substituées par les lanthanides présentés dans le chapitre précédent (La, Sm, Er), qui sont synthétisées en vue d'élaborer de nouveaux revêtements architecturés aux propriétés isolantes supérieures à celles des revêtements YSZ.

II. Poudres de zircone yttrée issues de xérogels et d'aérogels calcinés à 950°C

II.1. Les produits obtenus par la voie sol-gel

II.1.1. Présentation

La Figure III-1 présente l'aspect macroscopique des différents produits qui sont issus de la synthèse de poudre de zircone yttrée par voie sol-gel. Une fois obtenu, le gel précurseur de zircone est séché afin d'évacuer le solvant piégé dans sa porosité, soit par simple évaporation, soit dans les conditions supercritiques du 1-propanol. Lors d'un séchage par simple évaporation, le gel sec, ou xérogel s'effondre totalement. En revanche, le maintien de la structure du gel est visible après un séchage en milieu supercritique. L'aérogel de zircone yttrée ainsi obtenu se présente sous la forme d'un monolithe très fragile qui s'effrite très facilement. Dans les deux cas, la couleur orangée et brune des gels secs est due à la présence des composés organiques non totalement

évacués. Après calcination à 950°C, la poudre de zircone yttrée cristallisée est obtenue et exempte de toute impureté.

Dans ce qui suit, nous appelons X950 les poudres YSZ issues de la voie xérogel calcinées à 950°C, et A950, celles issues de la calcination à la même température d'un aérogel YSZ.

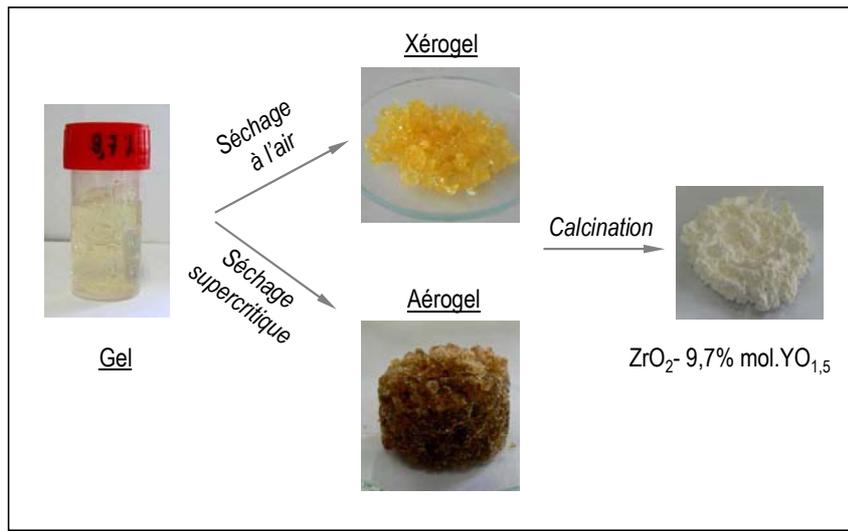


Figure III-1 : Photographies des différents produits obtenus par la voie sol-gel pour l'élaboration de poudre YSZ.

II.1.2. Analyse thermique de la décomposition des gels secs

Le comportement en température des gels secs élaborés - aérogel YSZ en sortie d'autoclave et xérogel- a été déterminé par analyse thermogravimétrique. Les courbes ATG obtenues avec leur signaux ATD associés sont présentées sur la Figure III-2.

Pour l'aérogel YSZ, 3 pertes de masse aux environs de 70°C, 195°C et 290°C sont observées. La première perte de masse (7%) est associée à un large pic endothermique de la courbe ATD attribué à la désorption des espèces physisorbées relatives à la perte d'eau. La deuxième perte de masse de 16%, correspondant au pic exothermique ATD centré sur 290°C est probablement due à la combustion des groupes alcoxydes présents à la surface de l'échantillon. Le pic ATD exothermique localisé vers 360°C, quant à lui, est attribué au premier stade de la germination des particules de zircone [1].

En ce qui concerne la poudre de xérogel, il apparaît 3 pics exothermiques à 245°C, 297°C et 345°C. Ces pics sont difficilement attribuables à des réactions bien définies mais résultent très certainement de phénomènes simultanés de dégradation des composés organiques encore présents. Le pic le plus intense à 345°C pourrait être attribuable à la cristallisation de la zircone mais nous pouvons noter également une asymétrie du pic exothermique qui laisserait supposer que l'étape de cristallisation de la zircone s'opère ici à une température de 400°C, plus haute que celle obtenue pour l'aérogel (360°C). La perte de masse du xérogel, d'environ de 43%, est bien plus importante que celle de l'aérogel (25%), ce qui paraît évident si l'on tient compte de la forte quantité de composés organiques qui sont évacués pendant l'étape de dégazage du séchage supercritique nécessaire à l'obtention d'un aérogel.

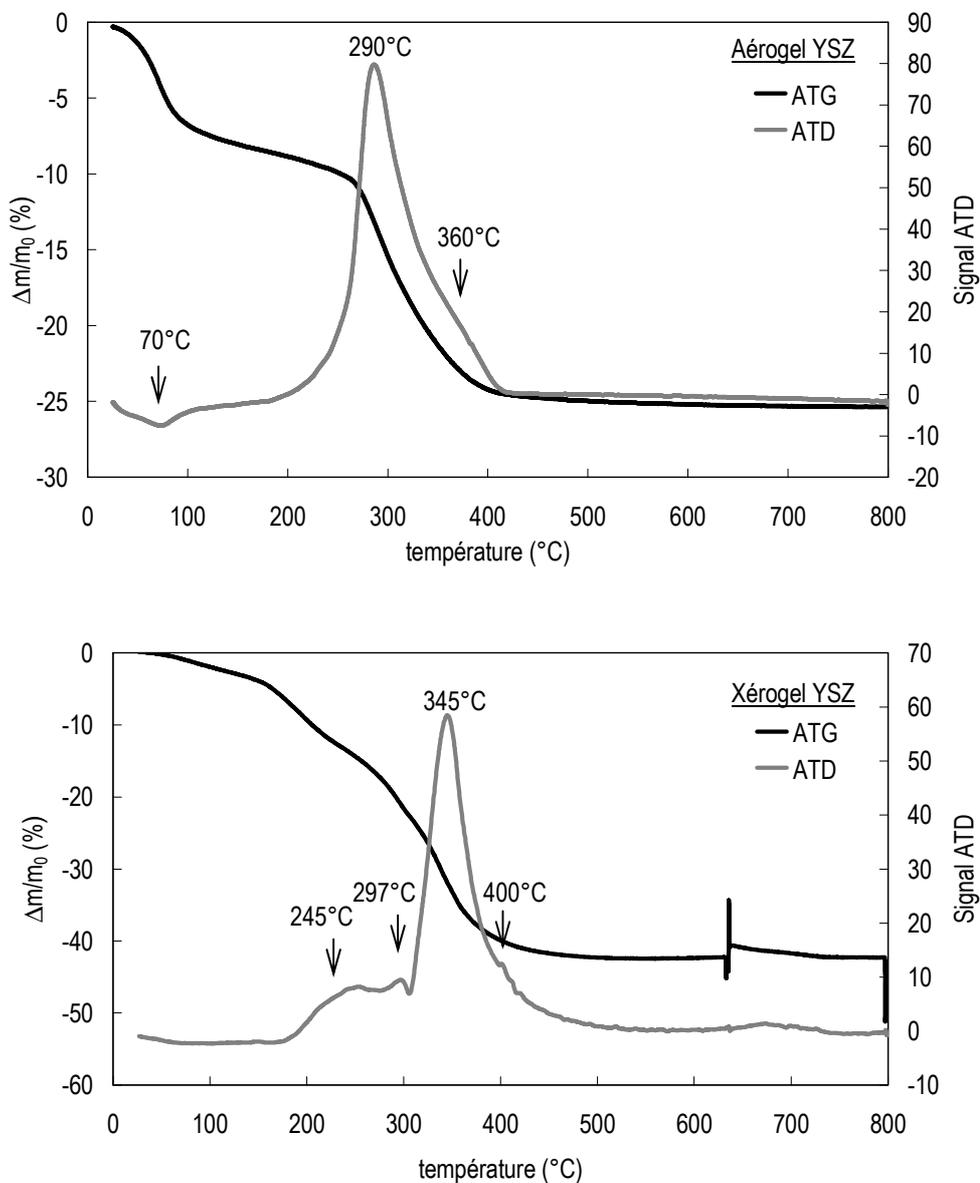


Figure III-2 : Courbes ATG/ATD sous air d'un aérogel YSZ et d'un xérogel synthétisés par la voie sol-gel.

I.2. Influence du mode de séchage du gel sur les propriétés structurales et morphologiques des poudres YSZ

Pour répondre au premier objectif de la thèse lié à l'optimisation des revêtements monocouche YSZ, les travaux s'orientent vers l'utilisation d'un nouveau mode de séchage du gel précurseur de zircone. Le séchage en milieu supercritique (température et pression) a ainsi été retenu principalement pour réduire la granulométrie des poudres YSZ élaborées et contrôler leur morphologie par rapport à celles issues du séchage conventionnel. Il est également important de s'assurer, dans ce cas, du maintien de la structure métastable quadratique, déjà observée pour les poudres issues de la voie xérogel pour une teneur en yttrine égale à 9,7%mol.YO_{1,5}.

Pour cela, les différents produits élaborés par voie sol-gel et issus des deux modes de séchage, ont été caractérisés par diffraction de rayons X. Cette analyse, présentée sur la Figure III-3, met clairement en évidence l'influence du mode de séchage du gel sur la structure du gel sec. En effet, après une simple évaporation (à 50°C à l'air) du 1-propanol, le gel sec obtenu (xérogel) apparaît amorphe, ce qui n'est pas le cas pour l'aérogel YSZ en sortie d'autoclave, obtenu après que le gel ait subi un séchage supercritique à 270°C. Si sur le diffractogramme caractéristique de ce produit, les pics de diffraction sont très larges, ils sont néanmoins centrés sur les positions correspondant aux distances inter réticulaires de la phase quadratique de la zircone. Après calcination à 950°C, les pics caractéristiques de la phase quadratique s'affinent, ce qui indique une bien meilleure cristallisation des grains de zircone pour la poudre A950. Le mode de séchage n'influence pas la structure de l'oxyde final puisque la poudre X950, substituée également 9,7%mol.YO_{1,5}, présente également cette phase quadratique (Figure III-4). Des disparités se retrouvent toutefois au niveau des paramètres de maille et de la taille moyenne des cristallites estimée par l'équation de Scherrer (Tableau III-1) puisque si les paramètres de maille calculés par la méthode Rietveld semblent très proches, les cristallites constituant la poudre A950 sont près de deux fois plus petits que ceux présents dans la poudre X950.

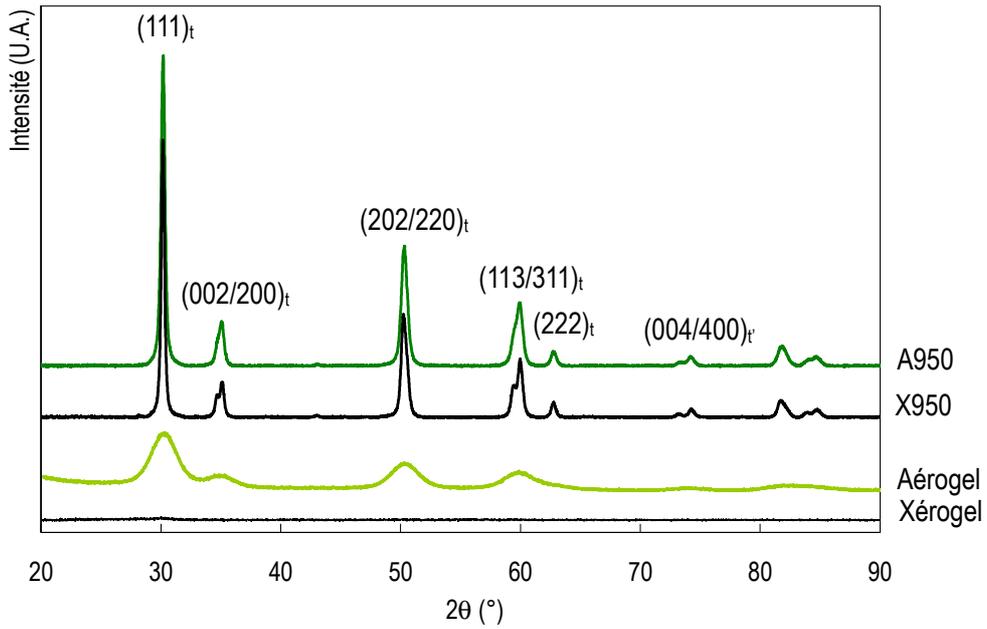


Figure III-3 : Influence du mode de séchage du gel sur la structure cristalline des poudres YSZ.

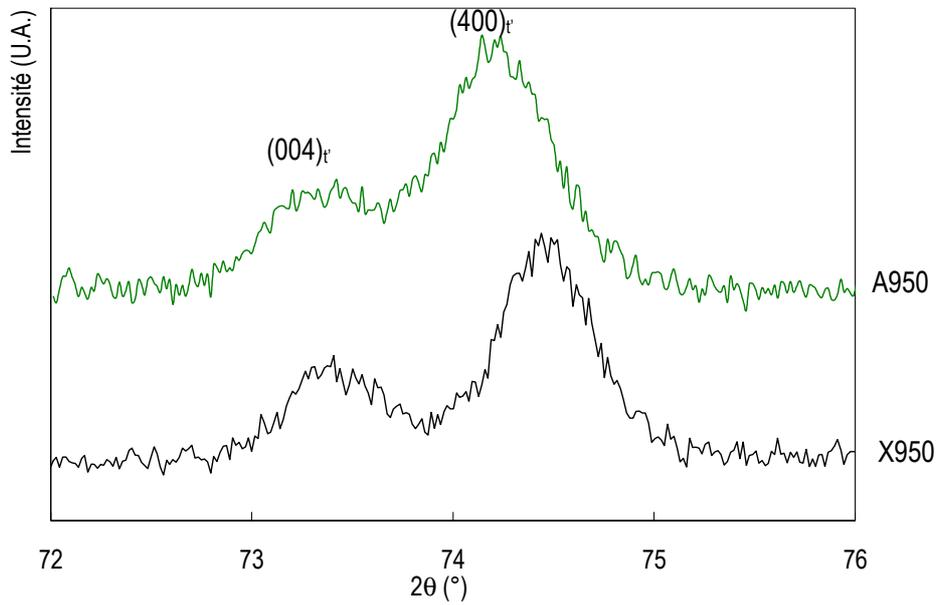


Figure III-4 : Diffractogrammes des poudres YSZ issues de la voie xérogel et aérogel dans le domaine angulaire 72°-76° (2θ).

Poudre	Phase	Paramètres de maille		c/a _f	d ^(a) _{hkl} (nm)	S _w (m ² .g ⁻¹)
		a (Å)	c (Å)			
X950	t'	3,6129(5)	5,162(2)	1,0101(6)	49	2,8
A950	t'	3,6143(5)	5,161(2)	1,0097(5)	26	26

Tableau III-1: Paramètres structuraux de la poudre YSZ calcinée à 950°C issue du séchage conventionnel (X950) et du séchage supercritique (A950). ^(a) correspond à la taille moyenne des cristallites estimée par la Loi de Scherrer.

Un autre point sur lequel le mode de séchage influe considérablement est la morphologie de la poudre YSZ après un même traitement thermique. Ceci peut s'observer sur les micrographies présentées sur la Figure III-5. En effet, à faible grandissement, nous pouvons constater que la poudre X950 se compose de particules elles mêmes constituées de grains beaucoup plus fins que l'on peut identifier comme étant les cristallites qui ont coalescé et fritté lors du traitement thermique. La porosité résiduelle, interparticulaire, est très locale, et de dimension réduite (estimée à environ 10 nm, sur un zoom de cette micrographie). Dans le cas de la poudre A950, le séchage supercritique favorise très clairement la diminution de la taille des particules mais laisse apparaître une population bimodale. A plus fort grandissement, nous pouvons observer que chaque particule a une texture alvéolaire constituée de grains élémentaires relativement sphériques, témoignant d'une faible coalescence et d'un frittage interne limité. Notons qu'ici encore, les grains élémentaires semblent monocristallins car ils ont une taille proche de la taille des cristallites (25 nm) calculée après analyse par DRX. D'autre part, cette texture aérée, associée à la faible taille des particules élémentaires est en rapport avec la plus grande surface spécifique de la poudre YSZ issue de la voie aérogel (26 m².g⁻¹) que celle issue de la voie xérogel (< 3m².g⁻¹). A l'issue de ces caractérisations, nous pouvons considérer que les poudres d'aérogel A950 sont des agrégats alvéolaires de grande surface spécifique constitués de grains fins.

L'analyse par granulométrie laser menée sur les deux lots de poudre (Tableau III-2), complète l'étude microstructurale et confirme l'intérêt de disposer du séchage supercritique pour affiner la taille des agglomérats, puisque pour un même temps de broyage mécanique (10 minutes), il permet un resserrement significatif de la distribution granulométrique (2,31 µm - 55,1 µm) par rapport à la poudre X950 (14,9 µm - 72,9 µm).

L'ensemble de ces résultats démontre ici clairement l'effet bénéfique d'un nouveau mode de séchage dans les conditions supercritiques du 1-propanol pour réduire non seulement la granulométrie des poudres mais aussi pour augmenter leur surface spécifique après calcination à 950°C tout en conservant la structure t' imposée par le cahier des charges des barrières thermiques. L'influence de ces résultats sur la mise en œuvre des revêtements sol-gel composés de ces mêmes poudres sera détaillée dans le chapitre suivant.

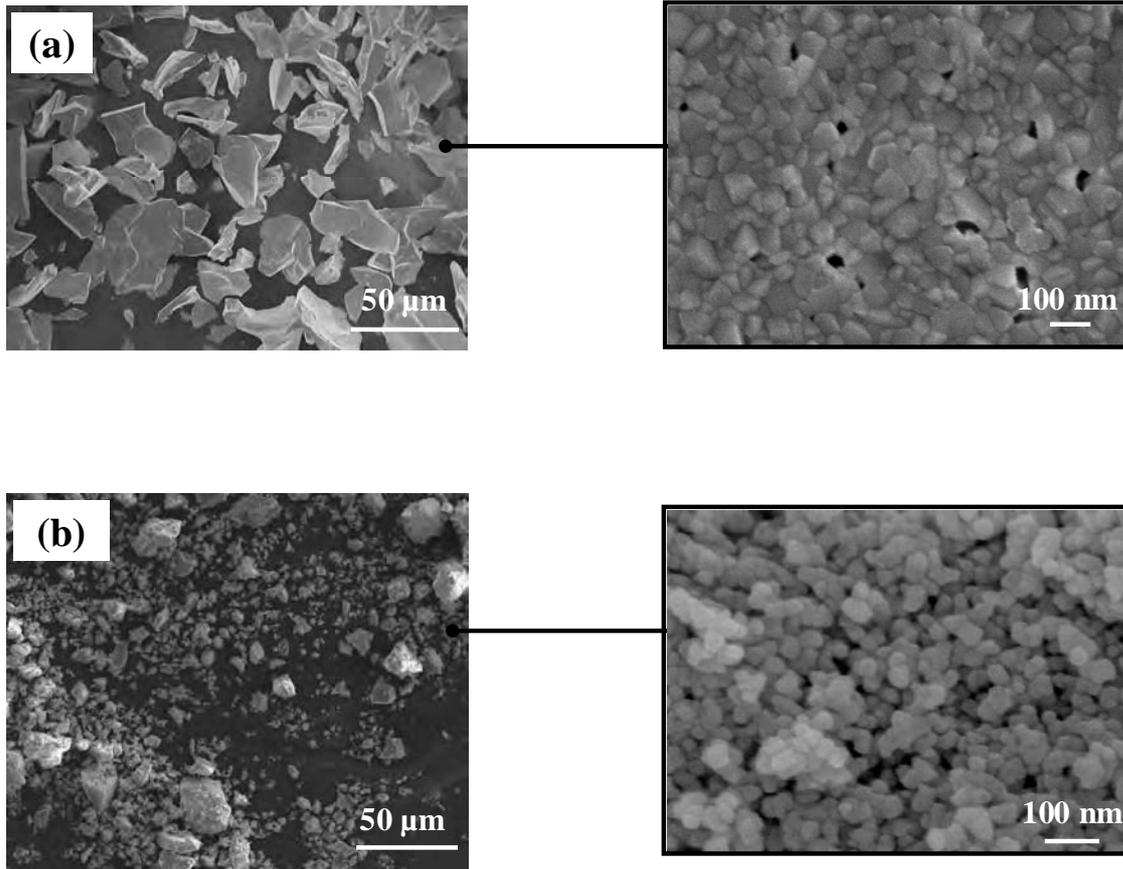


Figure III-5 : Morphologie des poudres YSZ après calcination à 950°C pendant 2 heures : (a) voie xérogel- (b) voie aérogel.

Poudre	Broyage	Distributions granulométriques (µm)		
		D10	D50	D90
YSZ – voie xérogel	10 minutes	14,9	38,0	72,9
YSZ – voie aérogel	10 minutes	2,31	21,7	55,1

Tableau III-2 : Distribution granulométrique de poudres YSZ calcinées à 950°C en fonction du mode de séchage du gel.

III. Poudres de zirconie dopée Lanthane, Samarium et Erbium

III.1. Synthèse par voie sol-gel de poudres de zirconie dopée lanthane, samarium, erbium

Pour l'élaboration de ces nouvelles poudres, le protocole mettant en œuvre la voie alcoxyde est également utilisé. Le n-propoxyde de zirconium en milieu propanol reste le précurseur de zirconie. Quant aux substituants, ils sont introduits par l'intermédiaire d'une solution de nitrate hexahydraté de lanthane, samarium ou d'erbium. Pour cette étude, seule la voie « xérogel », utilisant un simple séchage du gel conventionnel par évaporation du 1-propanol, a été utilisée. Nous avons également choisi de faire varier le taux de substitution entre 9,7% (teneur de référence par rapport aux poudres YSZ) et 40% mol. $XO_{1,5}$ (X=La, Sm ou Er), le but étant de suivre l'évolution structurale et microstructurale des poudres en fonction de la nature et de la teneur en élément de substitution (Tableau III-3).

Poudres	% mol. $XO_{1,5}$	% mol. X_2O_3	% mass. X_2O_3
1	9,7	5,1	8,96
2	13	6,9	12,0
3	15	8,1	13,9
4	20	11,1	18,6
5	25	14,3	23,4
6	30	17,6	31,4
7	40	25	37,9

Tableau III-3 : Poudres synthétisées par la voie sol-gel (voie alcoxyde) substituées à des teneurs en lanthane, samarium et erbium variant de 9,7% à 40% mol. $XO_{1,5}$ (X = La, Sm, Er).

N.B. : Tous les sols synthétisés ont une couleur jaune clair et sont translucides. En ce qui concerne les gels, nous observons à l'échelle macroscopique, à partir d'un taux de substitution de 20%, une cinétique de gélification qui diminue quand le taux de substitution augmente. En effet quelle que soit la nature de la terre rare utilisée, la gélification à 40% de substitution n'est pas terminée alors qu'elle est totale pour les autres teneurs, et ce pour un même temps d'étuvage. La cinétique de gélification, à l'origine directe de la longueur des chaînes Zr-O-Zr formées, peut expliquer la différence de morphologie des poudres élaborées présentée dans les paragraphes suivants.

III.2. Cas des poudres de zirconne substituée au lanthane

III.2.1. Analyse radiocristallographique

III.2.1.1. Identification des phases cristallines

Les diffractogrammes respectifs des différentes poudres de zirconne substituées au lanthane, à des teneurs en dopant comprises entre 9,7%mol. et 40%mol. $\text{LaO}_{1,5}$, sont regroupés sur la Figure III-6. Cette superposition permet de visualiser clairement l'évolution du système cristallin en fonction de la teneur en dopant. Jusqu'à 20% mol. en $\text{LaO}_{1,5}$, les pics de diffraction sont caractéristiques des phases quadratique et pyrochlore. Cependant les pics de la phase pyrochlore sont mal définis et de très faible intensité, ce qui permet d'affirmer que la poudre cristallise essentiellement dans la structure quadratique. Au-delà de 20% molaire en lanthane, et plus particulièrement pour des teneurs égales à 30% et 40% mol., la poudre évolue vers une structure monophasée de type pyrochlore $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ et le système cristallise dans le système cubique $\text{Fd}3\text{m}$. Les 4 principaux pics diffractés identifiés à partir de la fiche JCPDS (073-444) sont caractéristiques de cette phase. En effet, mis à part les pics de diffraction relatifs à cette phase, aucun autre pic n'est identifié, ce qui nous laisse penser qu'il est possible par voie sol-gel d'obtenir cette phase pyrochlore pure dès 30% molaire en $\text{LaO}_{1,5}$ (17,6 %mol La_2O_3).

La détermination des paramètres de maille des phases en présence (Tableau III-4 et Figure III-7) et Figure III-7), a été réalisée aux moyens d'affinements structuraux par la méthode Rietveld, qui ont nécessité l'utilisation des groupes d'espace $\text{P}4_2/\text{nmc}$ et $\text{Fm}3\text{m}$ respectivement pour la phase quadratique et pour la phase pyrochlore. Pour des teneurs en dopant comprises entre 9,7%mol. et 20% mol., les rapports de paramètres c/a_f de maille sont supérieurs à 1,010 ce qui signifie que la phase quadratique est de nature stable t. En revanche, pour la poudre 25 LZ, la phase quadratique est de nature métastable t' avec un rapport c/a_f proche de 1,0094 (Figure III-8). La détermination avec précision des paramètres de maille de la phase pyrochlore pour les poudres à faible teneur en dopant a été difficile. En effet, l'affinement n'a pu se faire qu'à partir de deux épaulements de pics caractéristiques de la phase pyrochlore, ce qui est insuffisant pour garantir une modélisation des données expérimentales en adéquation avec le modèle structural calculé. Néanmoins, une diminution du paramètre de maille de cette phase, lorsque la teneur en dopant augmente est observée, ce qui peut être associé à une contraction de la maille de zirconne due à un taux de substitution croissant par les ions La^{3+} . Ceci semble être également en corrélation avec le décalage, vers les grands angles, du pic correspondant au plan de diffraction (222) lorsque la teneur en lanthane augmente, ce qui est tout à fait caractéristique d'une substitution.

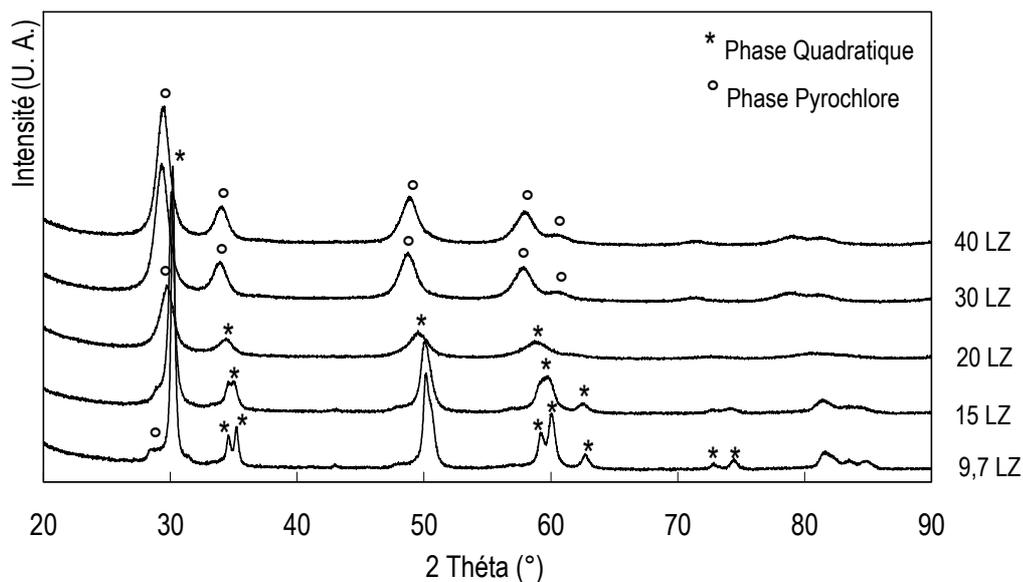


Figure III-6: Superposition des diffractogrammes de la série de poudre de zirconium substitué au lanthane (série LZ).

% mol $\text{LaO}_{1,5}$	Phases	Paramètre de maille (Å)	c/a_f	% mass.
9,7	Q (t) Pyr	$a = 3,605(2)$; $c = 5,195(3)$ $a = 10,704(2)$	1,0189	
13	Q (t) Pyr	$a = 3,6190(5)$; $c = 5,196(1)$ $a = 10,620(3)$	1,0152	94% 6%
15	Q (t) Pyr	$a = 3,6184(5)$; $c = 5,198(1)$ $a = 10,70(5)$	1,0158	89% 11%
20	Q (t) Pyr	$a = 3,6242(7)$; $c = 5,203(2)$ $a = 10,670(5)$	1,01516	86% 14%
25	Q (t') Pyr	$a = 3,656(1)$; $c = 5,219(3)$ $a = 10,593(5)$	1,0094	90% 10%
30	Pyr	$a = 10,601(4)$		100%
40	Pyr	$a = 10,580(5)$		100%

Tableau III-4: Caractéristiques structurales des poudres LZ.

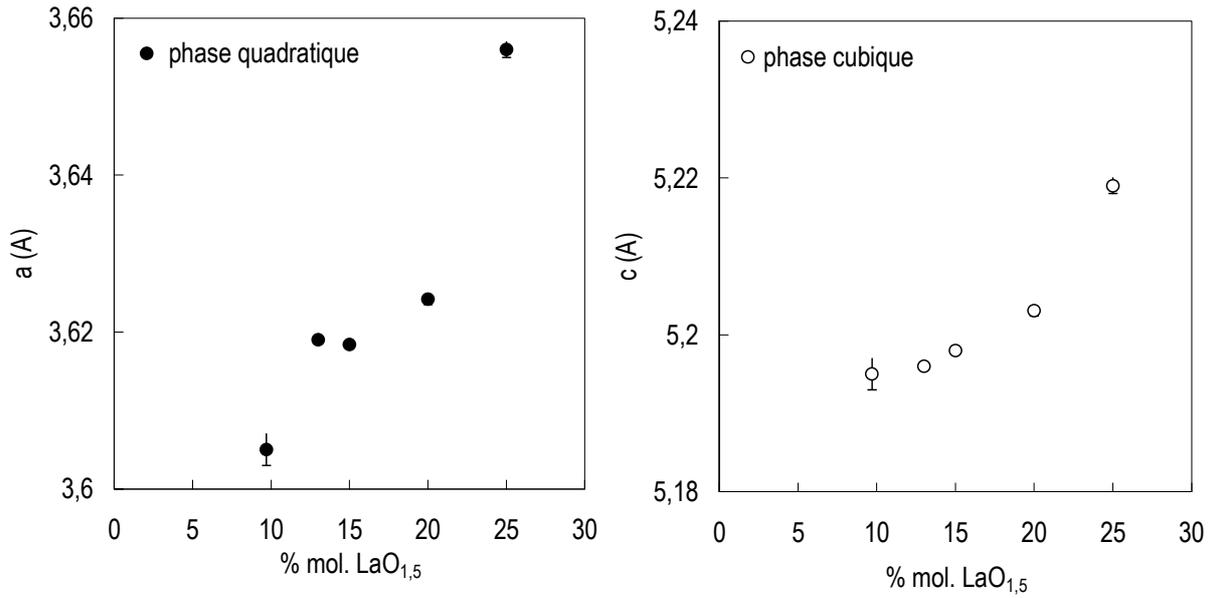


Figure III-7: Evolution des paramètres de maille a et c des poudres de zircone dopée lanthane en fonction de la teneur en dopant.

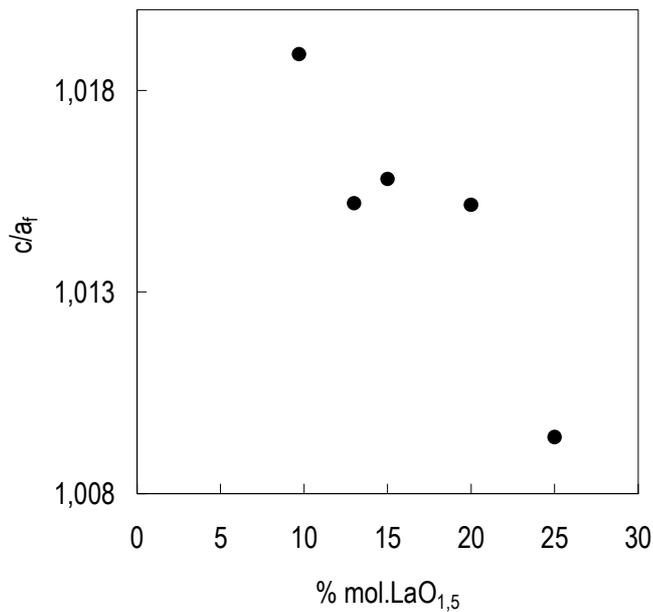


Figure III-8 : Evolution de la tétragonalité des poudres LZ en fonction de la teneur en lanthane.

III.2.1.2. Estimation de la taille des cristallites

En ce qui concerne la phase quadratique, l'influence de la teneur en dopant sur la taille des cristallites présentée sur la Figure III-9 est très nette : les cristallites sont d'autant plus petits que les ions lanthane viennent

se substituer aux ions Zr^{4+} dans la phase quadratique. Cela illustre clairement que le phénomène de nucléation favorise l'affinement des grains ce qui est en contradiction avec les résultats exposés par Chandra Bose et al. [2] qui observent qu'une augmentation de la concentration en dopant favorise le grossissement des grains. Dans le cas de la phase pyrochlore, la teneur en dopant ne semble pas faire varier la taille des cristallites. Notons que les corrélations entre taille des cristallites et teneur en dopant ne sont pas toujours très faciles à établir comme en atteste les résultats obtenus par certains auteurs. En effet, pour Thangadurai et al. [3, 4] les cristallites des poudres calcinées à $900^{\circ}C$ après coprécipitation, pour des teneurs en dopant entre 3% et 30% molaire La_2O_3 ont une taille moyenne apparente comprise entre 10 et 13 nm (pour la phase quadratique). Aussi, par combustion puis calcination à $900^{\circ}C$, Tong et al. [5] trouvent des tailles de cristallites similaires égales à 10,9 nm pour la phase pyrochlore, et pour Zhang et al. [6] ces cristallites sont égales 28,6 nm pour des poudres issues de la voie sol-gel puis calcinées à $600^{\circ}C$. Néanmoins, les valeurs expérimentales obtenues semblent en bon accord avec ces ordres de grandeur.

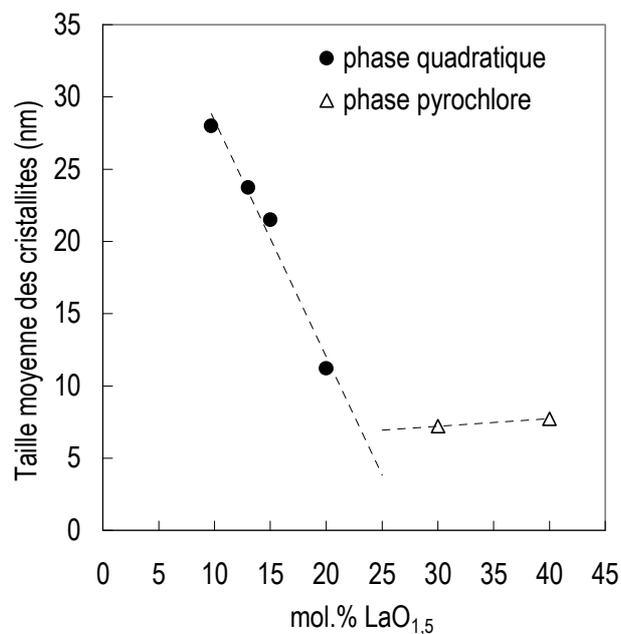


Figure III-9: Estimation de la taille moyenne des cristallites des poudres LZ.

III.2.2. Analyse microstructurale

L'analyse microscopique des poudres LZ après calcination sous air à $950^{\circ}C$ apparaît sur la Figure III-10. Nous pouvons constater sur la micrographie (a) que la morphologie de la poudre 9,7 LZ est quasi similaire à celle de la poudre de zircone yttriée avec une teneur en dopant identique. D'après la micrographie (b) prise à plus fort grossissement, elle semble présenter des agglomérats relativement gros dont la taille peut avoisiner $100\ \mu m$ et

des particules beaucoup plus fines issues de ces mêmes agglomérats. Sur la micrographie (c) relative à la poudre 20LZ, nous distinguons de gros agglomérats composés de petites particules aux arêtes saillantes, et à plus fort grossissement sur la micrographie (d), nous pouvons remarquer qu'elles se détachent des gros agglomérats dont elles sont issues. Cette différence de granulométrie obtenue pour un même temps de broyage peut avoir plusieurs origines. D'une part, l'insertion du lanthane dans la maille de la zircone, à l'origine de contraintes responsables d'une certaine fragilité des particules, facilite leur division par broyage. Même si les particules sont homogènes en taille, il reste encore des agglomérats dans la poudre 20 LZ. De plus, rappelons qu'à cette même teneur en dopant, s'opère la transformation de phase quadratique-pyrochlore. Nous pouvons donc émettre l'hypothèse selon laquelle l'apparition de la phase pyrochlore est à l'origine du caractère « friable » de la poudre. L'augmentation de la teneur en dopant s'accompagne d'une évolution très nette de la microstructure, avec notamment un resserrement de la granulométrie pour la poudre 30 LZ. Les particules apparaissent toujours de plus en plus fines mais leur morphologie a évolué en parallèle de la transformation de phase (micrographies e, f, g de la Figure III-11).

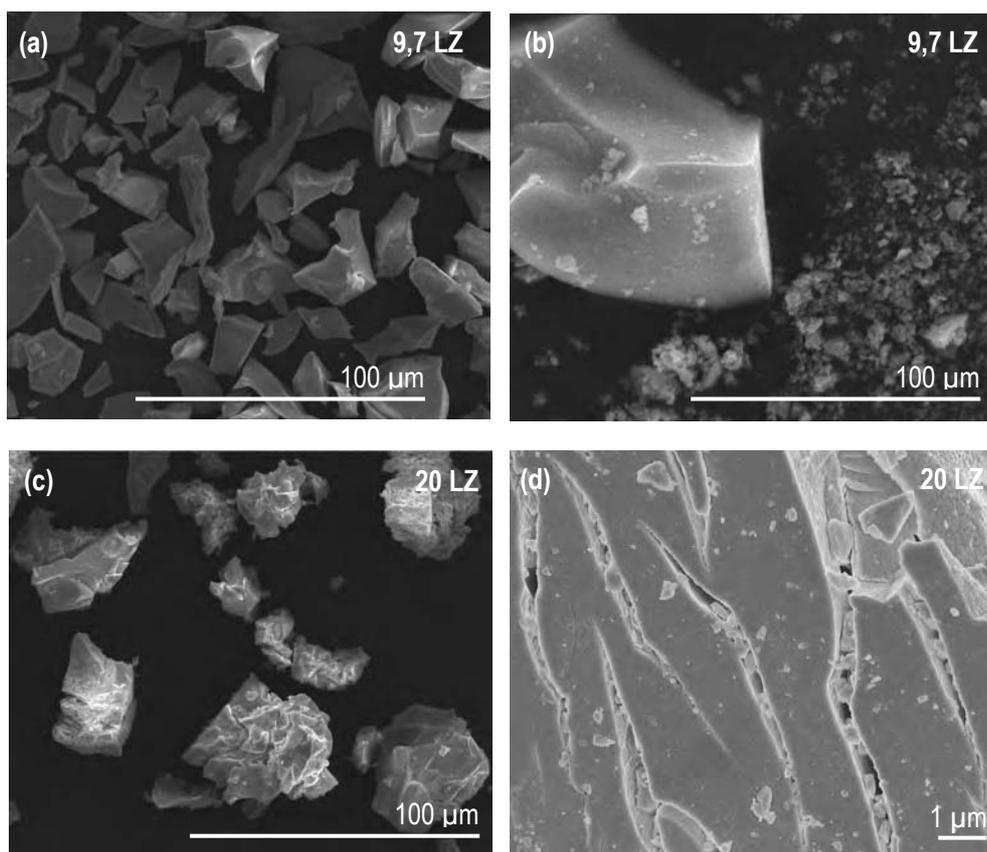


Figure III-10: Evolution microstructurale des poudres de la série LZ en fonction de la teneur en dopant. Hétérogénéité des particules de la poudre 9,7 LZ et affinement des grains lorsque la teneur en dopant augmente (10 minutes de broyage mécanique).

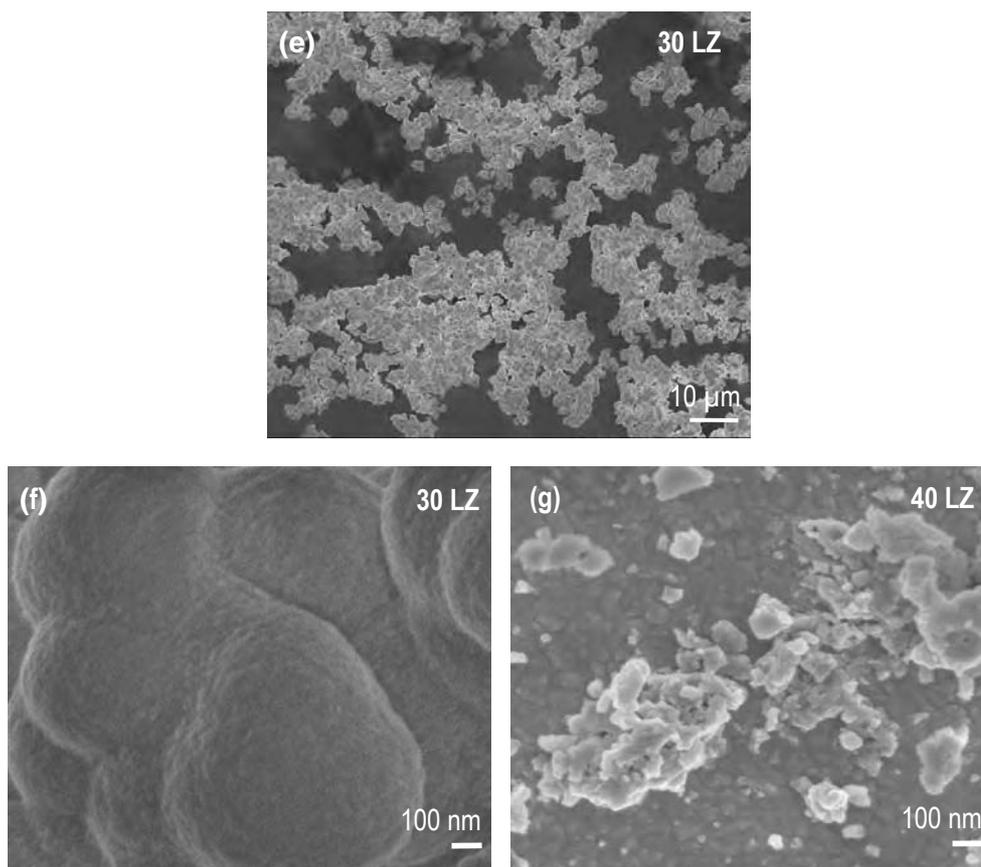


Figure III-11: Cliché MEB des poudres 30 LZ et 40 LZ : poudre 30 LZ à morphologie sphérique (e-f) ; (g) sphères composées de grains fins.

III.2.3. Surfaces spécifiques

Des mesures de surface spécifique basées sur la méthode de B.E.T. ont été menées sur les différentes poudres de zircone substituée au lanthane. D'après la Figure III-12, la surface spécifique est relativement constante jusqu'à 20 %mol. $\text{LaO}_{1,5}$ et croît ensuite linéairement jusqu'à 40% mol. $\text{LaO}_{1,5}$. Pour ces taux de substitution élevés, les surfaces spécifiques mesurées sont en accord avec celles répertoriées dans la littérature. En effet, Tong et al. [5] obtiennent des surfaces spécifiques égales à $17,77 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et $11,33 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ pour des nanocristallites calcinés à 900°C obtenus respectivement par combustion d'acide stéarique et par réaction solide/solide. Quant à Chen et Xu. [7], ils estiment des surfaces spécifiques comprises entre 6,2 et $12,8 \text{ m}^2/\text{g}$ pour des poudres de type $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ obtenues par synthèse hydrothermale. La brusque augmentation des valeurs de surface spécifique à partir de 20% molaire en lanthane peut être directement corrélée à la transition de la phase quadratique vers la phase pyrochlore observée par diffraction de rayons X mais aussi à la diminution de la taille des cristallites à cette même teneur en dopant. Ajoutée à cela, l'analyse microstructurale par MEB a révélé une structure de poudres bien plus aérée constituée d'agglomérats de particules beaucoup plus fines qui peut confirmer et expliquer cette augmentation de surface spécifique.

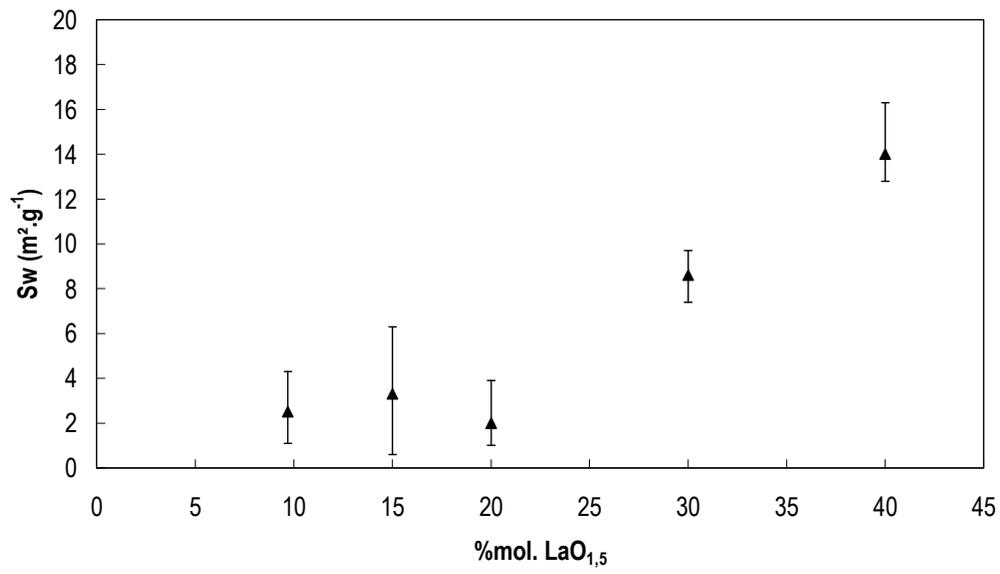


Figure III-12 : Evolution de la surface spécifique des poudres LZ en fonction du taux de substitution.

III.3. Cas des poudres de zircone substituée au samarium

III.3.1. Analyse radiocristallographique

III.3.1.1. Identification des phases cristallines

La superposition des diffractogrammes relatifs à chacune des poudres de zircone dopée samarium est présentée sur la Figure III-13. Quant au Tableau III-5, il récapitule les phases cristallines détectées ainsi que les paramètres de maille associés déterminés par affinement Rietveld. Comme pour les poudres LZ, la symétrie des groupes d'espace $P4_2/nmc$ et $Fm3m$ a été utilisée pour affiner respectivement les phases quadratique et cubique. L'identification des phases cristallines par diffraction de rayons X permet d'affirmer qu'entre 9,7 et 40%mol. en dopant, la zircone dopée au samarium présente trois structures cristallines : d'une structure quadratique à 9,7%mol., elle se transforme en structure cubique de 20% mol. à 30%mol. La transformation de phase se situe pour une teneur en dopant proche de 15%mol. pour laquelle la structure est biphasée bien que la proportion (massique) de phase cubique soit encore négligeable devant celle de la phase quadratique. La troisième phase détectée qui apparaît à 40%mol. en $SmO_{1,5}$ est la phase pyrochlore $Sm_2Zr_2O_7$. Elle reste cependant minoritaire par rapport à la phase cubique. Nous pouvons ainsi remarquer une certaine différence entre le diagramme de phases expérimental de Ondick et Mc Murie [8] et les phases obtenues par voie sol-gel.

Bien que le diagramme de phase expérimental présente la cristallisation de la phase cubique seule dans le même intervalle que par voie sol-gel, les poudres quadratiques synthétisées sont monophasées alors que le diagramme présente un domaine biphasé $m + t$ pour le même intervalle de teneur en dopant. Enfin seul un domaine purement pyrochlore est présenté alors que nous obtenons par voie sol-gel et pour une teneur en dopant égale à 40%mol, une solution solide $C + Pyr$.

La Figure III-14 montre clairement que la tétragonalité des poudres SZ diminue avec la teneur en dopant. Le rapport c/a_f pour la poudre 15 SZ proche de 1,010 atteste de la nature métastable de la phase quadratique tandis que pour la poudre 9,7 SZ, la phase est stable. Pour la poudre 13SZ, il est délicat de conclure en raison d'une valeur c/a_f légèrement supérieure à 1,010.

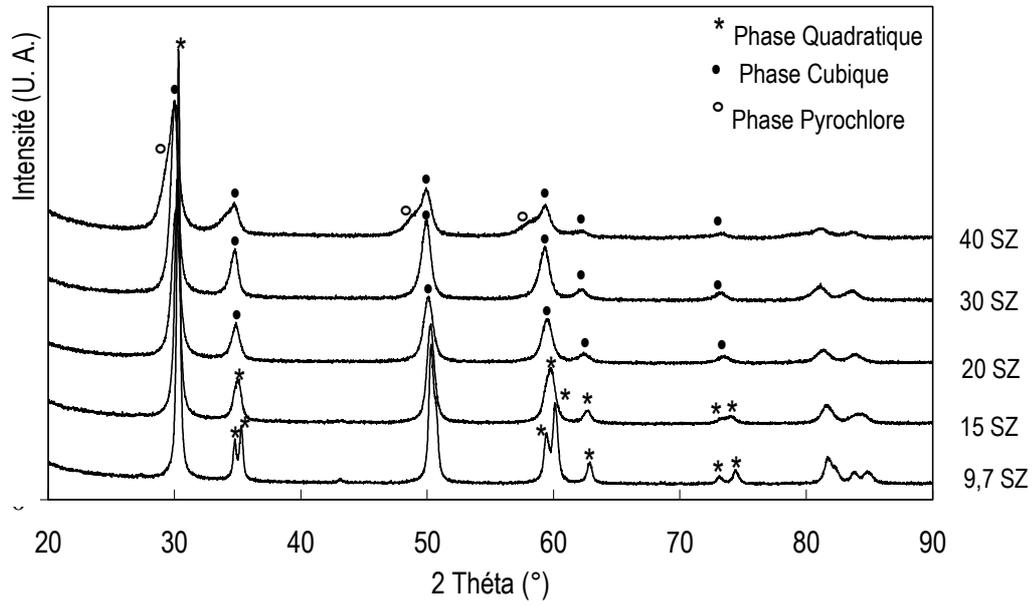


Figure III-13: Superposition des diffractogrammes de la série de poudre de zircone substituée au samarium (série SZ).

% mol SmO _{1,5}	Phases	Paramètre de maille (Å)	c/a _f	% mass.
9,7	Q (t)	a = 3,6132(2) ; c = 5,1838(4)	1,1447	100%
13	Q (t ou t')	a = 3,6217(7) ; c = 5,180(1)	1,01099	100%
15	Q (t')	a = 3,622(2) ; c = 5,175(2)	1,01029	8%
	C	a = 5,144(1)		92%
20	C	a = 5,163(8)		100%
25	C	a = 5,1753(8)		100%
30	C	a = 5,177(2)		100%
33	C	a = 5,1959(9)		100%
36	C	a = 5,2090(8)		100%
40	C	a = 5,2152(2)		90%
	Pyr	a = 10,71(5)		10%

Tableau III-5: Caractéristiques structurales des poudres SZ.

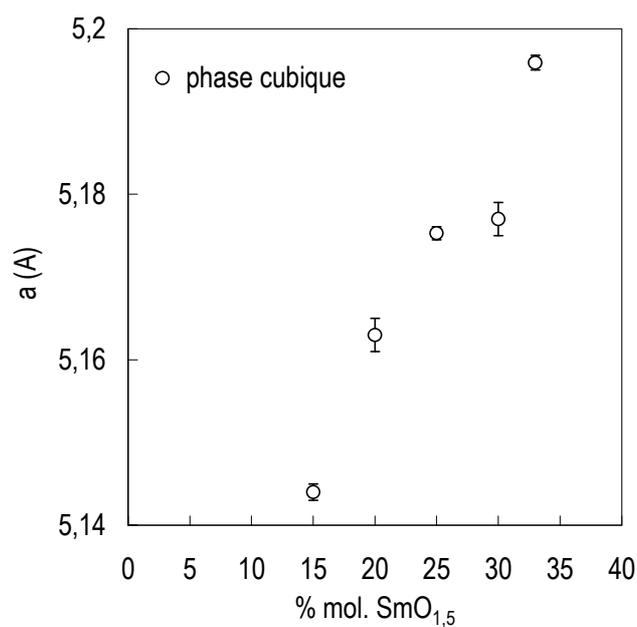


Figure III-14: Evolution du paramètre de maille de la phase cubique des poudres SZ en fonction de la teneur en dopant.

III.3.1.2. Estimation de la taille des cristallites

L'évolution de la taille moyenne des cristallites, toujours calculée à partir de la loi de Scherrer, est également étudiée pour les poudres de zircone SZ en fonction de la structure cristalline. Comme le montre la Figure III-15, la taille des cristallites décroît de manière linéaire avec l'augmentation de la teneur en dopant qu'il s'agisse de la phase quadratique ou cubique.

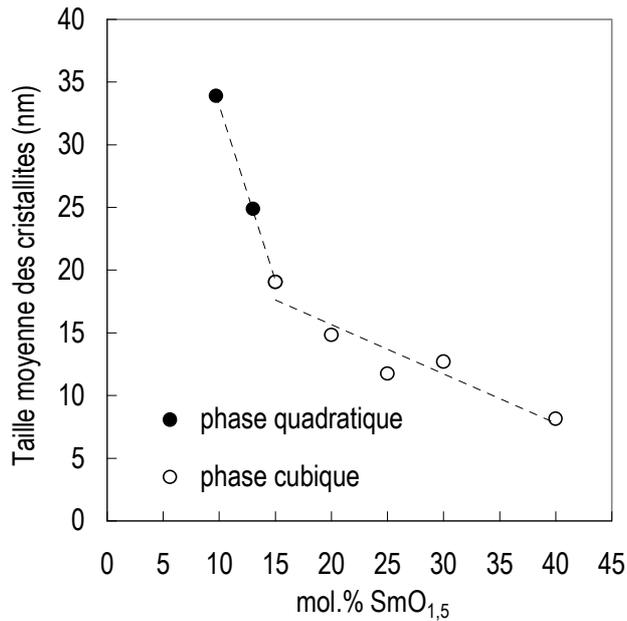


Figure III-15: Estimation de la taille moyenne des cristallites des poudres SZ.

III.3.2. Analyse microstructurale

Les micrographies présentées sur la Figure III-16 sont celles de poudres de zircone dopées respectivement à 9,7, 25 et 30% mol. SmO_{1,5}. La poudre 9,7 SZ quadratique présente une morphologie relativement hétérogène composée d'agglomérats monolithiques pouvant atteindre la dizaine de microns et de particules microniques. Jusqu'à 20% mol. SmO_{1,5}, la morphologie est identique à celle de la poudre 9,7 SZ. En augmentant davantage la teneur en dopant, la microstructure évolue de manière très nette. En effet, à partir de 25%mol. SmO_{1,5}, les particules sont de plus faible taille et plus homogènes puisque peu de particules monolithiques sont présentes. L'évolution morphologique est encore plus nette sur la micrographie de la poudre 30 SZ cubique, qui montre non seulement un resserrement de la granulométrie des agglomérats de fines particules par rapport à la poudre 25 SZ mais aussi une disparition des gros monolithes qui étaient observés sur le cliché de la poudre 9,7 SZ. A ce titre, nous mettons en évidence le fait que l'évolution de la teneur en dopant seule ou associée à celle de la structure cristalline contribue au changement morphologique de la série de

poudres SZ.

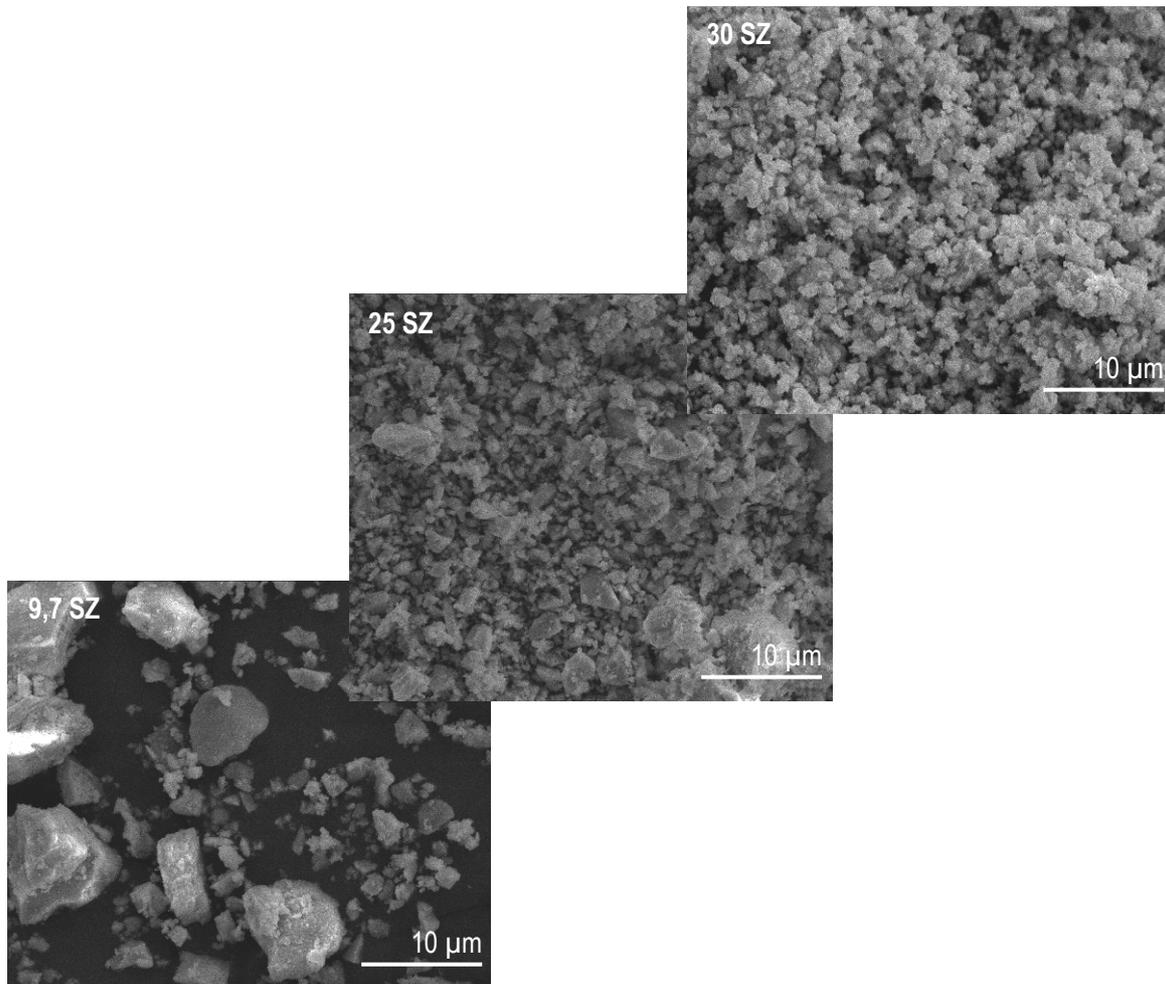


Figure III-16 : Micrographie MEB des poudres 9,7 SZ, 25 SZ et 30 SZ broyées mécaniquement 10 minutes.

III.3.3. Surfaces spécifiques

D'après la Figure III-17, on constate que quel que soit le taux de substitution, la surface spécifique des poudres reste inférieure à $8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Bien que la taille des particules diminue quand le taux de substitution augmente, nous n'observons pas comme dans le cas de la série LZ, d'augmentation de la surface spécifique, ce qui peut témoigner d'une réagglomération des particules fines après l'étape de broyage. Dans tous les cas, les valeurs obtenues ne représentent qu'une tendance et en aucun cas des mesures absolues.

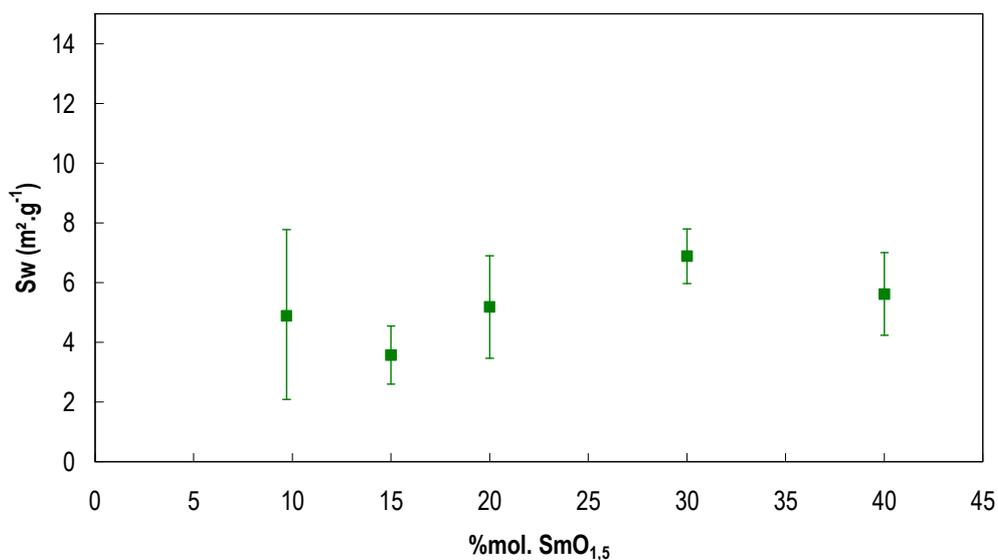


Figure III-17 : Evolution de la surface spécifique des poudres SZ en fonction du taux de substitution.

III.4. Cas des poudres de zircone substituée à l'erbium

III.4.1. Analyse radiocristallographique

III.4.1.1. Identification des phases cristallines

Comme le montre la Figure III-18, les poudres de zircone substituée à l'oxyde d'erbium évoluent progressivement d'une structure quadratique vers une structure cubique pure dès 15% mol. ErO_{1,5}, dont le paramètre de maille a croît de manière linéaire en fonction de la teneur en dopant (Figure III-19 et Tableau III-6). Les phases obtenues après un traitement thermique de trois heures à 950°C semblent en accord avec le diagramme de phase décrit dans le chapitre I puisque ce dernier présente un large domaine cubique à partir de 13% mol. ErO_{1,5} indépendamment de la température. Contrairement au lanthane ou au samarium, l'erbium n'engendre qu'une poudre de zircone monophasée quadratique ou cubique pour la même teneur en dopant considérée.

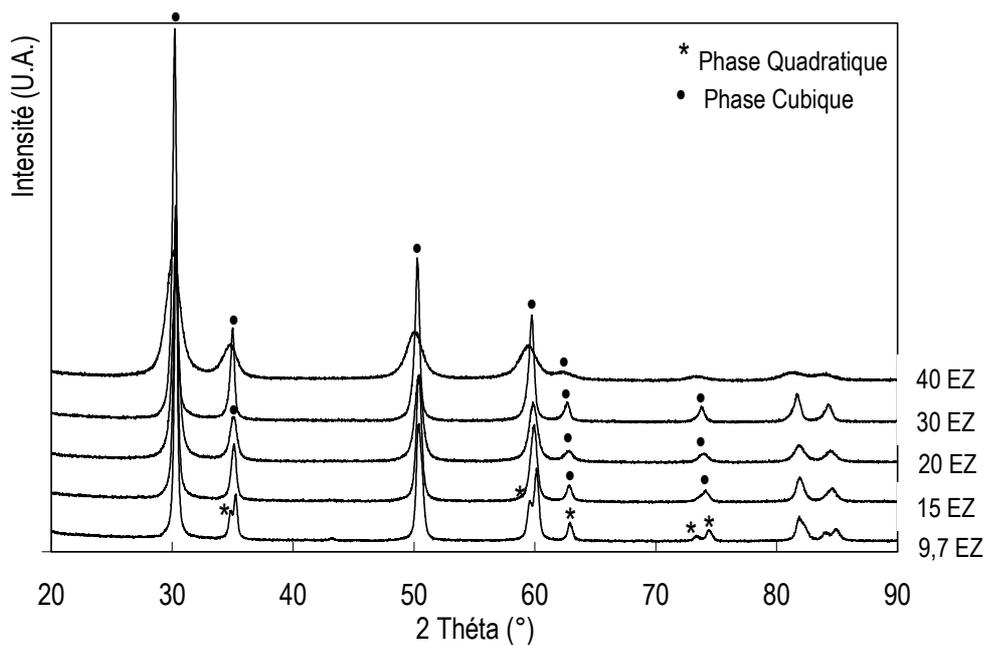


Figure III-18: Superposition des diffractogrammes de la série de poudre de zircone substituée à l'erbium (série EZ).

% mol ErO _{1,5}	Phases	Paramètre de maille (Å)	c/a _r	% mass.
9,7	Q (t)	a = 3,6010(2) ; c = 5,1650(4)	1,01422	100%
13	C	a = 5,1270(8)		100%
15	C	a = 5,1296(6)		100%
20	C	a = 5,1341(4)		100%
25	C	a = 5,1421(1)		100%
30	C	a = 5,142(1)		100%
40	C	a = 5168 (1)		100%

Tableau III-6: Caractéristiques structurales des poudres EZ.

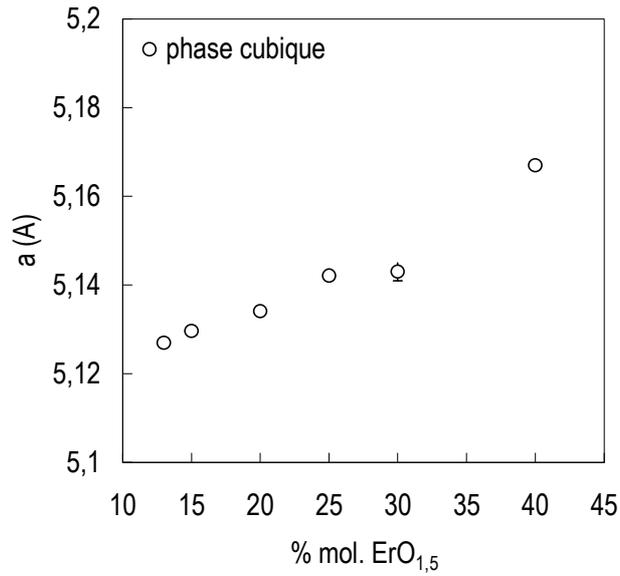


Figure III-19: Evolution du paramètre de maille de la phase cubique des poudres EZ en fonction de la teneur en dopant.

III.4.1.2. Estimation de la taille des cristallites

De la même manière que pour les poudres de la série SZ, la taille estimée des cristallites décroît de globalement avec l'augmentation de la substitution en erbium, quelle que soit la phase cristalline stabilisée (Figure III-20). L'état de dispersion de particules peu homogène à partir de la teneur 25% (cf. III.4.2.) peut expliquer les valeurs de tailles de cristallites à 25% et 30%.

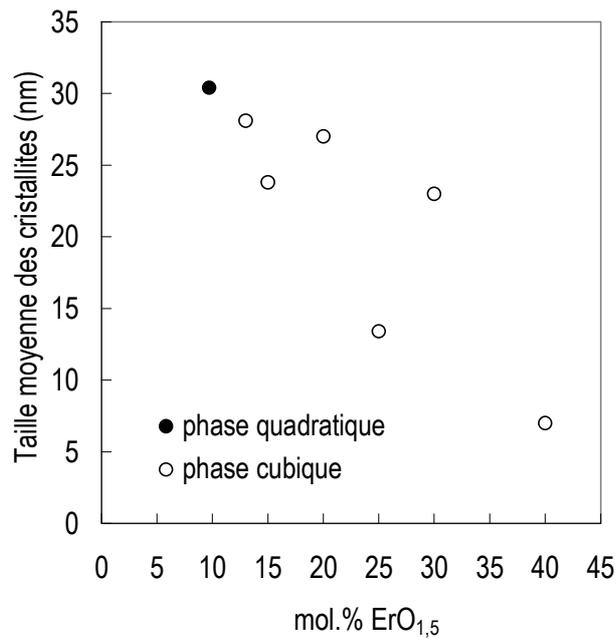


Figure III-20: Estimation de la taille moyenne des cristallites des poudres EZ.

III.4.2. Analyse microstructurale

Au même titre que les poudres présentées précédemment, les poudres de zircon dopée à l'erbium présentent une évolution de morphologie avec la teneur en élément dopant qui suit un affinement granulométrique identique à celui rencontré pour les poudres LZ et SZ (Figure III-21). Nous retrouvons jusqu'à 25% molaire en $\text{ErO}_{1,5}$ une structure (cubique) principalement constituée de monolithes dont la taille diminue avec la teneur en dopant, qui bascule, à partir de 30% molaire en substituant vers une structure beaucoup plus aérée laissant apparaître des agglomérats de fines particules.

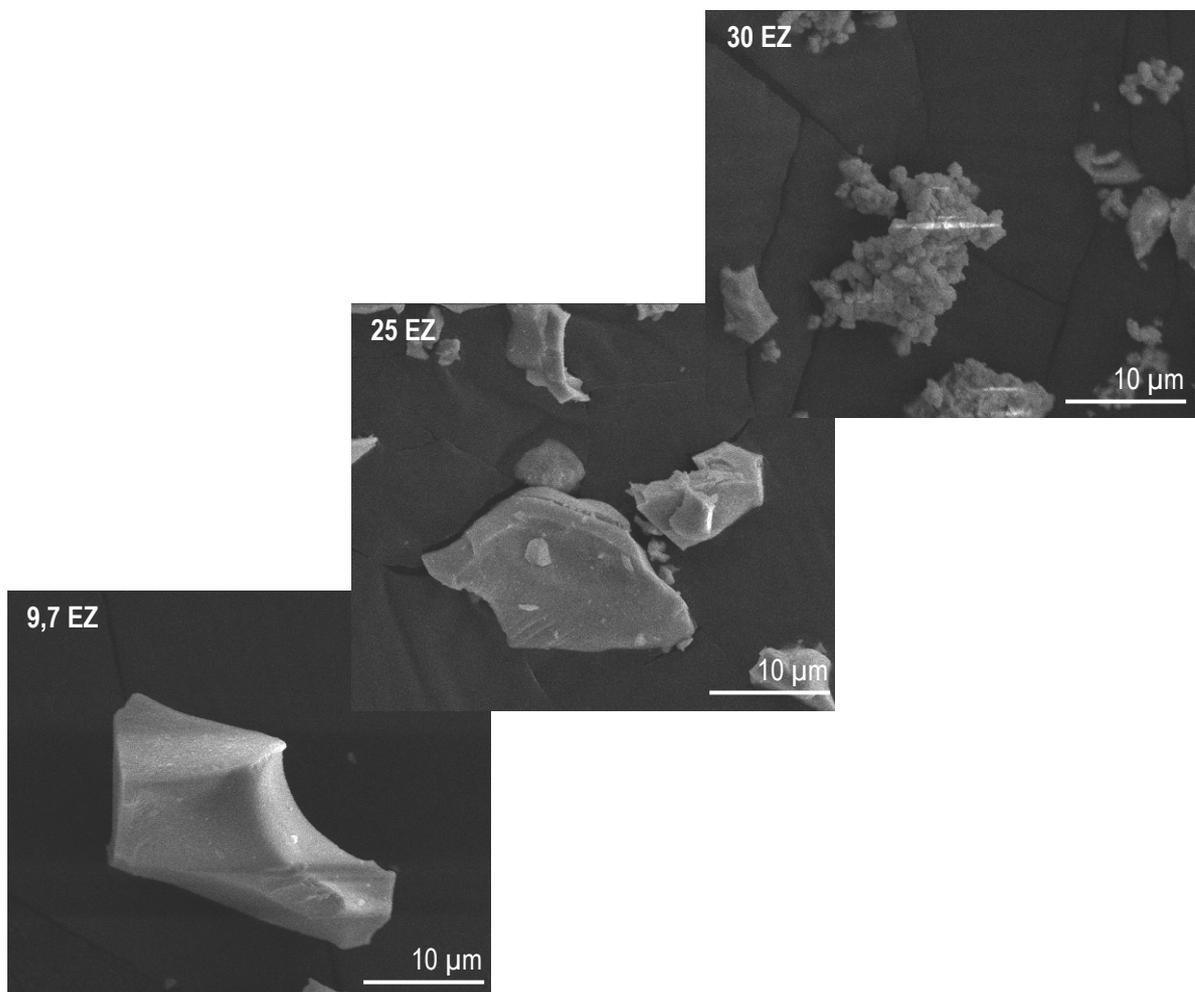


Figure III-21: Micrographie par MEB des poudres 9,7 EZ, 25 EZ et 30 EZ broyées mécaniquement 10 minutes.

III.4.3. Surfaces spécifiques

La série de poudres EZ adopte un comportement similaire à la série SZ dans le sens où l'augmentation du taux de substitution ne semble pas modifier considérablement les valeurs de surface spécifique (Figure III-22). Les variations des valeurs de surface spécifique ne sont pas significatives et l'on obtient sur toute la gamme de substitution des valeurs inférieures à $4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

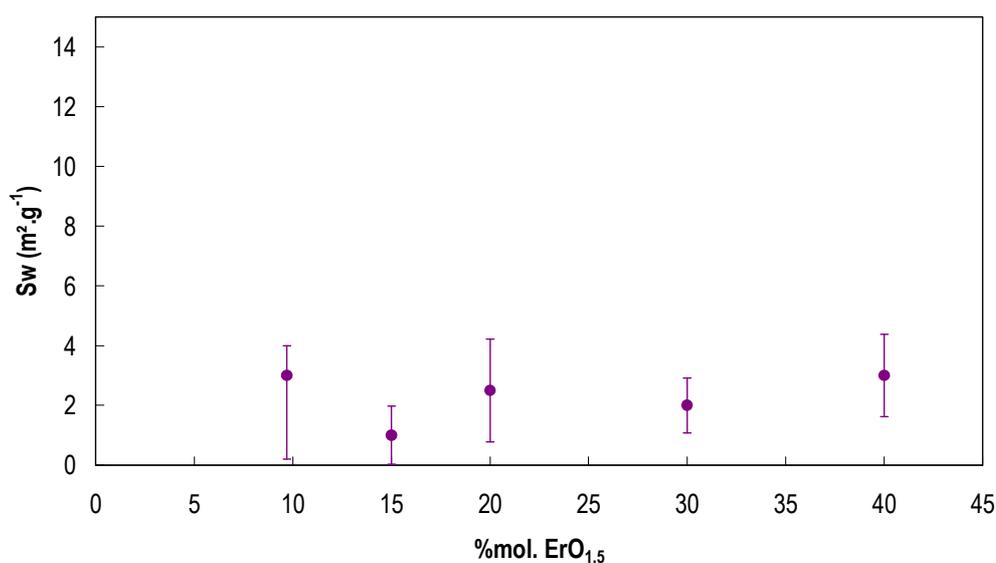


Figure III-22 : Evolution de la surface spécifique des poudres EZ en fonction du taux de substitution.

III.5. Conclusion sur l'élaboration de poudres de zircono dopée par voie sol-gel

Plusieurs séries de solutions solides de zircono dopée yttrium et lanthanides ont été élaborées par la voie sol-gel (voie alcoxyde). Outre la faisabilité démontrée du procédé de synthèse, les résultats obtenus sont par ailleurs très prometteurs car ils mettent en avant un point propre au procédé sol-gel très intéressant pour la suite de l'étude, qui est celui de pouvoir piloter la formulation des revêtements de zircono, en adaptant les propriétés structurales, morphologiques et thermiques des poudres d'oxyde à partir de la nature et de la teneur en élément dopant. De plus, un autre paramètre sur lequel il est important de jouer, validé uniquement dans le cas de la poudre de zircono dopée 9,7%mol.YO_{1,5}, est le mode de séchage du gel. En effet, le séchage supercritique influence également la morphologie finale des oxydes comparé au séchage conventionnel par simple étuvage en induisant une réduction granulométrique de même qu'une augmentation nette de la surface spécifique des particules pour une température de calcination identique. Il serait donc par la suite intéressant de transposer une

telle technique de séchage aux poudres de zircon dopée lanthane, samarium et erbium pour pouvoir disposer de particules de taille réduite même aux plus faibles teneurs en dopant afin de faciliter leur mise en suspension lors de l'élaboration des sols chargés destinés à l'étape de trempage-retrait.

III.6. Choix des poudres pour la mise en forme des revêtements

L'étude des propriétés structurales et microstructurales de plusieurs solutions solides de zircon substituée à l'yttrium et aux lanthanides en fonction de la teneur et de la nature de l'élément sélectionné a été effectuée. Les résultats qui en découlent mettent en évidence l'intérêt d'utiliser certaines poudres en raison des propriétés structurales et/ou morphologiques qu'elles présentent, car elles peuvent avoir un effet bénéfique soit sur la formulation du sol chargé (affinement des grains), soit sur les propriétés d'isolation ou sur les caractéristiques microstructurales des revêtements à haute température développés. Pour discriminer davantage les compositions les plus intéressantes pour de telles applications, il semble également important de connaître, pour les compositions pré-sélectionnées, leur coefficient de dilatation thermique ainsi que leur conductivité thermique, qui demeurent deux caractéristiques thermiques essentielles.

Dans cette optique, les premières poudres choisies pour cette nouvelle étude sont celles dopées 9,7%mol. $\text{YO}_{1,5}$ issues de la voie xérogel (X950) et aérogel (A950), compositions de référence qui présentent la phase métastable t' . Les autres poudres sélectionnées sont celles dopées La, Sm, Er à 30 %mol. en $\text{XO}_{1,5}$ (X = La, Sm, Er). Si la poudre 30 LZ est au départ sélectionnée pour la phase pyrochlore isolante $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ qu'elle possède, toutes les compositions de zircon substituées aux lanthanides apparaissent en effet intéressantes pour l'étape de mise en suspension des poudres en raison de la faible taille des particules observée.

Cette étude s'inscrit également dans une démarche plus fondamentale puisque l'on vise à comprendre l'évolution de la conductivité thermique en fonction de plusieurs paramètres. Le premier est le mode de séchage du gel dont l'influence va être étudiée avec les poudres YSZ. En ce qui concerne les poudres LZ, SZ et EZ, l'intérêt va être de comparer l'influence de la nature du substituant sur les propriétés isolantes des matériaux mais également l'influence de la teneur en substituant pour un même élément de substitution, nécessitant ainsi l'étude supplémentaire des poudres dopées La, Sm, Er à 9,7 %mol. $\text{XO}_{1,5}$ (X = La, Sm, Er).

IV. Propriétés thermiques des poudres sélectionnées en vue de l'élaboration de barrières thermiques sol-gel

IV.1. Caractérisation morphologique des pastilles de zircono substituées à l'yttrium et aux terres rares puis densifiées par Spark Plasma Sintering (S.P.S.)

Les mesures des propriétés thermiques de poudres sélectionnées ont été effectuées sur des pastilles densifiées par Spark Plasma Sintering. Rappelons ici que les pastilles YSZ ont été densifiées à 1000°C pendant 5 minutes tandis que les zircons substitués La, Sm, Er ont subi un cycle de densification plus long et à une température plus élevée de 20 minutes à 1200°C. L'étude de la diffusivité thermique, et surtout la comparaison des valeurs obtenues d'une composition à une autre, nécessite des pastilles hautement densifiées pour que la porosité ne soit pas un facteur influençant l'interprétation de ces valeurs. Pour s'en assurer, une étude microstructurale par microscopie électronique à balayage à effet de champ a été menée sur des fractures de pastilles de zircono dopée La, Sm, Er aux deux teneurs sélectionnées (9,7% mol. et 30% mol.). Cette analyse, présentée sur la Figure III-23, révèle une taille homogène des grains pour chaque échantillon observé mais également un grossissement des grains pour les poudres dopées 30%mol. comparée à celles dopées 9,7%mol. Quelques pores semblent également visibles pour les deux teneurs en dopant sélectionnées mais en général la densification due à la coalescence des grains semble suffisamment importante pour garantir des mesures de diffusivité thermique convenables.

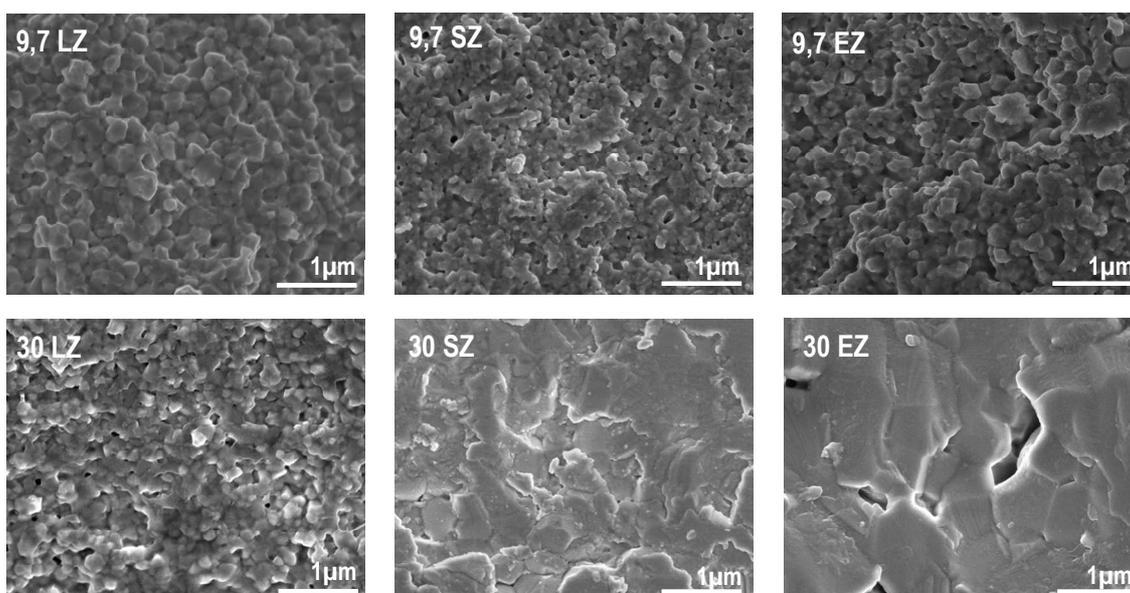


Figure III-23 : Morphologie au cœur des pastilles de zircono dopée La, Sm, Er densifiées par S.P.S. (analyse MEB-FEG).

IV.2. Evaluation de la diffusivité thermique des poudres sélectionnées

Pour toutes les compositions de poudres de zirconie étudiées, les courbes représentant l'évolution de la chaleur spécifique en fonction de la température sont données sur la Figure III-24. La tendance est similaire puisque, dans chaque cas, les valeurs de c_p augmentent lorsque la température croît. Nous pouvons également constater que les valeurs expérimentales obtenues sont très proches des valeurs théoriques (Tableau III-7), calculées selon les règles de Neumann-Kopp [9] à partir des contributions des oxydes simples de départ selon l'équation III-1 et l'équation III-2:

$$C_{pm}(Zr_{(1-x)}Re_xO_{2-x/2}) = (1-x) C_{pm}(ZrO_2) + x/2 C_{pm}(Re_2O_3) \quad \text{Équation III-1}$$

$$C_{pm}(La_2Zr_2O_7) = 2 C_{pm}(ZrO_2) + C_{pm}(La_2O_3) \quad \text{Équation III-2}$$

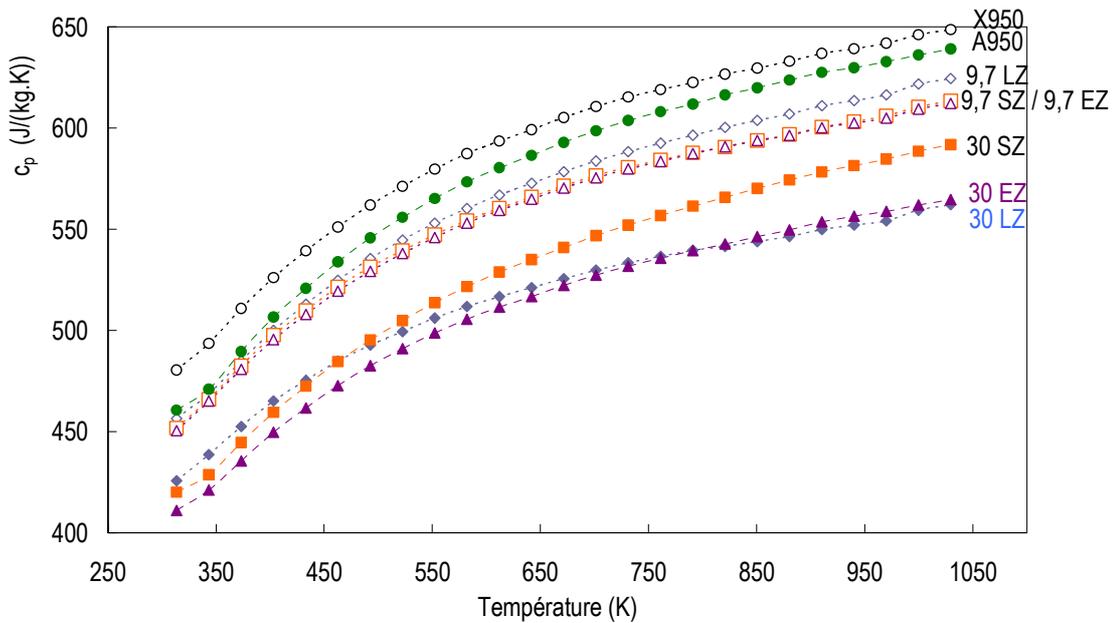


Figure III-24 : Evolution de la chaleur spécifique des poudres en fonction de la température.

Poudres	Valeurs expérimentales à 298 K		Valeur théoriques à 298 K
	c_p (J. kg ⁻¹ . K ⁻¹)	c_{pm} (J. mol ⁻¹ . K ⁻¹)	c_{pm} (J. mol ⁻¹ . K ⁻¹)
X950 (YSZ)	450	55,0	55,7
A950 (YSZ)	470	57,4	55,7
9,7 LZ	445	56,5	56,0
9,7 SZ	442	56,5	56,4
9,7 EZ	440	57,1	56,0
30 LZ	418	239	221
30 SZ	410	56,8	56,7
30 EZ	405	58,2	56,0

Tableau III-7 : Comparaison entre les valeurs de chaleur spécifique molaire c_{pm} (J.mol⁻¹.K⁻¹) expérimentale et théorique calculée selon la loi de Neumann-Kopp.

Suite aux mesures des chaleurs spécifiques, les valeurs de conductivité thermique (λ) des poudres sélectionnées à la température ambiante, ont pu être calculées selon l'équation III-3:

$$\lambda = D_{th}(T) c_p(T) \rho(T) \quad \text{Équation III-3}$$

Pour chaque composition de poudre, les valeurs de diffusivité thermique (D_{th}), de chaleur spécifique (c_p), de masse volumique apparente (ρ) et enfin de conductivité thermique sont répertoriées dans le Tableau III-8. Les valeurs de diffusivité thermique données correspondent dans tous les cas à une moyenne faite sur 4 mesures.

Il faut savoir que la théorie prévoit une conductivité thermique directement proportionnelle au libre parcours des phonons (vibration dans le réseau) [10]. Elle démontre également que la substitution de l'ion tétravalent Zr^{4+} par un ion trivalent tels que Y^{3+} , La^{3+} , Sm^{3+} , Er^{3+} , s'accompagne de la formation d'une lacune d'oxygène dans la maille afin de maintenir son électroneutralité, si bien que l'augmentation de la concentration en lacune d'oxygène due à une augmentation de la teneur en dopant devrait engendrer une diminution de la conductivité thermique. Les résultats expérimentaux obtenus confirment bien ce résultat puisque pour un même dopant, la conductivité thermique diminue lorsque la quantité $XO_{1.5}$ ($X = La, Sm, Er$) augmente. Par conséquent, les poudres 30 LZ, 30 SZ et 30 EZ présentent respectivement de meilleures propriétés isolantes que les poudres 9,7 LZ, 9,7 SZ et 9,7 EZ.

En ce qui concerne l'influence du dopant pour une même teneur en élément de substitution, nous pouvons observer que le dopage au samarium permet d'obtenir une conductivité thermique inférieure à celle obtenue pour un dopage à l'erbium. Ceci vient du fait que le rayon ionique de l'ion Sm^{3+} (0,1079 nm) est plus grand que celui de l'ion Er^{3+} (0,1004 nm) et qu'il limite ainsi le libre parcours moyen des phonons dans la maille de la zirconne. Devant ces considérations, l'échantillon 9,7 LZ devrait présenter une conductivité thermique plus faible que les échantillons 9,7 SZ et de 9,7 EZ puisque le cation La^{3+} (0,1160 nm) est plus gros que les deux mentionnés précédemment. Le même constat peut se faire pour la poudre 30 LZ plus conductrice que les compositions 30 SZ et 30 EZ. L'hétérogénéité de l'épaisseur des pastilles cylindriques peut être une explication à ce problème d'interprétation. L'explication la plus probable demeure la différence de structure cristalline entre les poudres cubiques 30 SZ et 30 EZ et la poudre 30 LZ pyrochlore qui présente manifestement un comportement particulier.

Pour les poudres de zirconne dopée yttrium issues des deux modes de séchage, les valeurs calculées de conductivité thermique diffèrent. Ceci est très certainement dû à la différence de densité des pastilles après densification par frittage flash, et notamment à la présence d'une porosité plus importante dans le cas de l'échantillon X950, qui induit un abaissement de la diffusivité thermique et donc de la conductivité thermique. Comme les valeurs de conductivité thermique sont généralement données pour des matériaux massifs 100% denses, celle de la poudre A950 apparaît la plus significative pour décrire les propriétés isolantes de la zirconne yttrée, d'autant plus que c'est cette poudre qui sera préférentiellement utilisée pour la mise en œuvre des nouveaux revêtements sol-gel.

Exceptée pour la poudre 9,7 LZ, la conductivité thermique à la température ambiante des poudres de zirconne sélectionnées substituées au lanthane, samarium et erbium est comprise entre 1,59 et 2,41 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Ces résultats prouvent ainsi que ces poudres de stœchiométrie contrôlée présentent des propriétés d'isolation thermique supérieures à celles de la poudre issue de la voie aérogel A950 (2,44 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$). Ces valeurs expérimentales, associées à celle reportée par Wu et al. pour la solution solide ZrO_2 -7 wt% Y_2O_3 (3,0 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) [11] confirment l'intérêt d'utiliser de tels substituants par rapport à l'yttrium pour jouer le rôle de bouclier thermique dans une barrière thermique architecturée.

Poudres	ρ (g.cm ⁻³)	C_p extrapolated (J. kg ⁻¹ . K ⁻¹)	D_{th} (10 ⁻⁶ m ² . s ⁻¹)	λ (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)
A950 (YSZ)	5,96	450	0,912	2,44
X950 (YSZ)	5,36	470	0,85	2,14
9,7 LZ	5,46	445	1,43	3,47
9,7 SZ	5,56	442	0,78	1,91
9,7 EZ	5,20	440	0,91	2,08
30 LZ	5,71	418	1,01	2,41
30 SZ	6,35	410	0,61	1,59
30 EZ	6,49	405	0,64	1,69

Tableau III-8: Tableau récapitulant les valeurs de chaleur spécifique, de diffusivité thermique et de conductivité thermique à température ambiante des compositions sélectionnées.

IV.3. Evaluation des coefficients de dilatation thermique (C.D.T.)

Sur la Figure III-25, la dilatation spécifique de chaque poudre sélectionnée est représentée de la température ambiante à 1000°C. Comme on peut le voir, les poudres X950, A950, 9,7 LZ, 9,7 SZ, 9,7 EZ, 30 SZ et 30 EZ présentent le même comportement. On distingue en effet de manière très nette une augmentation linéaire de la dilatation thermique en fonction de la température, qui s'explique par l'augmentation de la distance interatomique avec la température. La nature du dopant ne semble pas influencer de manière très significative le comportement en température puisque les courbes relatives aux poudres X950, A950, 9,7 SZ et 9,7 EZ semblent se superposer. Les coefficients de dilatation thermique moyens (CDT) ainsi obtenus sont très proches et respectivement égaux à $11,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $11,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $11,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $11,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (Tableau III-9). Pour les poudres de zircone yttrée, les valeurs obtenues sont en accord avec les CDT des poudres 3YSZ ($11,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) et 8YSZ ($10,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) reportés par Cao et al [12]. Comme la zircone yttrée est le matériau classiquement utilisé en raison de son CDT proche de celui des superalliages, nous aurions pu nous attendre à des écarts plus significatifs entre les CDT des poudres YSZ et ceux des poudres substituées au samarium et à l'erbium, avec notamment des CDT supérieurs pour les premières citées. Ces résultats peuvent provenir d'une densification des poudres SZ et EZ légèrement plus faible qui facilite la dilatation des éprouvettes.

Un autre constat évident est la différence de comportement des poudres LZ comparé aux autres séries de poudres pour des conditions en température identiques. En effet alors que la poudre 9,7 LZ possède un CDT bien inférieur à celui des poudres 9,7 SZ et 9,7 EZ, la poudre 30 LZ présente un coefficient de dilatation qui

augmente de 20°C à 800°C, puis qui décroît de 800°C à 900°C pour finalement croître de 900°C à 1050°C. Ce phénomène est atypique pour cette poudre présentant la phase pyrochlore pure qui ne subit aucune transformation de phase en température. Cependant, cette faible dilatation thermique peut être corrélée à la fragilité des pastilles observées après frittage par SPS et à l'existence probable de fissures au cœur de celles-ci.

Dans tous les cas, quelle que soit la nature de la terre rare, le CDT des poudres sélectionnées décroît avec l'augmentation de la teneur en substituant. Ce phénomène peut s'expliquer par l'introduction dans la maille de la zircon, de cations de rayon ionique plus grand en plus grande concentration, qui limite la dilatation du réseau. Cette hypothèse n'est cependant pas en accord avec les travaux de Liu and al. qui démontrent que les CDT de solutions solides de zircons dopées au samarium de formule $\text{Sm}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x/2}$ ($0.2 < x < 0.5$) croissent lorsque la teneur en substituant augmente [13].

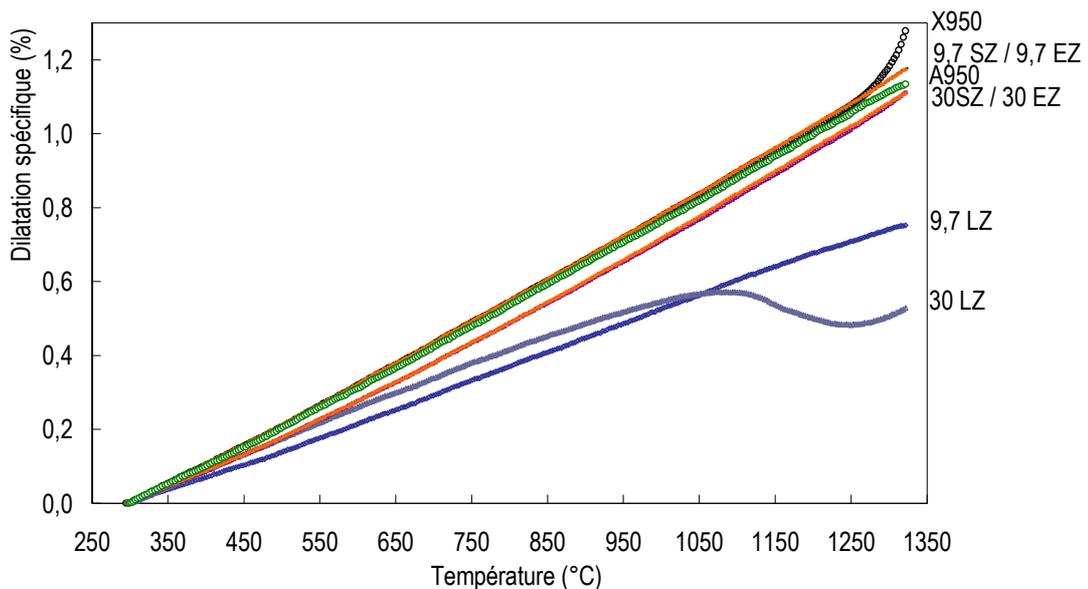


Figure III-25 : Dilatation spécifique des poudres sélectionnées entre la température ambiante et 1050°C.

Poudres	CDT ($10^{-6} \cdot K^{-1}$)
X950	11,0
A950	11,2
9,7 LZ	7,44
9,7 SZ	11,3
9,7 EZ	11,3
30 LZ	5,25
30 SZ	10,5
30 EZ	10,7

Tableau III-9 : Coefficients de dilatation thermique (CDT) moyens des poudres sélectionnées.

IV.4. Conclusion sur les propriétés thermiques des poudres sélectionnées

Le choix des matériaux composant les barrières thermiques est principalement conditionné par leur conductivité thermique et leur coefficient de dilatation thermique. Il a donc été important de déterminer ces caractéristiques pour les poudres retenues pour l'élaboration de revêtements sol-gel. A cela se rajoutent les informations obtenues au niveau de leurs propriétés structurale, morphologique et thermique qui vont nous permettre de définir des architectures innovantes et théoriquement optimisées pour les barrières thermiques. L'ordre d'empilement des couches dans ces nouveaux systèmes peut donc être à présent ajusté. Nous pouvons d'ores et déjà affirmer le maintien d'une couche de zircone yttriée à l'interface système céramique / sous-couche puisqu'elle présente la phase t' et un CDT proche de celui de la sous-couche, et en surface le dépôt d'une couche de zircone dopée lanthane, samarium, ou encore erbium pour favoriser une bonne isolation thermique.

Références bibliographiques

- [1] C. N. Chervin, B. J. Clapsaddle, H. W. chiu, A. E. Gash, J. H. Satcher, S. M. Kauzlarich, Aerogel synthesis of yttria-stabilized zirconia by a non-alkoxyde sol-gel route, *Chemistry of Materials*, 17 (2005) 3345-3351.
- [2] A. Chandra Bose, R. Ramamoorthy, S. Ramasamy, Formability of metastable tetragonal solid solution in nanocrystalline NiO-ZrO₂ powders, *Materials Letters*, 44 (2000) 203-207.
- [3] P. Thangadurai, V. Sabarinathan, A. Chandra Bose, S. Ramasamy, Conductivity behaviour of a cubic/tetragonal phase stabilized nanocrystalline La₂O₃-ZrO₂, *Journal of Physic and Chemistry of Solids*, 65 (2004) 1905-1912.
- [4] P. Thangadurai, A. Chandra Bose, S. Ramasamy, Phase stabilization and structural studies of nanocrystalline La₂O₃-ZrO₂, *Journal of Materials Science*, 40 (2005) 3963-3968.
- [5] Y. Tong, Y. Wang, Z. Yu, X. Wang, X. Yang, L. Lu, Preparation and characterization of pyrochlore La₂Zr₂O₇ nanocrystals by stearic acid method, *Materials Letters*, 62 (2008) 889-891.
- [6] A. Zhang, M. Lü, Z. Yang, G. Zhou, Y. Zhou, Systematic research on RE₂Zr₂O₇ (RE= La, Nd, Eu and Y) nanocrystals: Preparation, structure and photoluminescence characterization, *Solid State Sciences*, 10 (2008) 74-81.
- [7] D. Chen, R. Xu, Hydrothermal synthesis and characterization of La₂M₂O₇ (M = Ti, Zr) powders, *Materials Research Bulletin*, 33 (1997) 409-417.
- [8] H.M. Ondik, H.F. McMurie, Phase diagrams for zirconium and zirconia systems, *The American Ceramic Society* (1998) 525.
- [9] J. Leitner, P. Chuchvalec, D. Sedmidubsky, A. Strejc, P. Abrman, Estimation of heat capacities of solid mixed oxides, *Thermochemical Acta*, 395 (2003) 27-46.
- [10] P.G. Klemens, Theory of thermal conductivity in solids, in: R.P Tye (Ed.), *Thermal Conductivity*, Academic Press, London, 1 (1969) 1-68.
- [11] J. Wu, X.Z. Wei, N.P. Padture, P.G. Klemens, M. Gell, E. Garcia, P. Miranzo, M.I. Osendi, Low thermal conductivity rare earth zirconates for potential thermal barrier coatings applications, *Journal of American Ceramics Society*, 85 (2002) 3031-3035.
- [12] X.Q. Cao, R. Vassen, D. Stover, Ceramic materials for thermal barrier coatings, *Journal of European Ceramics Society*, 24 (2004) 1-10.
- [13] Z.G. Liu, J.H. Ouyang, B.H. Wang, Y. Zhou, J. Li, Thermal expansion and thermal conductivity of Sm_xZr_{1-x}O_{2-x/2} (0.1<x<0.5), *Ceramics International*, 35 (2009) 791-796.

Chapitre 4

Mise en œuvre sur substrats métalliques de revêtements monocouche et d'architectures de zircone substituée

Ce chapitre a pour but de présenter, du point de vue de leur mise en œuvre et de leur morphologie, les revêtements céramiques obtenus par la voie sol-gel en vue d'applications de type barrières thermiques. L'influence de la nature des poudres utilisées et du mode d'élaboration choisi sera par ailleurs largement commentée. En préambule de ces résultats expérimentaux est présentée une partie bibliographique axée sur de nouvelles formulations et différents types d'architectures étudiés pour le développement de barrières thermiques innovantes.

I. Etat de l'art des barrières thermiques multicouches isolantes

I.1. De nouveaux matériaux pour les barrières thermiques conventionnelles

La fonction première que doit remplir une barrière thermique est de limiter la diffusion de chaleur jusqu'au superalliage. Cette isolation thermique est apportée à la fois par la morphologie du revêtement céramique, mais également par son épaisseur et la nature du matériau qui le compose. Par ailleurs, pour disposer des barrières thermiques performantes, il est important de discriminer les matériaux qui présentent de bonnes propriétés d'isolation thermique mais également une tenue mécanique suffisante et compatible avec la fonction à assurer par la pièce revêtue.

Si, jusqu'à présent, les barrières thermiques élaborées sont à base de zircone yttrée, il semble que depuis quelques années, les recherches s'orientent autour de barrières thermiques composées de nouveaux matériaux qui doivent répondre à de nombreuses exigences. Ils doivent en effet posséder un haut point de fusion, ne présenter aucune transformation de phase entre la température ambiante et la température de fonctionnement, avoir une faible conductivité thermique, une bonne inertie chimique, présenter un coefficient de dilatation proche de celui du substrat métallique et être très adhérents sur ce dernier. Pour répondre à ces critères, de nombreux travaux se sont concentrés autour de zircons dopés avec des éléments appartenant à la famille des lanthanides.

En particulier, la zircone dopée au lanthane, qui présente la phase pyrochlore $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ est un matériau prometteur en raison de sa conductivité thermique faible, et de sa haute stabilité jusqu'à son point de fusion. Ce matériau présente cependant l'inconvénient d'avoir un coefficient de dilatation de $9,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ jusqu'à 1000°C suffisamment éloigné de celui des superalliages ($17,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ jusqu'à 1000°C pour une couche NiCoCrAlY) pour générer des contraintes thermomécaniques à l'interface substrat/céramique, ce qui risque de conférer au revêtement une durée de vie plus faible dans les conditions réelles de fonctionnement [1].

Cet inconvénient peut être évité par l'ajout d'oxyde de cérium [2], qui permet d'augmenter voire d'ajuster le coefficient de dilatation thermique (C.D.T.) à une valeur proche de $10 \cdot 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$ à 1000°C . Pour ces mêmes raisons, Xu et al.[3] préfèrent l'élaboration d'une barrière thermique monocouche par EB-PVD de type $\text{La}_2(\text{Zr}_{0,7}\text{Ce}_{0,3})_2\text{O}_7$ qui présente non seulement un C.D.T. ($10 \cdot 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$ à 1000°C) proche de celui de la zircone yttrée mais également une conductivité 60% plus faible à 1000°C ($0,87 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), ainsi qu'une stabilité de phase

de la température ambiante à 1200°C tout à fait intéressante pour l'application barrière thermique.

Cao et al.[4] étudient dans la même optique l'oxyde mixte $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ qui a l'avantage de ne présenter aucune transformation de phase jusqu'à 1400°C, ainsi qu'une conductivité thermique faible (0,60 W. m⁻¹.K⁻¹ à 1000°C, densité 67%). Cependant, si son C.D.T. augmente en température jusqu'à atteindre une valeur palier élevée proche de 13.10⁻⁶. K⁻¹ entre 500°C et 1100°C, ses valeurs chutent considérablement entre 180°C et 300°C. La contraction thermique des oxydes, régie par plusieurs mécanismes, s'explique ici selon les auteurs par le fait que les mouvements transversaux des atomes d'oxygène dans les liaisons M-O-M' (M, M', atomes métalliques) sont plus importants que les forces de vibration du réseau. Une alternative à ce phénomène semble avoir été trouvée en substituant partiellement les oxydes simples La_2O_3 et CeO_2 par la zircone comme présentée précédemment.

Une autre composition innovante envisagée pour constituer une barrière thermique monocouche par EB-PVD est une zircone codopée à l'oxyde d'yttrium et de niobium [5]. L'ajout du niobium (5%mass. Nb_2O_5) à la composition usuelle de zircone yttriée dopée 8%mass. Y_2O_3 réduit de moitié la conductivité thermique moyenne de la barrière thermique (0,542 W. m⁻¹. K⁻¹) entre 25°C et 800°C. Ce résultat est attribué non seulement à l'augmentation de la porosité du revêtement induit par une diminution de la dureté du revêtement, mais également par la diminution du libre parcours moyen des phonons due aux différences de rayons ioniques entre la matrice de zircone et les dopants.

Bien que l'isolation thermique constitue la première fonction d'une barrière thermique, il est également impératif qu'elle présente une bonne tenue mécanique. Pour cela, il semble que la voie la plus prometteuse soit l'élaboration de systèmes barrières thermiques multicouches. Le but est de conserver voire d'augmenter les propriétés isolantes des systèmes monocouche tout en augmentant leurs propriétés mécaniques en température, ce qui permet d'utiliser les avantages et pallier les inconvénients liés à l'utilisation d'un seul et unique matériau.

I.2. Barrières thermiques bicouches à gradient de composition

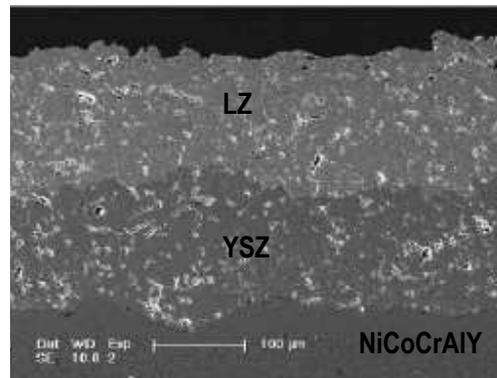
De nombreux auteurs proposent le développement de systèmes barrières thermiques bicouches à gradient de composition dans lesquels chaque couche du revêtement remplit une fonction particulière. Dans un premier temps, la couche à l'interface barrière thermique/sous-couche a pour rôle d'accommoder les contraintes thermomécaniques. Pour s'affranchir ainsi des contraintes importantes générées à la surface de la sous-couche métallique, du fait de l'écart trop important qui peut exister entre les coefficients de dilatation thermique du revêtement et du substrat métallique, le matériau déposé doit posséder le coefficient de dilatation thermique le plus élevé et le plus proche de celui du substrat métallique. Sur cette couche céramique interfaciale va être déposée la deuxième couche qui, elle, doit jouer avant tout le rôle de bouclier thermique et donc posséder une conductivité thermique faible.

En suivant ce schéma de construction, Vassen et al. [6] développent par procédé plasma des systèmes bicouches avec à l'interface une couche YSZ et en surface une couche constituée de la phase pyrochlore

reconnue pour être très isolante, soit à base de lanthane ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$), soit à base de gadolinium ($\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$). L'architecture $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{YSZ}$ élaborée par EB-PVD par Xu. et al. [7] est de toute évidence plus résistante au test d'oxydation cyclique (30min à 1200°C suivi d'une trempe à l'ambiante) en tenant 2913 cycles contre respectivement 588 cycles et 2243 pour les barrières monocouche $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ et YSZ. La dégradation du système bicouche provient d'une part de la décohésion des deux couches céramiques et de la formation de fissures verticales dans la couche YSZ. La formation de la phase monoclinique à l'interface des deux couches peut expliquer la délamination préférentielle à cet endroit.

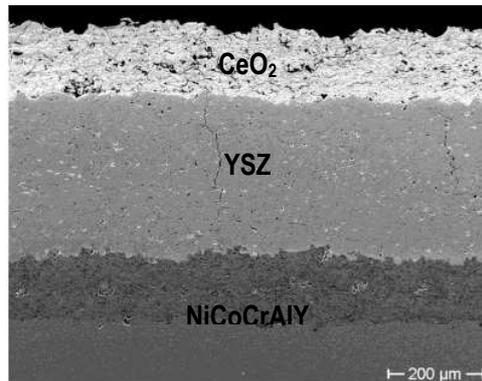
Dai et al. [8], quant à eux, démontrent que l'épaisseur de la couche interfaciale influence la durée de vie de la barrière thermique et conditionne également la zone d'initiation des fissures dans le revêtement bicouche LZ/YSZ (Figure IV-1). Les barrières thermiques composées d'une couche YSZ comprise entre 100 et $150\mu\text{m}$ sont les plus résistantes en oxydation cyclique. Si la couche YSZ dépasse $150\mu\text{m}$, la durée de vie du système total diminue mais reste bien supérieure à celle d'une barrière thermique YSZ monocouche. Plusieurs hypothèses pourraient expliquer cette fracture : une couche de zircone dopée lanthane trop fine pour répondre correctement à sa fonction d'isolation thermique ou encore l'oxydation de la sous-couche, qui accroît la quantité d'alumine à l'interface zircone yttrée/sous-couche et qui provoque un phénomène de cloquage à l'interface zircone/sous-couche avant la délamination de la barrière.

Figure IV-1: Image MEB, vue en coupe du revêtement bicouche LZ/YSZ ($150\mu\text{m}/150\mu\text{m}$) obtenu par projection plasma [8].



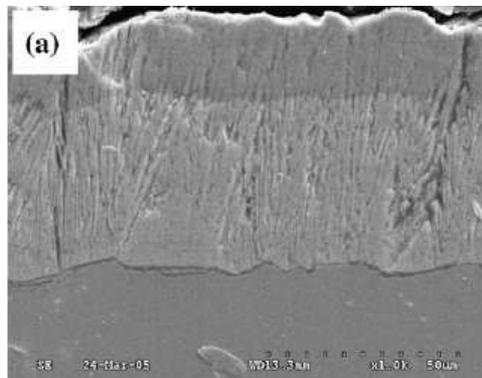
Toujours dans l'idée qu'un matériau ne peut posséder, à lui seul, toutes les propriétés nécessaires, Wilden et Wank [9] ont élaboré, également par procédé plasma, une barrière thermique constituée d'une première couche de zircone yttrée et d'une seconde à base d'oxyde de cérium (Figure IV-2). Ce matériau présente l'avantage d'être inerte vis-à-vis d'un environnement agressif (soufre) et de ne pas présenter de transformation de phase au refroidissement. Il possède par ailleurs un coefficient de dilatation égal à 13.10^{-6}K^{-1} très proche de celui des superalliages base nickel, ainsi qu'une conductivité thermique inférieure au composé YSZ ($2,77\text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$ à 1273 K) qui le rend très intéressant pour l'application barrière thermique. En revanche, son utilisation ne peut être envisagée que dans un système multicouche en raison de sa forte interaction avec les sous-couches MCrAlY.

Figure IV-2 : Image MEB, vue en coupe du revêtement bicouche CeO₂/YSZ obtenu par projection plasma [9].



D'autres systèmes barrière thermique ont vu le jour, comme celui de Wei et al. [10], déposé sur une sous-couche NiCoCrAlY par procédé EBPVD (Figure IV-3). Il se compose d'une couche supérieure en zircone yttrée ($10.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ entre 473K et 1473K) et d'une couche inférieure de zircone yttrée substituée à l'oxyde de gadolinium (Gd_2O_3) et d'ytterbium (Yb_2O_3), dont le coefficient de dilatation thermique est égal à $12,7.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (cf.fig.17). Les essais en cyclage thermique confirment une meilleure tenue pour ce nouveau revêtement (360 heures) comparé à un revêtement traditionnel monocouche YSZ (160h).

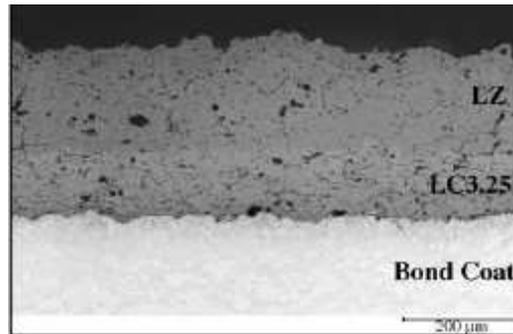
Figure IV-3 : Image MEB, vue en coupe du revêtement bicouche YSZ/YSZ dopée Gd_2O_3 et Yb_2O_3 obtenu par projection EBPVD [10].



D'autres auteurs comme Cao et al. [11], se proposent de s'affranchir de la zircone yttrée, au profit de systèmes constitués d'une couche intermédiaire à base de lanthane et cérium et d'une couche en surface à base de zircone dopée lanthane (Figure IV-4). Les céramiques utilisées pour la couche supérieure ont été retenues en raison de leur faible conductivité thermique (0,52 et 0,6 W/ (m.K)) et de leur processus de frittage lent. Alors que les couches isolées présentent une faible résistance aux cyclages thermiques (29 et 120 cycles), les revêtements double couche, quant à eux, connaissent une résistance cumulée beaucoup plus longue (225 et 150 cycles). Ce résultat confirme les propos de Cao et Vassen [1] selon lesquels la durée de vie des systèmes barrières

thermiques bicouches peut être jusqu'à 2 à 3 fois plus élevée que celle des systèmes monocouches. Il semble toutefois que la différence entre les valeurs des coefficients de dilatation thermique entre les deux couches soit à l'origine des craquelures en bord d'échantillons et que ce phénomène pourrait être notablement réduit si une couche fonctionnelle, présentant des propriétés thermomécaniques intermédiaires, se formait entre ces deux couches.

Figure IV-4 : Image MEB, vue en coupe du revêtement bicouche LZ/LC obtenu par projection plasma [11].



En raison de leurs bonnes propriétés thermiques, les compositions à base de zircone dopée au lanthane et de cérium continuent à être étudiées et sont associées à la composition usuelle 8YSZ pour améliorer les propriétés mécaniques du système entier. A titre d'exemple, Ma. et al démontrent toujours une meilleure tenue en oxydation cyclique du système bicouche $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7/8\text{YSZ}$ comparé aux systèmes monocouches associés, qu'il s'agisse d'une barrière élaborée par EB-PVD [12] ou par projection plasma [13], avec, dans les deux cas, une délamination progressive de la couche surfacique isolante.

Le système $\text{La}_2(\text{Zr}_{0,7}\text{Ce}_{0,3})_2\text{O}_7 / \text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$, élaboré par EB-PVD, a été récemment testé en oxydation cyclique [14]. Bien qu'il ait été montré que ces deux composés possèdent des propriétés thermomécaniques (conductivité et dilatation thermique) intéressantes, la tenue de ce système (654 cycles) est inférieure à la celle de la monocouche $\text{La}_2(\text{Zr}_{0,7}\text{Ce}_{0,3})_2\text{O}_7$ (851 cycles) [3], ce qui est attribué en partie à l'incompatibilité chimique entre la couche $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ et la couche d'alumine (couche TGO)

I.3. Barrières thermiques multicouches à gradient de porosité

Des barrières thermiques de nouvelle génération, avec des empilements de couche encore plus complexes peuvent être envisagées en jouant sur la porosité qui, tout comme les éléments de substitution, influence la conductivité thermique du revêtement final. En effet, une augmentation de la porosité de la couche céramique augmente ses propriétés d'isolation thermique. En revanche une trop grande porosité altère ses propriétés mécaniques et peut induire par exemple une décohésion entre les différentes couches constituant le système barrière thermique. Aussi, un moyen pour avoir un bon compromis entre les propriétés thermiques et mécaniques est le développement d'un système barrière thermique multicouche à porosité variable. Dans ces conditions, le comportement thermomécanique est identique voire supérieur à celui de la barrière thermique monocouche correspondante avec des propriétés isolantes plus intéressantes.

Ces résultats sont confirmés par Porthina et al [15,16] autour de l'élaboration par procédé plasma, d'une barrière thermique multicouche de zircone dopée 8%mass. Y_2O_3 , dont la porosité, contrôlée en faisant varier la puissance du jet, augmente du substrat vers la surface (Figure IV-5). Cette architecture présente d'une part l'avantage de ne favoriser aucun chemin préférentiel pour conduire la chaleur et d'autre part, sa forte proportion de phase métastable t' vers 1000°C-1100°C permet au revêtement de posséder une bonne résistance en cyclage thermique, estimée à 100 cycles thermiques (chacun composé d'une montée en température à 1000°C suivie d'une trempe à l'eau).

Dans la même optique, la barrière thermique de zircone yttrée à gradient de porosité élaborée par Funke et al [17] par procédé plasma, résiste à 500 heures d'exposition à 1100°C sans se fissurer (un cycle correspond à 1h d'exposition à 1100°C).

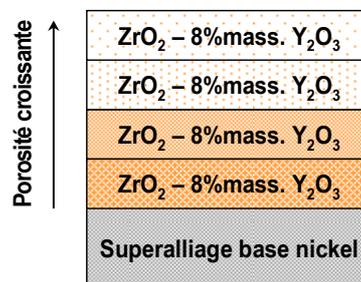


Figure IV-5 : Architecture du système barrière thermique à gradient de composition choisi par Porthina et al.[15] [16].

Il semble que depuis plusieurs années des efforts soient menés autour de la réalisation de revêtements novateurs tant au niveau de leur architecture que de la nature des matériaux qui les constituent, et ceci toujours à partir des procédés « classiques » dans le domaine des barrières thermiques tels que la projection plasma et l'EB-PVD. Pour remplacer les barrières thermiques monocouche de zircone yttrée, des revêtements multicouches sont en effet proposés, le but étant d'accroître l'isolation thermique tout en cherchant une meilleure tenue mécanique, soit en augmentant la porosité du revêtement soit en choisissant de nouveaux dopants de la zircone. Devant ces résultats, il a été envisagé d'élaborer de tels revêtements par voie liquide à partir du procédé sol-gel, reconnu pour sa facilité de mise en forme. Ce chapitre présentera ainsi dans un premier temps l'élaboration de revêtements sol-gel constitués d'une couche de zircone yttrée puis les premiers revêtements bicouches nécessitant l'utilisation de nouveaux dopants pour la zircone afin d'augmenter l'isolation thermique de la barrière thermique.

II. Dépôts par voie sol-gel monocouche de zircone yttrée sur substrats métalliques

II.1. Influence du mode de séchage du gel sur les caractéristiques des revêtements YSZ pour la synthèse des poudres

Les revêtements YSZ sol-gel sont élaborés selon le protocole présenté sur la **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** Rappelons ici que la voie de synthèse dite « xérogel » pour élaborer des poudres YSZ, utilisées ensuite pour l'élaboration de couches céramiques épaisses, a été développée dans la thèse de C. Viazzi [18]. Cependant cette voie est très contraignante puisqu'elle nécessite après synthèse et avant mise en suspension dans le sol, un broyage des poudres par attrition suivi d'une sélection des plus fines particules par sédimentation. Malgré cela, comme peut l'attester la micrographie présentée sur la figure la Figure IV-7, ce procédé ne garantit pas pour autant une épaisseur de revêtement suffisante. Nous avons vu, au paragraphe précédent, qu'une nouvelle voie de synthèse des poudres dite « voie aérogel », utilisant le séchage supercritique du gel précurseur de zircone, et aboutissant à l'obtention de poudre YSZ plus fine et de distribution granulométrique plus resserrée, pourrait trouver tout son intérêt pour faciliter la mise en suspension des poudres calcinées dans le sol et obtenir ainsi des revêtements de plus forte épaisseur. Il faut aussi rappeler que les poudres issues de la voie aérogel, malgré une taille d'agglomérats micrométrique, ont une sédimentation freinée, car leur forte surface spécifique est difficilement accessible par le sol visqueux.

Les revêtements élaborés par trempage retrait dans un sol chargé de poudres issues de la voie aérogel puis calcinées à 950°C (A950) présentent d'un point de vue macroscopique, une uniformité de recouvrement satisfaisante (Figure IV-8). L'observation en microscopie électronique à balayage de la surface des revêtements élaborés à partir d'un sol chargé de poudre A950, présentent cependant après une consolidation thermique à 950°C, des microfissures régulièrement réparties sur toute la surface que nous qualifierons par la suite de faïencée (Figure IV-9). Rappelons qu'un tel faïencage de la surface, déjà visible sur les revêtements obtenus à partir des poudres issues de la voie xérogel peut présenter l'avantage d'une meilleure accommodation des contraintes thermomécaniques, dans la mesure où celui-ci n'est pas préjudiciable à la cohésion du revêtement.

La Figure IV- 10 regroupe les micrographies MEB en coupe des différents revêtements obtenus sur un substrat HX sablé, à la suite de 1, 3 et 4 et trempages-retraits dans un sol chargé en poudre A950 (60%mass. de poudre). Nous pouvons observer en premier lieu que les fissures traversantes correspondant au faïencage à la surface du revêtement ne semblent pas nuire à la cohésion du revêtement après découpe et polissage. Nous pouvons également constater qu'il est possible d'accroître l'épaisseur des dépôts et de contrôler celle-ci en effectuant plusieurs immersions successives. Il est également intéressant de noter que le revêtement obtenu avec un seul trempage-retrait présente des hétérogénéités d'épaisseur alors que les revêtements obtenus après

2,3 et 4 immersions sont homogènes (respectivement 25 μ m, 30 μ m et 90 μ m). Cette observation laisse donc supposer que la répartition du sol chargé au moment du retrait se fait mieux lorsque le substrat est déjà recouvert d'une couche de xérogel chargé. Le caractère nivelant de ces revêtements obtenus à partir de sols chargés de poudres de plus faible taille issues de la voie aérogel semble plus marqué que par le procédé utilisant la voie xérogel [18].

L'observation en coupe des revêtements (Figure IV-11 et Figure IV-12) montre clairement que ceux obtenus à partir de poudres issues de la voie aérogel ont une morphologie totalement différente de ceux obtenus à partir de poudres issues de la voie xérogel. Nous pouvons noter la présence d'agglomérats de particules A950 (zones gris foncé) piégés dans une zone plus dense attribuée à la cristallisation des précurseurs de zircone provenant du sol (zone gris clair). Une observation à plus haute résolution révèle que ces agglomérats sont constitués de particules élémentaires nanométriques, identiques à celles mises en évidence dans la poudre de départ issue de la voie aérogel. Ainsi la bonne résistance au frittage interne des agglomérats constituant les poudres issues de la voie aérogel conduit à la conservation d'une porosité supplémentaire à celle déjà observée dans le cas de poudres issues de la voie xérogel. Ce résultat semble confirmer notre hypothèse selon laquelle, la surface spécifique des agglomérats issus de la voie aérogel n'est pas accessible au sol visqueux par simple phénomène de capillarité. Ce phénomène permet, après traitement de consolidation à 950°C, de maintenir une porosité intra-agglomérat malgré un frittage et une consolidation inter-agglomérats auquel participent les précurseurs de zircone constituant le sol de départ. Notons cependant que la taille des agglomérats dans le revêtement céramique semble supérieure aux valeurs obtenues par analyse granulométrique des poudres d'aérogel (Tableau IV-1). Ce phénomène pourrait résulter de phénomènes d'agrégation au sein du sol chargé ou au voisinage de la surface au moment du retrait, consolidés ensuite par un frittage partiel au cours du traitement thermique à 950°C du revêtement.

Nous avons également effectué une caractérisation structurale par diffraction des rayons X des revêtements épais issus de la voie aérogel après consolidation à 950°C et constaté qu'ils étaient constitués de la phase tétragonale métastable t' (Figure IV-13) comme il était spécifié sur notre cahier des charges.

Au final, l'utilisation de poudres issues de la voie aérogel permet d'obtenir des revêtements suffisamment épais et une bonne cohésion avec l'avantage supplémentaire de conserver après un traitement thermique à 950°C, la porosité spécifique aux poudres issues de la voie aérogel.

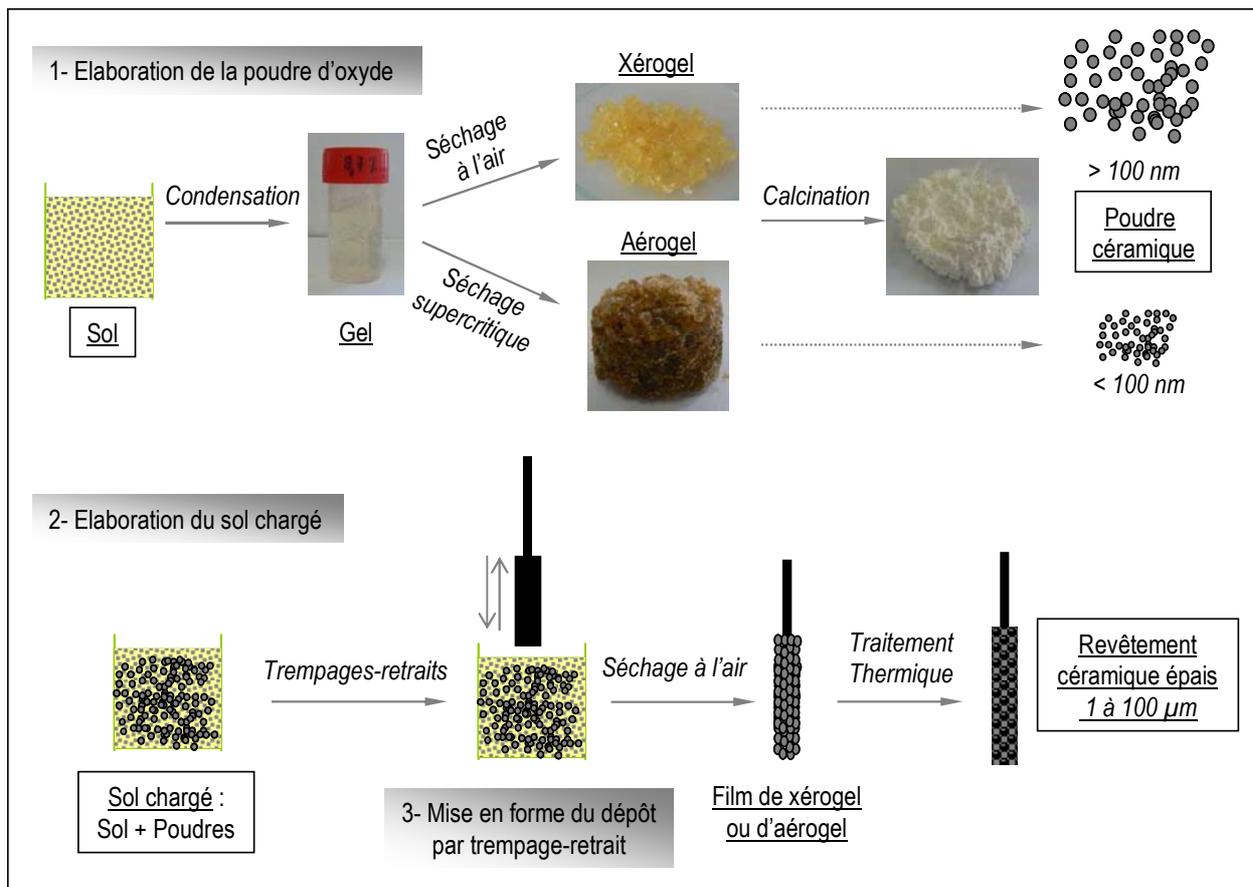


Figure IV-6 : Protocole d'élaboration de couches céramiques YSZ épaisses.

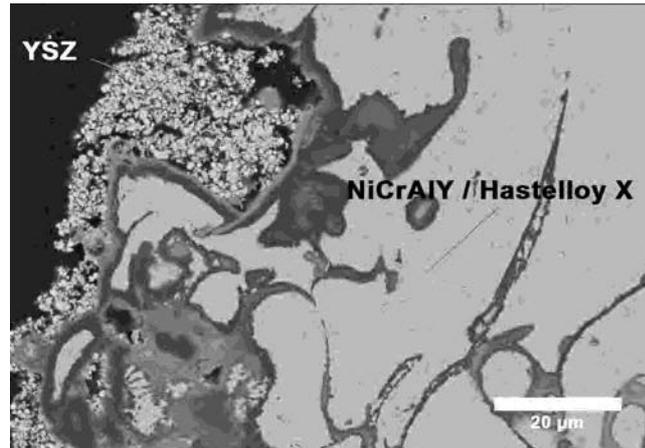


Figure IV-7 : Micrographie d'un revêtement YSZ élaboré par voie xérogel, issu d'un sol chargé en poudres YSZ sélectionnées par sédimentation après broyage par attrition [18].

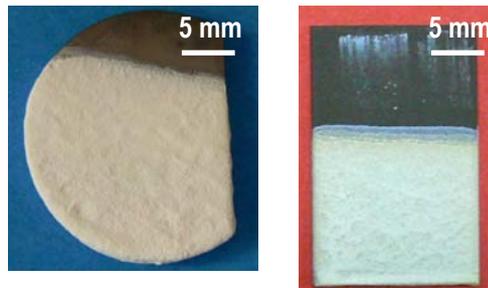


Figure IV-8 : Photographie de revêtements constitués de particules de zircone yttrée A950 sur un pion NiPtAl et sur un substrat HX.

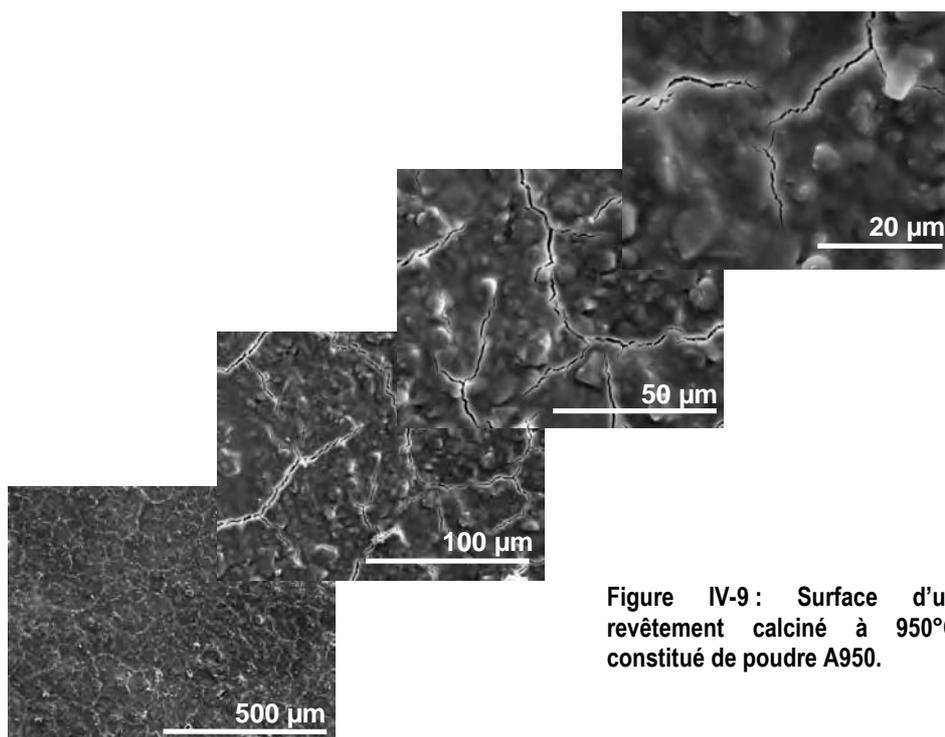


Figure IV-9 : Surface d'un revêtement calciné à 950°C constitué de poudre A950.

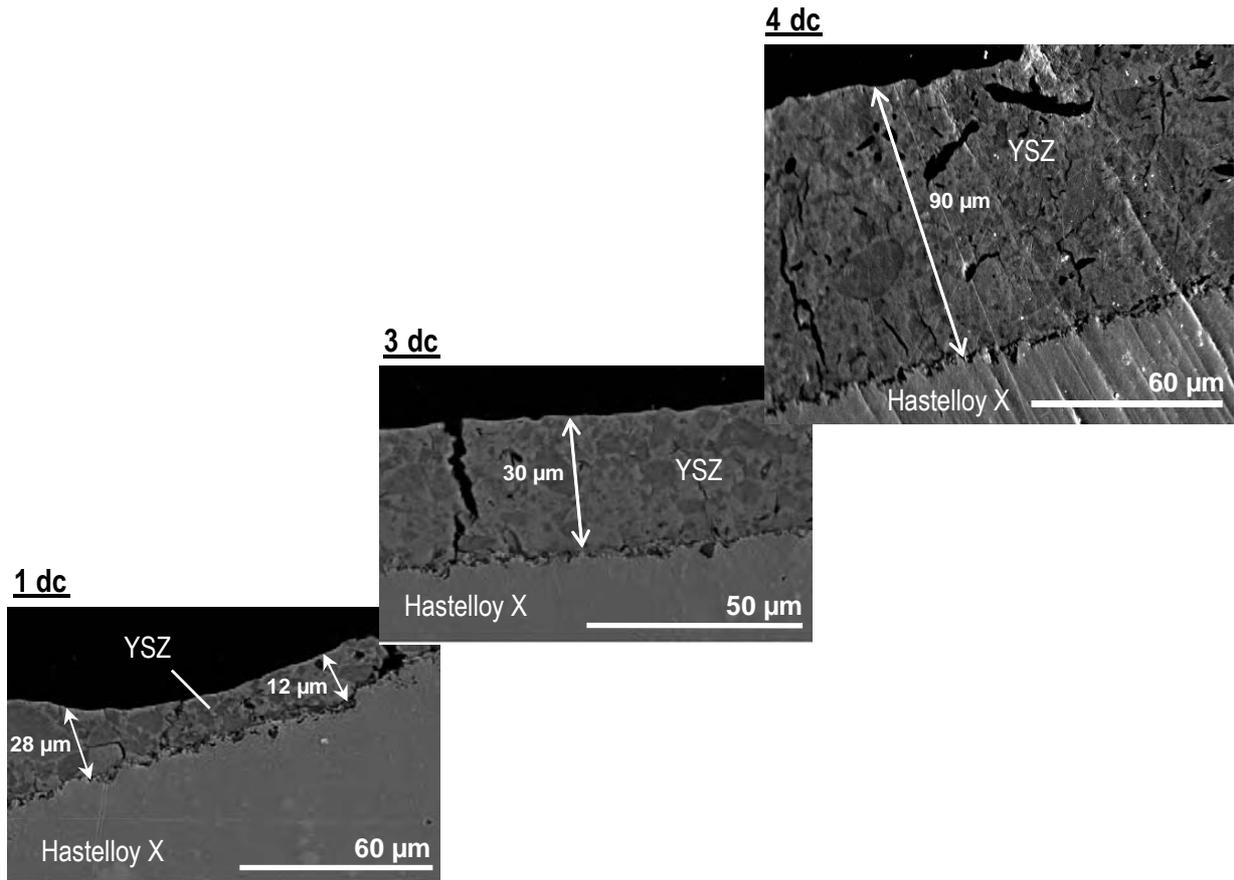


Figure IV- 10 : Microscopie des revêtements en coupe obtenus à partir de poudre A950.

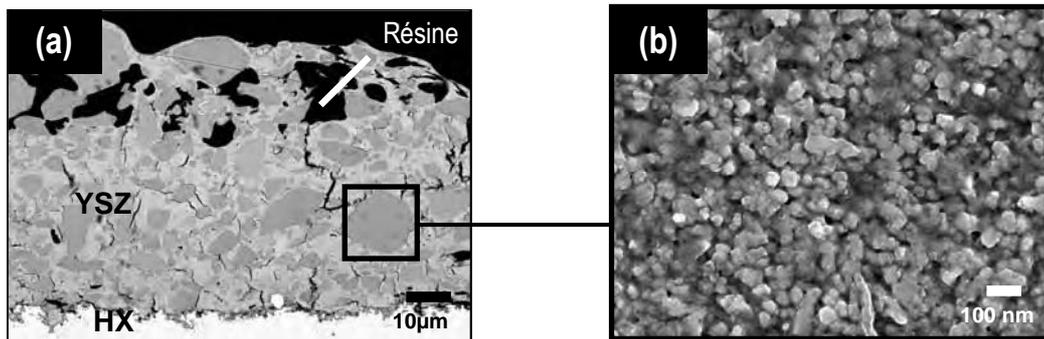


Figure IV-11 : (a) Micrographie en électrons rétro-diffusés (contraste chimique) du dépôt issu de la voie aérogel. (b) Morphologie d'un agglomérat de particules.

Ainsi, l'utilisation de sols chargés en poudres issues de la voie aérogel présente l'intérêt de pouvoir obtenir à partir d'un procédé de mise en forme relativement simple, des sols stables conduisant à des dépôts épais monophasés t' avec une porosité plus importante et mieux répartie. En revanche, l'utilisation d'une telle poudre ne permet toujours pas d'obtenir les propriétés de lissage équivalentes à celles du revêtement obtenu à partir d'un sol chargé en particules commerciales submicroniques (poudre Tosoh, TZ-8YSZ) (chapitre I, paragraphe IV.2). Il semble donc que cette propriété de lissage ne puisse être améliorée qu'en diminuant davantage la granulométrie des particules de zircone issues de la voie aérogel. Pour cela nous avons diminué la température de calcination des poudres et étudié son influence sur la mise en suspension et la morphologie du revêtement céramique final.

II.2. Influence de la température de calcination des poudres d'aérogel sur la microstructure des revêtements YSZ

II.2.1. Caractéristiques structurales des poudres YSZ issues de la voie aérogel

Pour les raisons évoquées précédemment, il semble donc qu'une granulométrie plus fine des poudres de zircone mises en suspension dans le sol soit un paramètre important pour l'obtention de sols stables et l'obtention de revêtements épais à fort pouvoir nivelant et adhérent sur des substrats aux anfractuosités importantes comme les sous-couches NiCrAlY. Dans cette optique, les deux paramètres que nous avons choisis d'étudier dans le but de limiter la taille des agglomérats de zircone yttrée obtenus par voie aérogel, sont respectivement la température de calcination des aérogels et le temps de broyage après calcination. Pour cette nouvelle étude, des températures de calcination limitées à 500°C et à 700°C pendant 2 heures ont donc été testées. Dans la discussion qui suit, les poudres nommées A950, A700 et A500 font référence aux poudres d'aérogel calcinées respectivement aux trois températures étudiées : 950°C, 700°C et 500°C.

Les analyses DRX effectuées sur les 3 types de poudres révèlent que celles-ci possèdent une structure quadratique (Figure IV-14). L'affinement structural par la méthode Rietveld des diffractogrammes effectué en utilisant le groupe d'espace $P4_2/nmc$, a également permis de déterminer les paramètres de maille des poudres afin de conclure sur la stabilité de la structure cristalline. Les rapports de maille c/a_i qui en découlent sont respectivement égaux à 1,0097(5), 1,011(2) et 1,017(1) pour les poudres A950 A700 et A500 (Tableau IV-2). Si la poudre A950 possède la structure de la phase t' , il est délicat de conclure sur la nature t ou t' pour la poudre A700 qui possède un rapport des paramètres de maille très légèrement supérieur à 1,010. En revanche il est certain qu'un traitement thermique à 500° C favorise la cristallisation de la phase quadratique stable t , avec un rapport de maille c/a_i supérieur à 1,01(Figure IV-15).

En ce qui concerne les distributions granulométriques mesurées par granulométrie laser, il apparaît dans le Tableau IV-3 que pour chaque lot de poudre l'augmentation du temps de broyage favorise une diminution de la taille (diamètre sphérique équivalent) des particules YSZ quelle que soit la température de calcination. Par ailleurs, à temps de broyage constant (1 heure ou 2 heures), la taille des grains de zircone est d'autant plus faible que la température de cristallisation des poudres d'aérogel est basse. Sur le graphe de la Figure IV-16, ceci est bien mis en évidence par le déplacement de la répartition granulométrique des poudres vers les valeurs de diamètres sphériques équivalents plus faibles suivant si la poudre est traitée respectivement à 950, 700 ou 500°C.

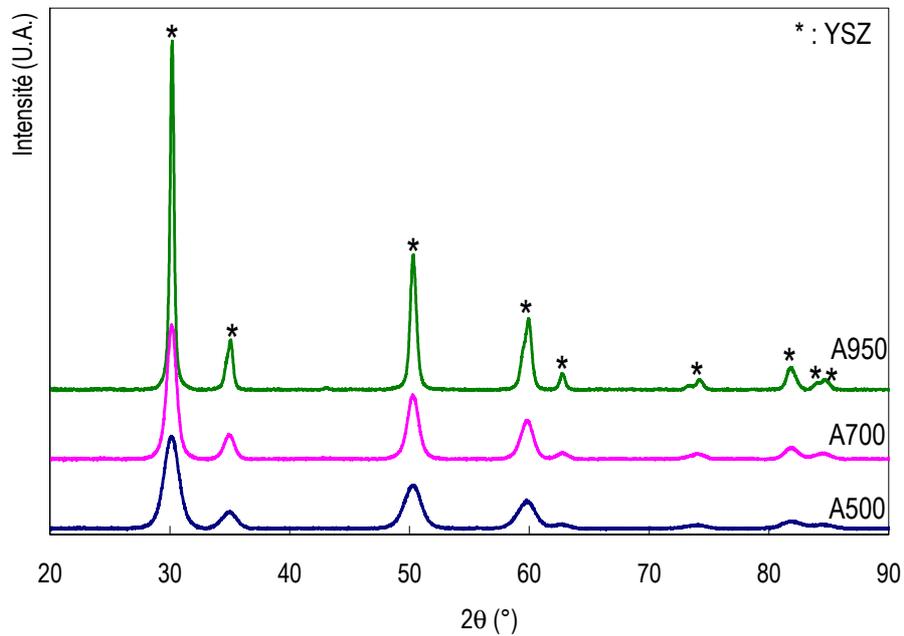


Figure IV-14 : Superposition des diffractogrammes de rayons X des poudres A500, A700 et A950.

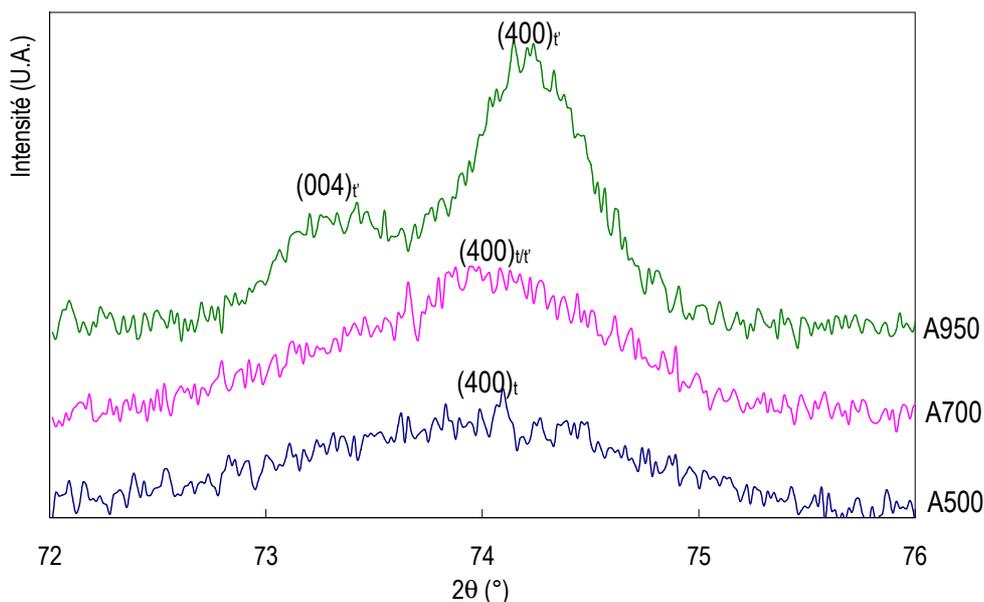


Figure IV-15: Zoom des diffractogrammes RX des poudres A500, A700 et A950 dans le domaine angulaire 72°-76° (2θ).

Poudre	Phase	Paramètres de maille		c/a _f
		a (Å)	c (Å)	
A950	t'	3,6143(5)	5,162(2)	1,0097(5)
A700	t'	3,607(5)	5,161(5)	1,011(2)
A500	t	3,396(3)	5,172(3)	1,017(1)

Tableau IV-2 : Structure cristalline, paramètres de maille et tétragonalité des poudres d'aérogel YSZ en fonction de leur température de calcination.

	Distribution Granulométrique (μm)		
	D10	D50	D90
Poudre A950			
1heure de broyage	2,92	20,7	43,7
2 heures de broyage	4,87	26,2	58,1
Poudre A700			
1heure de broyage	1,20	18	45,7
2 heures de broyage	1,10	13,1	38,4
Poudre A500			
1heure de broyage	1,20	12,4	43,7
2 heures de broyage	1,20	11,3	37,9

Tableau IV-3 : Distribution granulométrique des poudres YSZ issues du séchage supercritique broyées pendant 1h et 2 heures après un traitement thermique de 500°C, 700°C et 950°C.

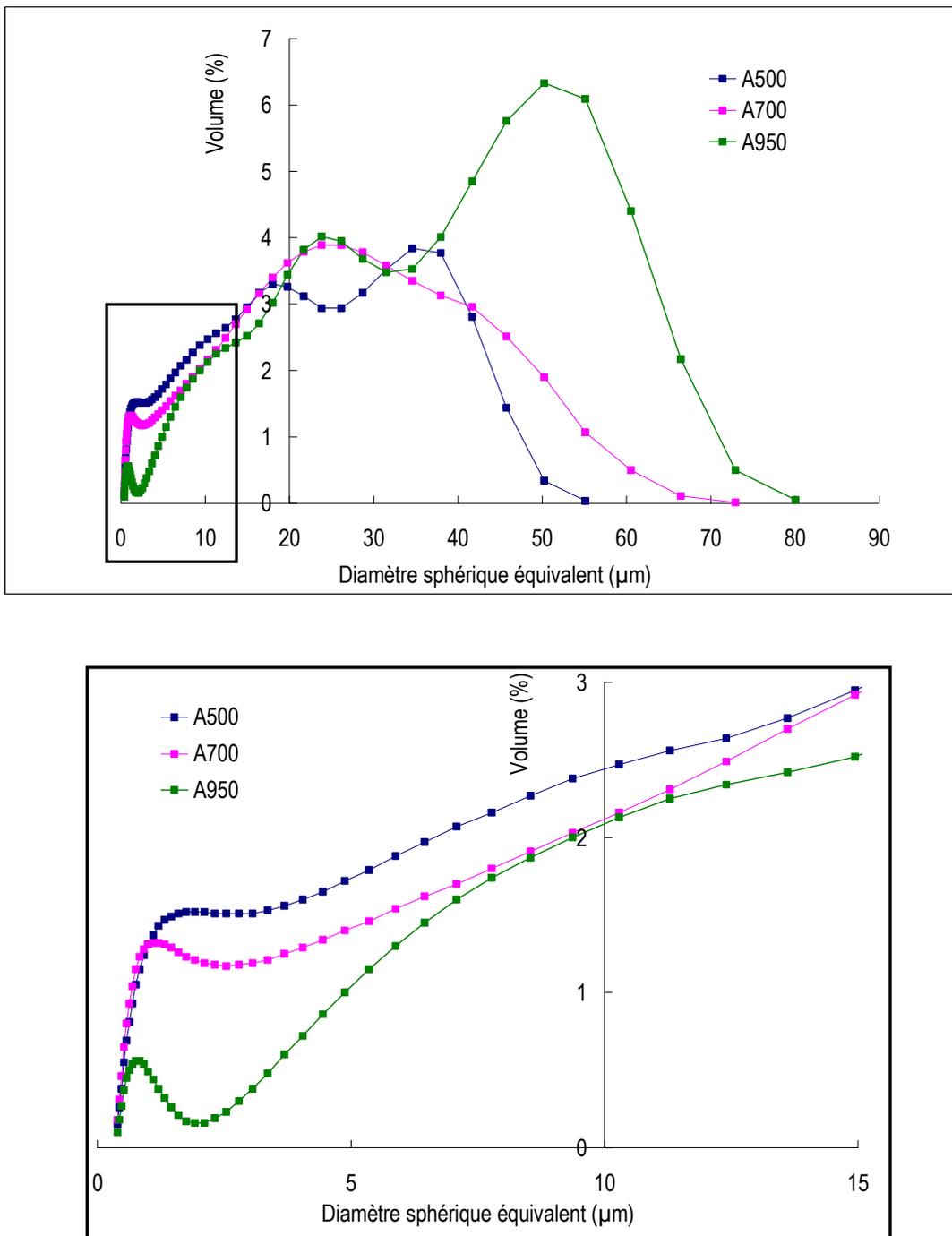


Figure IV-16 : Granulométrie des poudres A950, A700 et A500 broyées 2heures – Zoom dans le domaine des diamètres sphériques équivalents compris entre 0 et 15μm.

II.2.2. Morphologie et texture des poudres YSZ issues de la voie aérogel

Les analyses microscopiques des poudres issues de la voie aérogel synthétisées à des températures plus faibles, dont les clichés apparaissent sur la Figure IV-17, révèlent une microstructure alvéolaire constituée de grains fins, similaire à celle observée pour la poudre A950. Elles semblent toutefois présenter une porosité plus importante que nous avons quantifiée à l'aide de la méthode de Barrett Joyner et Halenda présentée dans le chapitre 2 (paragraphe II.1.3.). Le but ici est de déterminer, au travers des distributions poreuses des poudres A950, A700 et A500, l'influence directe de la température de calcination sur la texture des poudres YSZ issues de la voie aérogel.

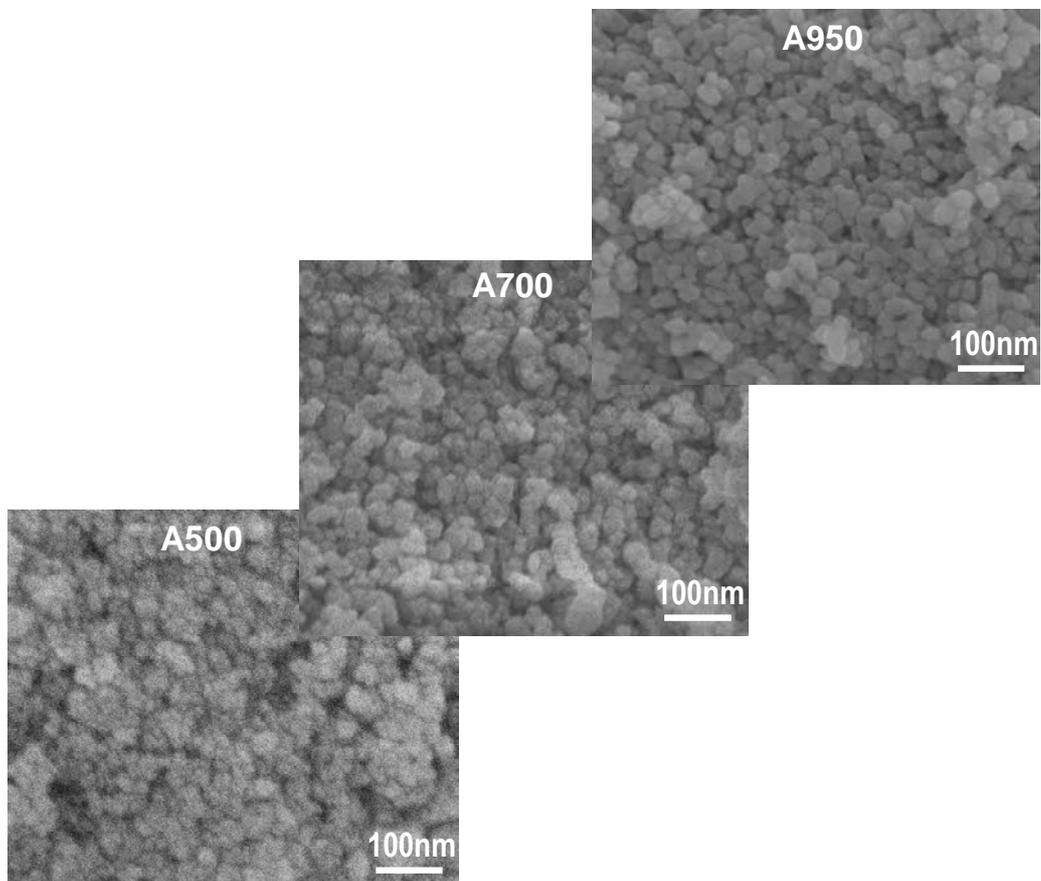


Figure IV-17 : Morphologie des poudres d'aérogel YSZ A500, A700 et A950 broyées 2 heures.

La Figure IV-18 représente les isothermes d'adsorption et de désorption du diazote à 77K pour les trois poudres étudiées. D'après la classification de l'IUPAC, il s'agit d'isothermes de type V, présentant un palier de saturation bien marqué ainsi qu'une boucle d'hystérésis entre la courbe de désorption et d'adsorption de type H₃. Ce type de boucle révèle des poudres de texture non rigide, et dans lesquelles la condensation de l'adsorbat (azote) par capillarité dans les mésopores se fait de manière irréversible pour des pressions relatives d'équilibre (P/P^0) comprises entre 0,8 et 1 pour la poudre A950 et entre 0,5 et 1 pour les poudres A700 et A500. Les paliers de saturation indiquent que malgré l'augmentation de la pression d'équilibre, il n'y a plus d'adsorption. Ceci peut s'interpréter par le fait que les mésopores, dans lesquels a lieu la condensation capillaire, ne sont plus disponibles pour l'adsorption. Nous pouvons également noter que le palier de saturation pour la poudre A950 se produit à des pressions relatives plus élevées (0,95-1) que pour les poudres A500 et A700 (0,85-1), ce qui confirme que les mésopores sont d'autant plus larges que la température de calcination est importante. Dans le même sens, la superposition de ces isothermes révèle une perte de la structure poreuse des poudres YSZ lorsque la température de calcination sous air augmente, puisque quelle que soit la pression relative, le volume d'azote adsorbé est toujours inférieur pour la poudre A950. La forme des isothermes d'adsorption et de désorption permet d'assimiler les pores à des cylindres dont les rayons hydrodynamiques, qui s'apparentent à un diamètre (noté d_H dans le tableau IV-4), ont été calculés (cf. Chapitre 2-II). La corrélation entre les tailles de pores mesurées par la méthode BJH et les rayons hydrodynamiques calculés confirme la validité de la méthode utilisée.

Par ailleurs, les distributions en taille de pores reportées sur la Figure IV-19 prouvent que les trois poudres YSZ issues de la voie aérogel ont une texture mésoporeuse bien définie, c'est-à-dire avec des pores compris entre 2 nm et 50 nm. Les poudres A700 et A950 présentent des distributions en taille de pores monodisperses centrées respectivement sur 14,9 nm et 23,5 nm, tandis que la poudre A500 semble présenter une distribution bimodale centrée respectivement sur 8,77 nm et 14,3 nm. On remarque ainsi simultanément un décalage du pic de distribution vers des tailles de pores plus élevées ainsi qu'un affinement de ce pic avec l'augmentation de la température de calcination. Ceci était déjà prévu par l'isotherme d'adsorption de la poudre A950 qui présente une adsorption de gaz verticale et totale au-delà d'une pression relative d'équilibre de 0,9. Cette augmentation de température s'accompagne également d'une nette diminution du volume poreux, qui passe progressivement de 4,01 cm³.g⁻¹ à 3,78 cm³.g⁻¹ puis 0,15 cm³.g⁻¹, mais aussi d'une nette diminution de la surface spécifique des poudres d'aérogel YSZ. L'abaissement de cette aire superficielle (141,4 m².g⁻¹ à 27,7 m².g⁻¹) quant à elle, s'explique d'une part par la diminution du volume poreux déjà mis en évidence, et d'autre part par l'augmentation de la taille d_{hkl} des cristallites (particules élémentaires) présentes au sein de la poudre YSZ (Tableau IV-4).

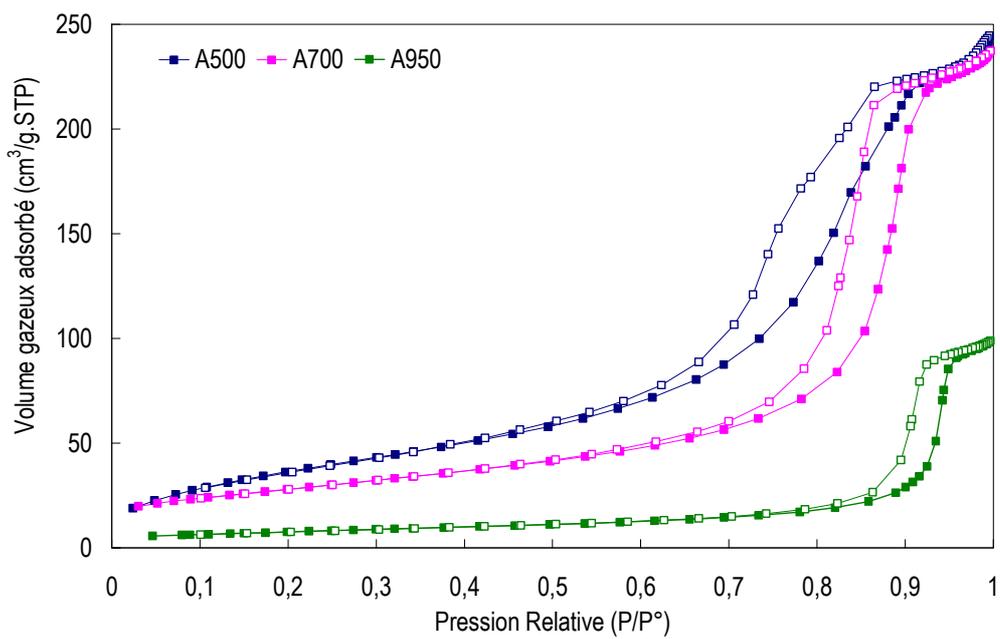


Figure IV-18 : Isothermes d'adsorption-désorption physique du diazote à 77K pour les poudres d'aérogel YSZ calcinées respectivement à 500°C, 700°C et 950°C

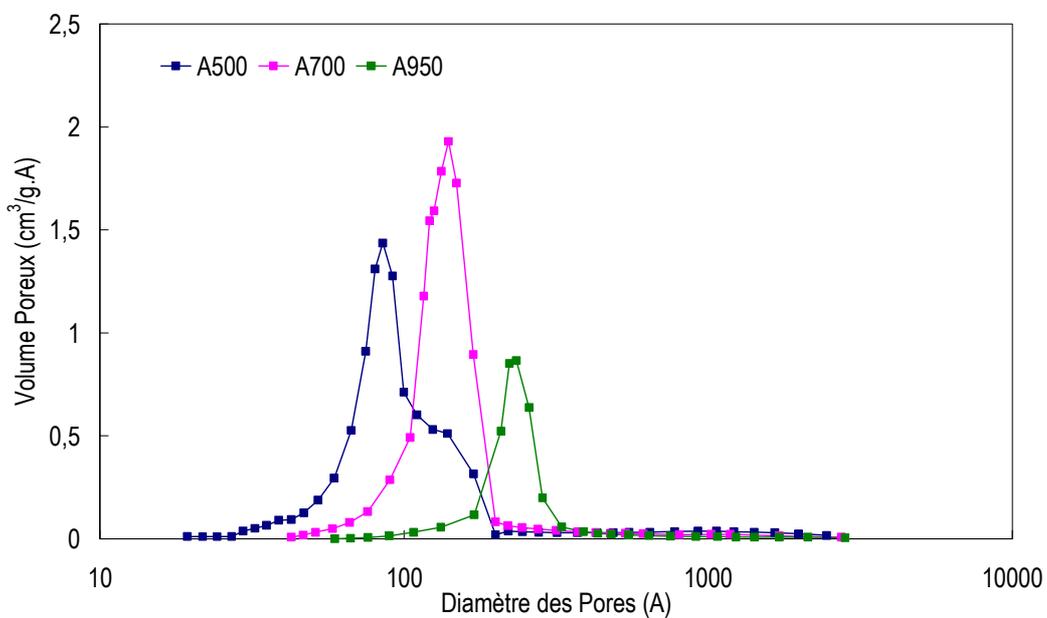


Figure IV-19 : Superposition des distributions de taille de pores des poudres A500, A700 et A950.

Poudre	S_w ($m^2.g^{-1}$)	V_{pores} ($cm^3.g^{-1}$)	$d_{BJH}^{(a)}$ (nm)	$d_H^{(b)}$ (nm)	$D_{hkl}^{(c)}$ (nm)	$D_{BET}^{(d)}$ (nm)
A500	141,4	4,01	8,77-14,3	8,05	6,92	6,99
A700	100,7	3,78	14,9	11,6	10,4	9,86
A950	27,7	0,15	23,5	17,2	25,6	35,9

Tableau IV-4 : Propriétés physico-chimiques des poudres d'aérogel YSZ en fonction de leur traitement thermique. (a): Diamètre moyen des pores calculé par la méthode BJH ; (b) : diamètre hydrodynamique des pores assimilés à des cylindres; (c): taille moyenne des cristallites estimée par la loi de Scherrer; (d): taille moyenne des cristallites supposées sphériques calculée à partir de S_w .

II.2.3. Vitesse de sédimentation des suspensions de poudres issues de la voie aérogel

II.2.3.1. Présentation de l'étude

L'élaboration de revêtements épais par la voie sol-gel nécessite au préalable l'élaboration du sol chargé dans lequel s'effectuent les immersions successives du substrat. Ceci nécessite dans un premier temps la constitution d'une suspension fortement concentrée en poudre dans le 1- propanol, puis dans un second temps la formulation du sol chargé proprement dit par ajout de la suspension dans le sol de même nature. Les premières analyses ont été menées sur les sols chargés. Cependant le chauffage induit par le faisceau laser de la cellule de mesure du Turbiscan accélère la cinétique de gélification du sol (de plus très réactif vis-à-vis de la porosité des poudres d'aérogel), rendant les spectres de mesure inexploitable. Les mesures ont donc été volontairement limitées à des suspensions de poudres A500, A700 et A950, très concentrées (cf. paragraphe II.2.3.3.) afin d'optimiser l'épaisseur des revêtements.

Pour les compositions utilisant la poudre commerciale Tosoh, la forte concentration en poudre a rendu impossible l'étude des suspensions (viscosité élevée, adhérence élevée aux parois de la cellule de mesure). Ainsi, seule l'étude de trois sols chargés : l'un composé uniquement de poudre TZ-8Y, et deux autres avec une composition équimassique en poudre TZ-8Y et en poudre A700 ou A950, a pu être exploitée pour étudier l'état de sédimentation des particules (Tableau IV-6). Dans ce cas, les sols chargés n'ont pas gélifié au cours de l'analyse dans le Turbiscan.

L'élaboration de suspensions stables dans le temps est primordiale afin d'assurer à la fois une reproductibilité dans le processus de dépôt par trempage-retrait mais aussi une microstructure homogène des revêtements. Pour qu'une suspension soit stable, il faut s'assurer de la dispersion des particules dans la phase liquide et de leur non agrégation dans le but de limiter l'effet de la gravité sur le processus de sédimentation. Bien que les propriétés microstructurales des poudres d'aérogel YSZ de granulométrie d'autant plus faible qu'elles

sont calcinées à basse température, laissent présager d'une mise en suspension plus aisée, il a été nécessaire de vérifier ces critères de choix pour formuler des suspensions stables. Nous avons pour cela réalisé des mesures de vitesse de sédimentation pour les différents types de particules.

La théorie de la sédimentation de solides fins dans un liquide, qui obéit à la loi de Stokes, prévoit que la vitesse de sédimentation (ou de chute) d'une particule isolée est directement proportionnelle au carré de son rayon effectif moyen et à la différence des masses volumiques entre la particule et le liquide. Dans le cas de suspensions concentrées telles que celles étudiées ici, la sédimentation dépend également des collisions entre particules mais aussi de leur morphologie qui va jouer sur les interactions avec le milieu de dispersion [19].

Dans un premier temps, nous présentons les résultats d'une étude de l'influence du traitement thermique à 500°C, 700°C et 950°C des poudres d'aérogel YSZ sur leur vitesse de sédimentation dans le 1-propanol. Nous montrons par la suite l'effet de l'ajout du dispersant Beycostat C213 sur la stabilité des suspensions.

II.2.3.2. Principe de la technique et exploitation des données

Les analyses ont été effectuées à l'aide d'un sédigraphe « Turbiscan » qui permet par une méthode optique d'analyser au cours du temps les variations de turbidité sur la hauteur d'une suspension, à partir de la lumière rétrodiffusée par l'échantillon. Ainsi, sur la Figure IV-20, chaque courbe représente à un instant donné (une courbe toutes les 5 minutes, pendant 17h), l'évolution du taux de rétrodiffusion de la lumière par la suspension sur la hauteur du tube (ici en position horizontale). **Les profils de sédimentation** ainsi obtenus par accumulation des courbes, permettent de suivre le **front de sédimentation (A)** que l'on peut définir comme étant l'interface entre la **zone claire (B)** (le liquide surnageant) et la **zone sombre (C)** (particules de zircon).

- **Courbes de rétrodiffusion**

A titre d'exemple, le profil donné sur la Figure IV-20 représente l'évolution dans le temps de la stabilité de la suspension de poudre A500. Plusieurs informations sont données par ce diagramme: la première est l'évolution de la position du front de sédimentation (A) entre la zone claire (B) et la zone sombre (C) dans le temps. La seconde concerne la variation de l'intensité de lumière rétrodiffusée. En effet quel que soit l'échantillon analysé, le taux de lumière rétrodiffusé diminue avec le temps, et ce pour une même position dans la cellule d'analyse. Ceci signifie qu'à cette hauteur, la suspension est moins concentrée en poudre, et donc que les particules ont sédimenté.

- **Allure et évolution de la position du front de sédimentation**

L'allure du front de sédimentation donne également des informations sur la manière dont les particules sédimentent. Lorsque le profil du front de sédimentation n'est pas homogène, et qu'il présente plusieurs inflexions sur toute la zone claire (D), comme cela semble être le cas pour la suspension de poudre A500, c'est que la sédimentation dépend fortement de la taille des particules. Cela signifie donc que la suspension de poudre A500 présente plusieurs populations de particules, qui sédimentent d'autant plus vite dans le temps qu'elles possèdent une granulométrie élevée. D'après la Figure IV-21, ce phénomène semble moins prononcé pour les suspensions de poudres A700.

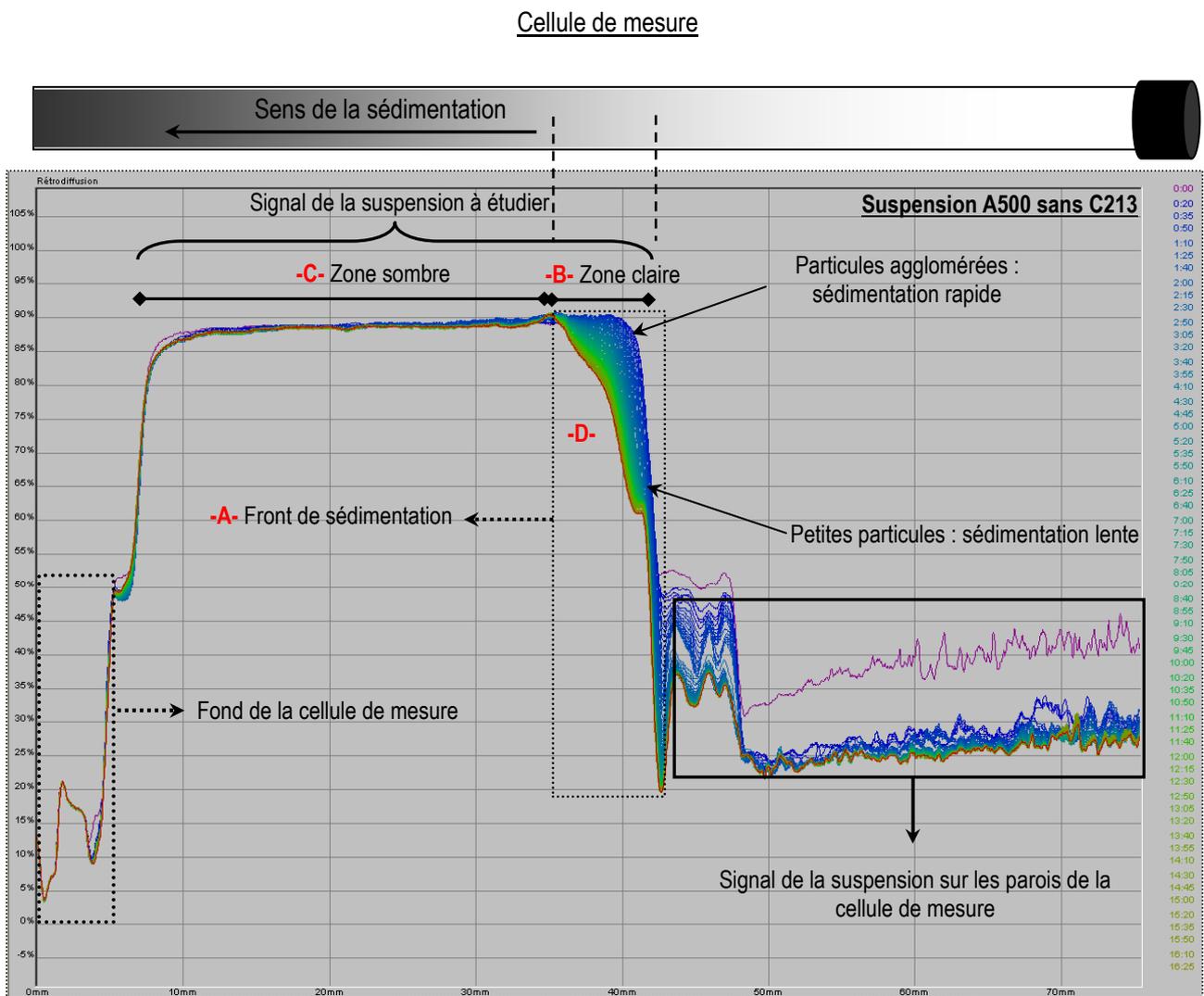


Figure IV-20 : Exemple de profil enregistré à la suite d'une mesure au Turbiscan. Suivi dans le temps des cinétiques de sédimentation des particules A500 en suspension dans le 1-propanol.

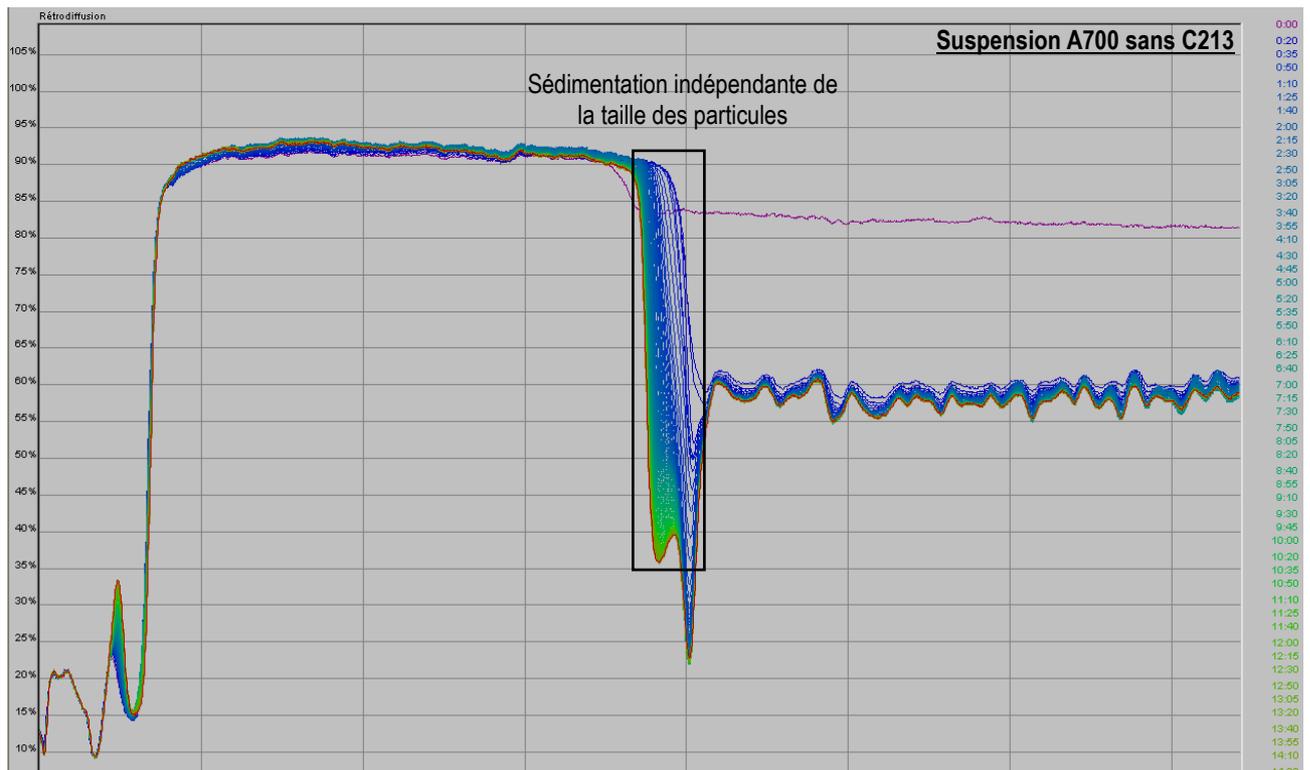


Figure IV-21 : Profils de stabilité de la suspension A700.

- **Distribution et détermination des vitesses de sédimentation**

Comme on a pu le constater sur le spectre de la poudre A500, le profil du front de sédimentation peut être irrégulier. Il traduit ainsi le fait que la vitesse de sédimentation n'est pas constante d'une population de particule à une autre. Afin de ne pas attribuer une vitesse de sédimentation arbitraire à la poudre A500 qui ne serait représentative que d'une seule population de particules, nous avons fait le choix d'établir une distribution cumulée de vitesse de sédimentation en fonction de la concentration des particules. Ainsi, en posant l'hypothèse selon laquelle le taux de lumière rétrodiffusé est proportionnel à la concentration en poudre, les vitesses de sédimentation mesurées à 25%, 50%, 75% et 90% de l'intensité de lumière totale rétrodiffusée, notées respectivement V_{25} , V_{50} , V_{75} et V_{90} sont telles que 25%, 50%, 75% et 90% de la charge totale en particules dans la suspension possèdent des vitesses de sédimentation qui sont inférieures à ces valeurs mesurées. Ainsi, pour chaque taux de lumière rétrodiffusé 25%, 50%, 75% et 90% (Figure IV-22) nous pouvons tracer les courbes représentant la variation de la position du front de sédimentation en fonction du temps (Figure IV-23). La valeur des vitesses correspondent alors à la valeur des pentes des tangentes aux premiers points de ces courbes. Les vitesses de sédimentation déterminées sont celles des domaines dilués. Pour toutes les suspensions étudiées, il

est alors possible de représenter la distribution des vitesses de sédimentation sur un diagramme de barres comme présenté sur la Figure IV-24. Pour toutes les analyses, on estime la précision de la mesure à $\pm 10\%$.

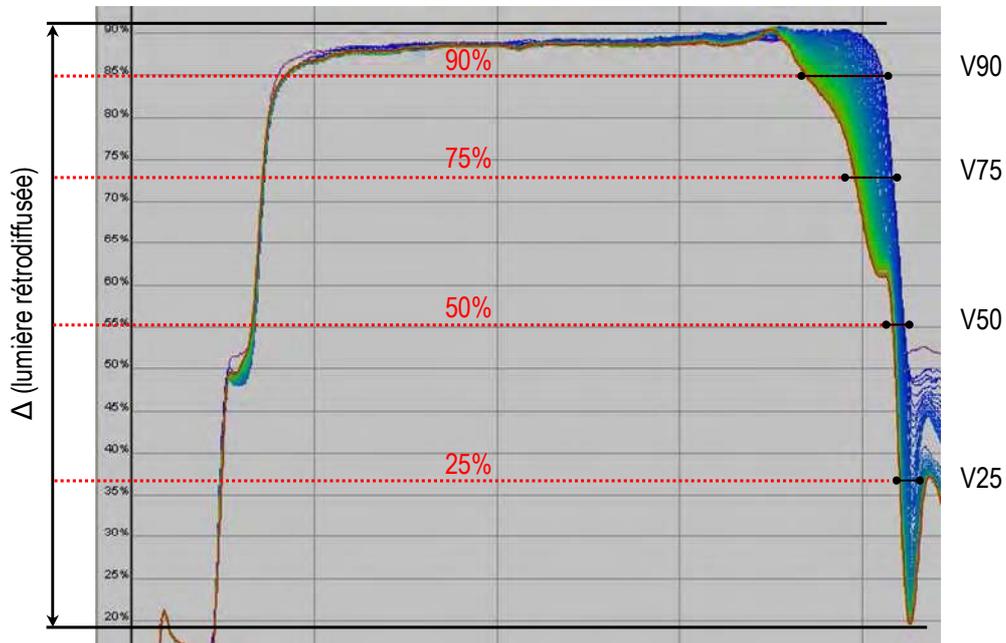


Figure IV-22 : Evolution de la position du front de sédimentation au cours du temps pour la suspension A500 dans la zone claire. Détermination dans cette zone des vitesses de sédimentation à 25%, 50%, 75% et 90% de la différence du taux de lumière rétrodiffusée pendant la durée de l'analyse (17h entre le début de la première et la dernière courbe).

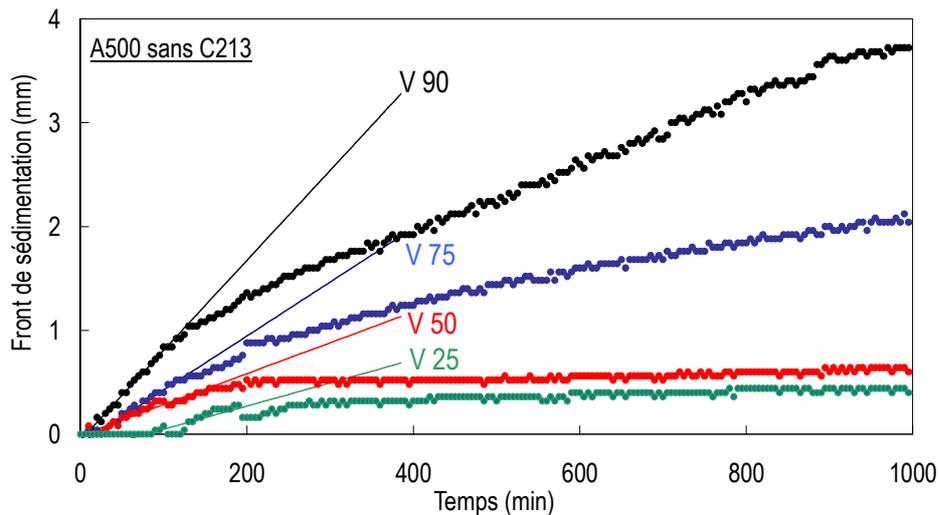


Figure IV-23 : Tracé des courbes représentant l'évolution du front de sédimentation en fonction du temps, pour différents taux de lumière rétrodiffusés (cas de la poudre A500).

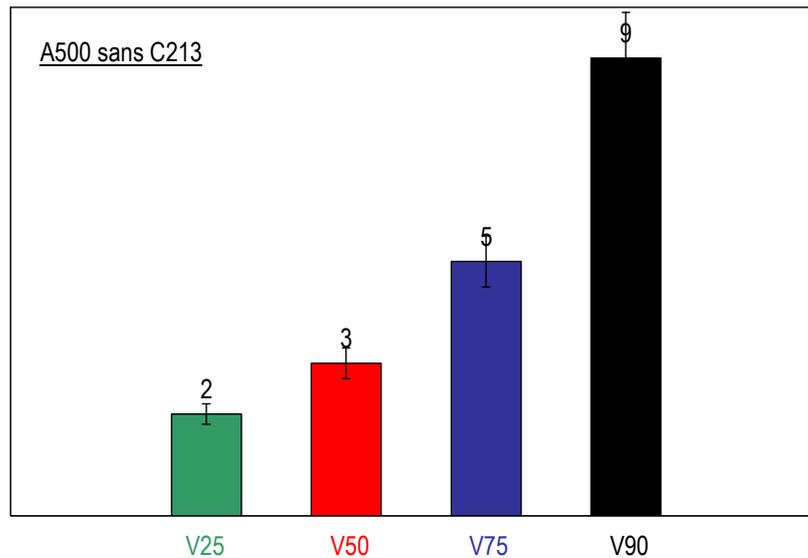


Figure IV-24 : Diagramme représentant la distribution des vitesses de sédimentation ($\mu\text{m}/\text{min}$) de la poudre A500 en suspension dans le 1-propanol.

II.2.3.3. Influence du traitement thermique des poudres d'aérogel YSZ

Le premier paramètre étudié est la température de calcination des poudres YSZ. Pour cela, les courbes représentant l'évolution du front de sédimentation, en fonction du temps, des suspensions de poudres A500, A700 sans ajout de dispersant (Tableau IV-5), ont été analysées. Quel que soit le taux de lumière rétrodiffusée auquel on se place, on observe toujours une augmentation des pentes des tangentes, caractéristique de l'évolution de la vitesse de sédimentation lorsque la température de calcination augmente, comme cela est visible sur la Figure IV-25. La vitesse de sédimentation croît donc en même temps que la température de calcination. Ce résultat est en bon accord avec la loi de Stokes qui prévoit que la vitesse de sédimentation augmente avec le carré de son rayon effectif moyen ; les analyses granulométriques ayant montré (§ II.2) une augmentation de la taille des particules avec la température de calcination.

Ces courbes se distinguent également par la présence ou l'absence d'un palier au cours du temps. Un palier identique à ceux observés dans le cas de la suspension A700 est caractéristique d'un système très concentré en particules. En effet, si dans la zone claire, la vitesse de sédimentation qui correspond à celle où les particules commencent à rentrer en collision, est constante, en revanche, elle est amenée à diminuer dans la zone sombre où la sédimentation est principalement gênée par les fortes interactions interparticulaires, d'où l'apparition d'un palier. Ce phénomène peut s'expliquer d'une part par le caractère concentré du milieu analysé qui génère des forces d'interaction interparticulaires plus importantes que dans la zone claire, et limite ainsi leurs forces gravitationnelles. A cela s'ajoutent les forces appliquées par les particules elles même sur le liquide, qui

impliquent la remontée du fluide au sein même de la suspension et qui freine à son tour la force de gravitation des particules et donc limite leur sédimentation. Ainsi, la suspension A700 atteint un palier contrairement à la suspension A500 dont l'analyse, pour un même temps d'acquisition, se situe toujours dans le domaine dilué. Ceci vient renforcer le fait qu'une diminution de la taille des particules engendrée par une calcination à une température plus faible favorise une plus grande stabilité de celles-ci.

NB : Sans ajout de dispersant, il n'est pas possible de mettre en suspension la poudre A950, sans qu'elle ne sédimente immédiatement, ce qui a rendu l'étude de la suspension A950 simple inexploitable. Pour cette raison, seule la suspension A9500+C213 est étudiée dans le paragraphe suivant.

Suspensions	A500	A500 + C213*	A700	A700 + C213	A950	A950 + C213
% mass.poudre	57	56	64	62	79	76

Tableau IV-5 : Pourcentage massique en poudre des suspensions et sols chargés étudiés. * C213 : dispersant utilisé pour la mise en suspension des poudres YSZ.

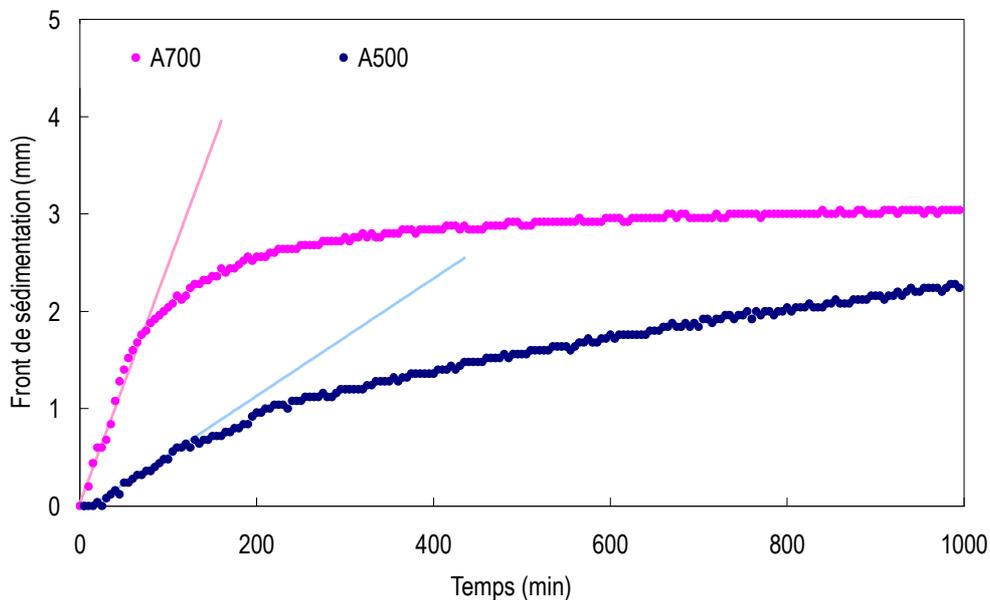


Figure IV-25: Influence de la température de calcination des poudres d'aérogel élaborées sur leur vitesse de sédimentation moyenne (V50).

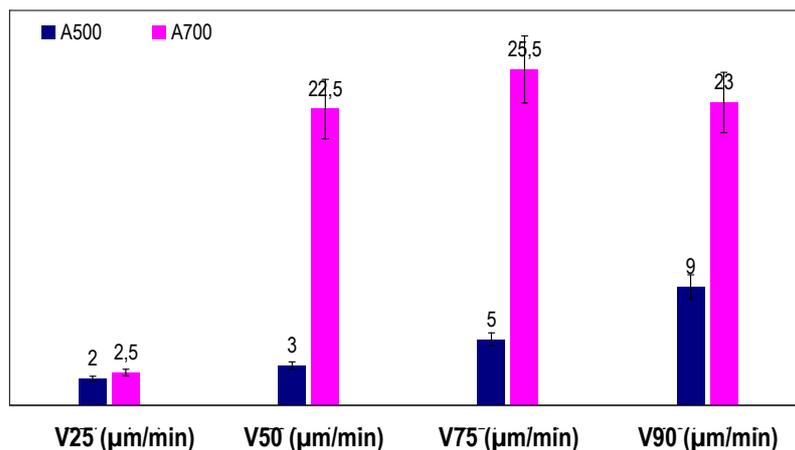


Figure IV-26: Distribution cumulée des vitesses de sédimentation des particules A500 et A700 en suspension dans le 1-propanol.

II.2.3.4. Influence de l'ajout du dispersant Beycostat C213

Afin d'augmenter la stabilité des suspensions A500 et A700, nous avons opté pour l'utilisation d'un dispersant tel que le Beycostat C213 qui est, rappelons-le, un composé alternant des parties hydrophiles et hydrophobes et qui agit par une combinaison de répulsions électrostatiques et stériques. L'évolution des vitesses de sédimentation des particules élaborées par la voie aérogel, en suspension dans un mélange 1-propanol/Beycostat C213 est donnée sur la Figure IV-27. Les courbes présentées sur la Figure IV-28 attestent de l'intérêt bénéfique du dispersant à une teneur égale à 4% massique dans la suspension, puisque dans tous les cas la vitesse de sédimentation des particules diminue en sa présence, validant ainsi l'utilisation d'un tel dispersant pour assurer une meilleure stabilité des suspensions élaborées. La diminution de la vitesse de sédimentation peut s'expliquer par l'adsorption des chaînes moléculaires à la surface des particules en développant une charge de surface (répulsions électrostatiques), et qui s'étendent en même temps dans le solvant (répulsion stérique), de telle sorte qu'elles limitent l'agglomération des particules. L'effet bénéfique du dispersant sur la stabilité des suspensions apparaît bien plus significatif sur la poudre A700, puisqu'il se manifeste par le décalage bien plus important dans le temps, du palier caractéristique de la zone sombre. Dans le cas de la poudre A500, le dispersant ne semble pas jouer un rôle aussi important car les particules en suspension possèdent au départ une granulométrie suffisamment faible pour garantir une bonne mise en suspension. Comme cela était attendu, les particules A950 sont celles qui sédimentent le plus vite. Ceci est visible par la superposition des courbes présentée sur la Figure IV-28. Elles garantissent ainsi une suspension moins stable qu'avec les deux autres lots de poudres calcinés à des températures plus basses. Ce résultat peut expliquer les hétérogénéités de surface et le moins bon lissage des revêtements élaborés à partir de la poudre A950, illustré par le phénomène d'ondulation observé précédemment (paragraphe II.1.) à l'échelle macro et

microscopique.

En définitive, cette étude valide l'utilisation du dispersant C213 dans la formulation des suspensions quelle que soit la nature de la poudre YSZ synthétisée par la voie aérogel. A l'avenir, il pourrait être intéressant d'évaluer l'influence de la teneur en dispersant dans la suspension afin de déterminer la teneur optimale qui induit la vitesse de sédimentation la plus faible pour les poudres issues de la voie sol-gel.

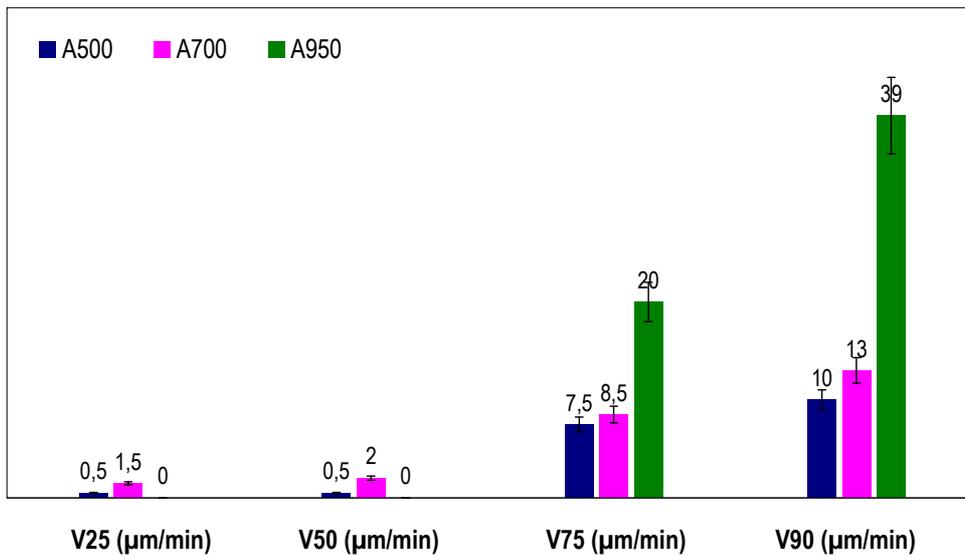


Figure IV-27: Distribution des vitesses des suspensions A500, A700 et A950 avec du C213*.

* **NB** : Il nous paraît important de préciser qu'après 2 tests de sédimentations sur la suspension A950+C213, les vitesses de sédimentations V25 et V50 obtenues sont négatives ou du moins proches de 0. Ce résultat peut s'expliquer par la retombée dans la suspension, du liquide initialement présent sur les parois de la cellule de mesure, et qui augmente ainsi le niveau du liquide analysé. La présence de bulles d'air dans le milieu qui captent les particules (hydrophobes) et limitent leur vitesse de sédimentation peut également expliquer ce résultat.

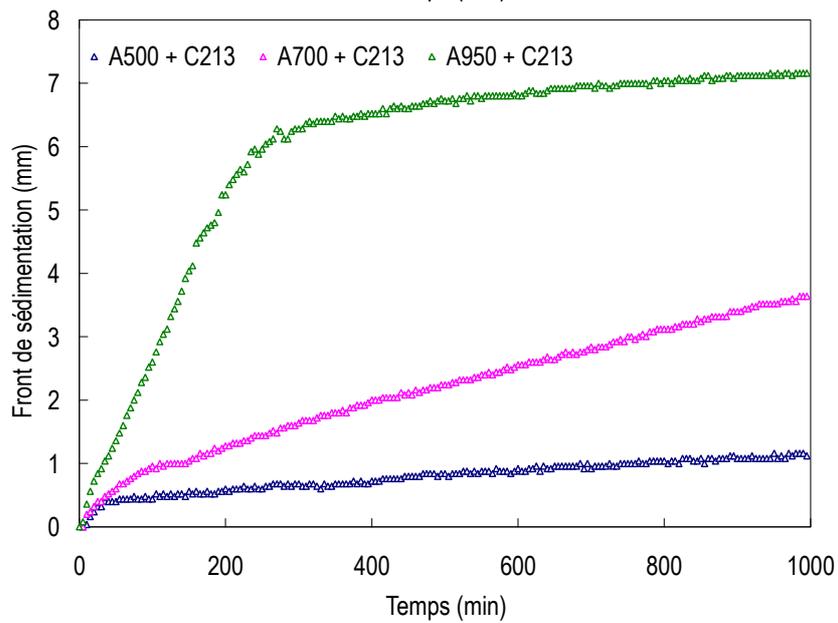
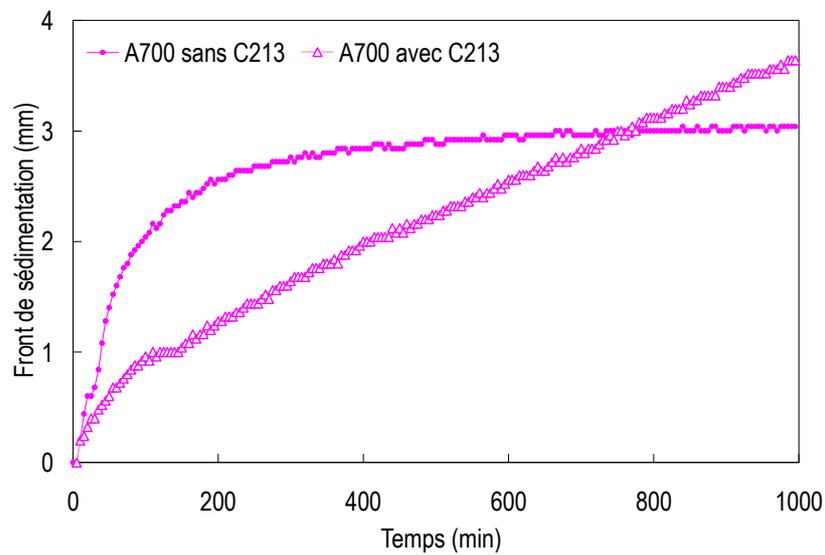
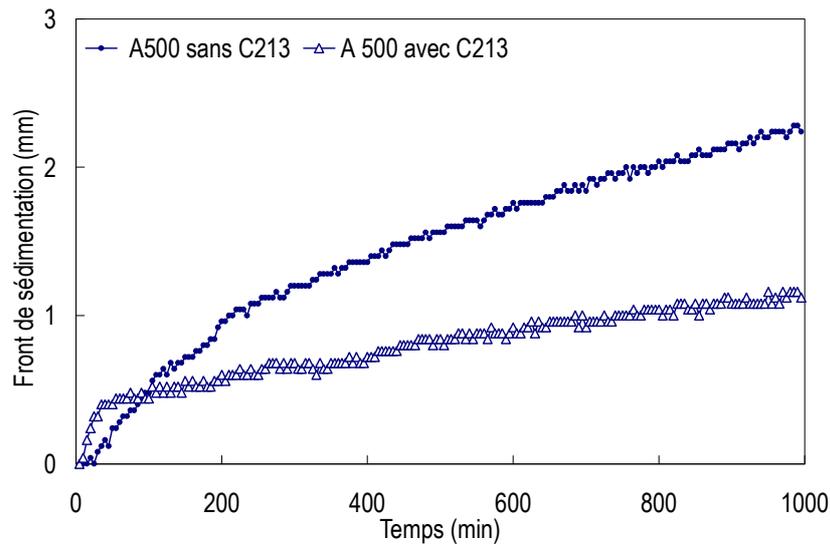


Figure IV-28: Influence de l'ajout du dispersant C213 sur le comportement en suspension de particules A500, A700 et A950- Détermination de la vitesse V_{50} .

II.2.3.5. Cas des sols chargés composés de la poudre commerciale Tosoh TZ-8Y

Rappelons que pour les compositions utilisant la poudre commerciale Tosoh, la forte concentration en poudre a rendu impossible l'étude des suspensions. Ainsi, seule l'étude de trois sols chargés. L'un composé uniquement de poudre TZ-8Y, et deux avec une composition équimassique en poudre TZ-8Y et en poudre A700 ou A950, a pu être exploitée pour étudier l'état de sédimentation des particules (Tableau IV-6). Dans ce cas, les sols chargés n'ont pas gélifié au cours de l'analyse dans le Turbiscan.

Leur distribution de vitesse sur tout le front de sédimentation est représentée sur la Figure IV-29. Pour les sols chargés composites, la vitesse ne semble pas dépendre de manière significative de la granulométrie des particules, puisqu'elle paraît relativement homogène sur tout le front de sédimentation. Elle semble en revanche dépendre beaucoup plus de la taille des particules dans le cas du sol chargé uniquement en poudre Tosoh. A la fin de l'analyse (17h), le front de sédimentation n'a toujours pas atteint de palier (Figure IV-30), ce qui signifie que les sols chargés se situent toujours dans le domaine dilué, avec toutefois une sédimentation beaucoup plus prononcée dans le cas de la suspension de poudres Tosoh. Le mélange de deux types de poudres de nature différentes, l'une commerciale et nanométrique (poudre Tosoh), l'autre synthétisée et constituée d'agglomérats de particules nanométriques (poudre A700 ou A950) semble être un bon moyen de limiter la sédimentation des particules. Au final c'est la composition TA700, alliant les particules les plus fines (poudre Tosoh) avec celles présentant la surface spécifique la plus élevée (poudre A700) en proportion équimassique qui possède la vitesse de sédimentation la plus faible.

Sols chargés	Tosoh	Tosoh + A700 (50/50)	Tosoh + A950 (50/50)
% mass.poudre	41	41	41

Tableau IV-6 : Pourcentage massique en poudre des sols chargés étudiés.

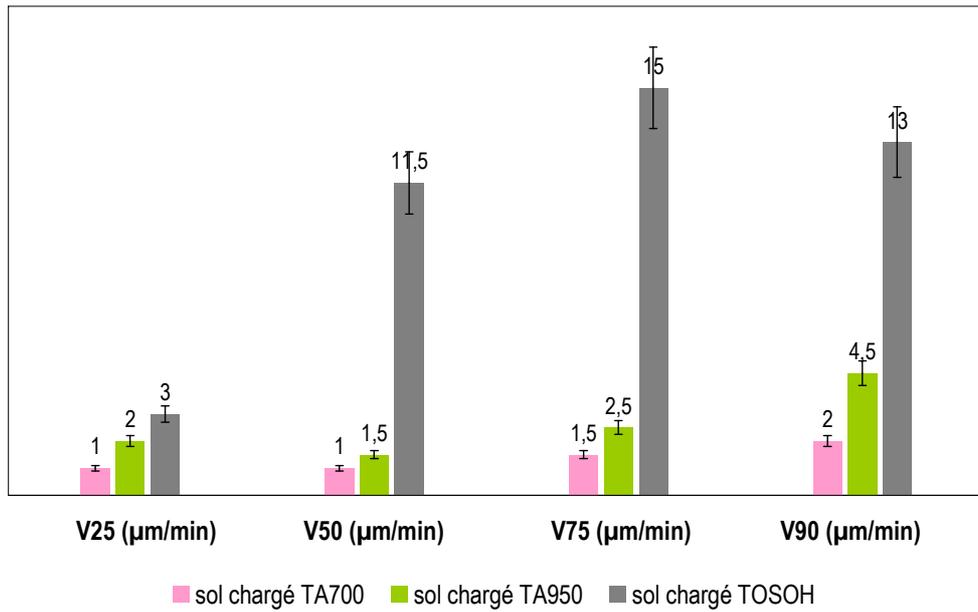


Figure IV-29 : Distribution des vitesses des sols chargés en poudre commerciale Tosoh.

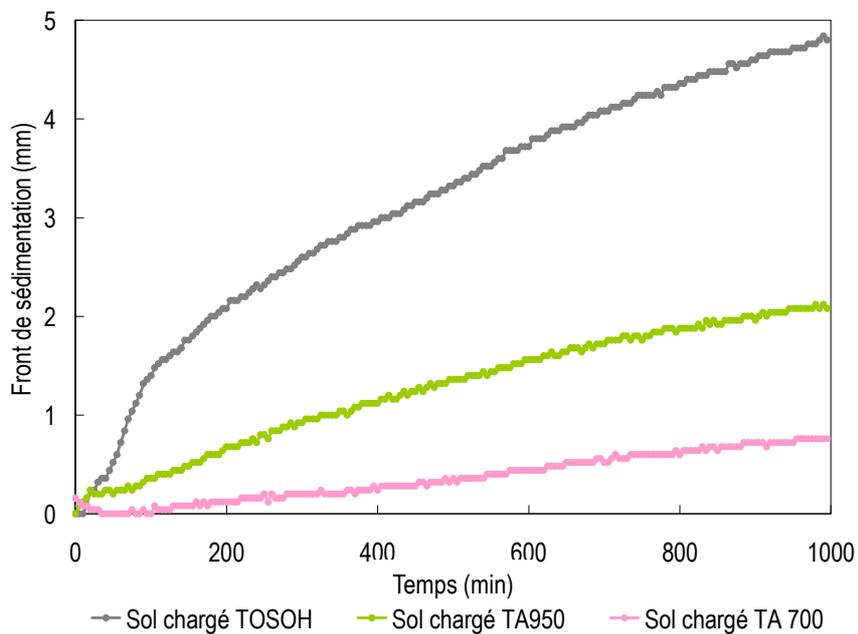


Figure IV-30 : Etude de la sédimentation des particules de zircon dans les sols chargés en poudre commerciale et poudres synthétisées issues de la voie aérogel. Détermination de la vitesse V50.

II.2.3.6. Conclusion sur l'étude des vitesses de sédimentation

L'étude de la stabilité des poudres dans le 1-propanol s'est révélée nécessaire pour connaître le comportement en suspension des particules issues de la voie aérogel et traitées à des températures variables (500°C - 700°C - 950°C). Les résultats obtenus confirment l'intérêt de disposer de particules les plus fines possible car elles favorisent un net abaissement de la vitesse de sédimentation des particules. Si l'on a pu montrer les atouts du séchage supercritique par rapport à un simple étuvage pour réduire la granulométrie des poudres de zircone, il est incontestable que la température de calcination des poudres d'aérogel influe également sur la stabilité des suspensions, avec pour conséquence une vitesse moyenne de sédimentation qui diminue de 39 $\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ à 10 $\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ pour des températures passant de 950°C à 500°C, avec l'ajout en faible proportion d'un agent dispersant (type Beycostat C213).

Au delà du caractère plus amont de cette étude, ces résultats demeurent très utiles pour optimiser la mise en suspension des poudres, étape clé à maîtriser pour mettre en œuvre des sols chargés les plus stables possible et élaborer des revêtements homogènes par trempage-retrait.

I.2.4. Etude des revêtements sur sous-couche après traitement thermique à 950°C

II.2.4.1. Analyse par diffraction de rayons X

Dans cette partie, nous nous proposons d'étudier la microstructure des revêtements sol-gel élaborés en fonction de la nature des poudres qui les composent. Il a été retenu pour cette étude des revêtements obtenus à partir de sol chargé en poudres d'aérogel de granulométries différentes A500, A700 mais également des sols contenant des charges bimodales constituées des poudres A700 et A950 auxquelles ont été additionnées une proportion égale de poudre commerciale Tosoh TZ- 8YSZ de plus faible granulométrie ($< 0,6 \mu\text{m}$). Le Tableau IV-7 récapitule les différents revêtements mis en œuvre ainsi que la nomenclature utilisée pour les décrire.

Revêtements YSZ sur NiCrAlY/HX ou NiAl/AM1	Composition	Traitement Thermique
A700-NiCrAlY ; A700-NiAl	Poudre A700	Palier à 600°C pendant 1h Palier à 950°C pendant 2heures Rampe : 100°C/h
A500-NiCrAlY ; A500-NiAl	Poudre A500	
TA700-NiCrAlY; TA700-NiAl	50%mass. poudre Tosoh (TZ-8Y) 50%mass. A700	
TA950-NiCrAlY ; TA950-NiAl	50%mass. poudre Tosoh (TZ-8Y) 50%mass. A950	

Tableau IV-7 : Nomenclature et composition des nouveaux revêtements YSZ élaborés par voie sol-gel.

La caractérisation structurale par DRX en mode $\theta-2\theta$ des revêtements YSZ déposés sur le système (Ni,Pt)Al/AM1, composés uniquement des poudres YSZ synthétisées à partir de la voie aérogel montre qu'ils sont purement quadratiques (Figure IV-31). En revanche les revêtements élaborés à partir d'un mélange équimassique de poudre issue de la voie aérogel (A700 ou A950) présentant la phase t ou t', avec la poudre Tosoh TZ- 8YSZ purement cubique ne sont composés que d'une seule phase cubique après avoir été traités thermiquement à 950°C pendant 2 heures (Figure IV-32). Sur les diffractogrammes présentés, le pic localisé aux alentours de $44^\circ (2\theta)$ est identifié comme étant un pic caractéristique du substrat (Ni,Pt)Al qui se compose de la phase β -(Ni,Pt)Al.

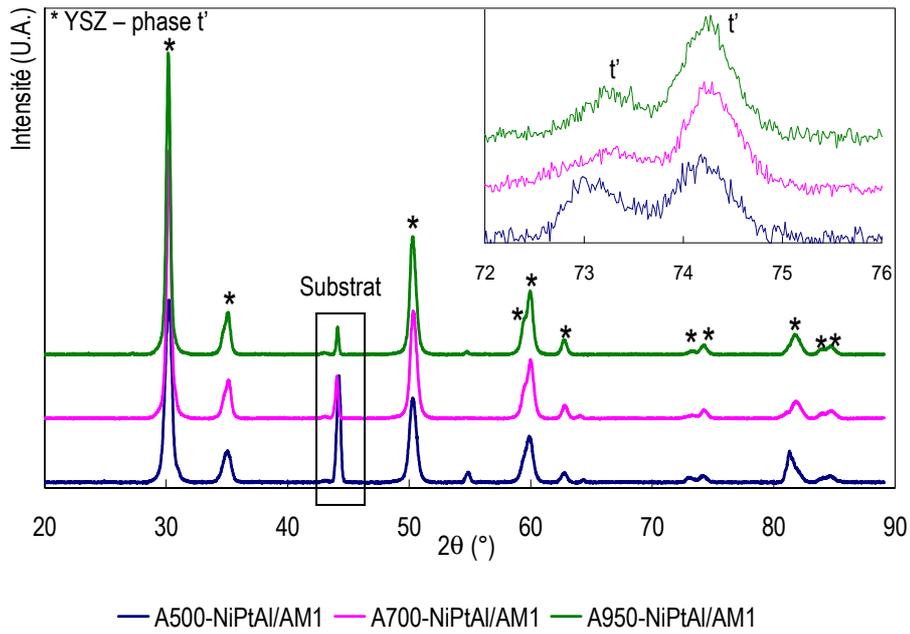


Figure IV-31 : Superposition des diffractogrammes des revêtements YSZ sol-gel après élaboration et traitement thermique à 950°C pendant 2 heures.

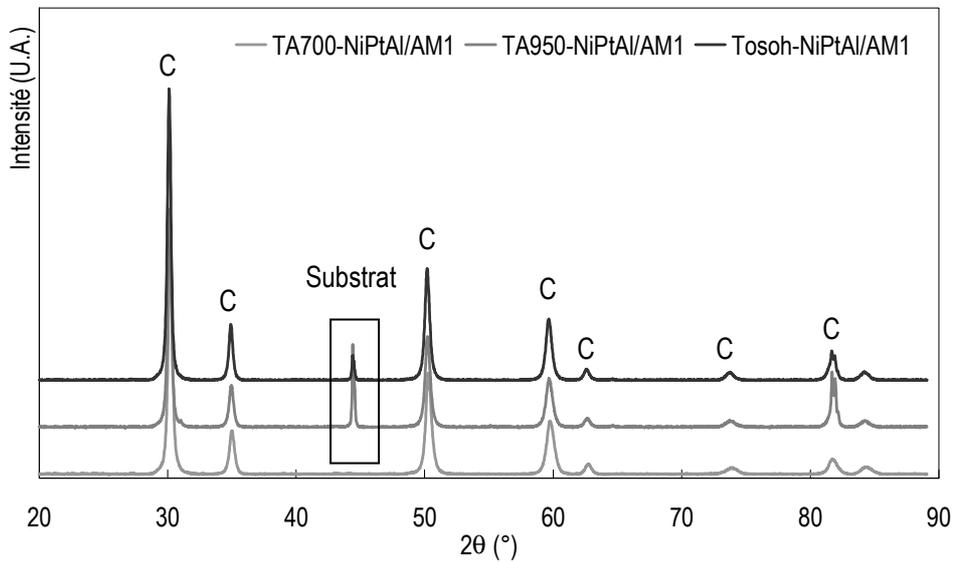


Figure IV-32 : Diffractogrammes des revêtements issus de la poudre commerciale Tosoh et de compositions équimassiques poudre Tosoh-poudres A700 ou A950.

II.2.4.2. Analyse microstructurale

Après traitement thermique à 950°C pendant 2 heures, les revêtements obtenus sont homogènes, lisses et parfaitement adhérents au superalliage (Figure IV-33). L'analyse microstructurale du système A500-(Ni,Pt)Al par microscopie électronique à balayage (Figure IV-34) révèle une très bonne adhérence de la couche céramique sur le substrat après la découpe et le polissage préalable à l'observation des échantillons en coupe. L'épaisseur est également homogène sur toute la zone de dépôt, ce qui témoigne d'un très bon lissage de sa surface. Du point de vue de sa microstructure, nous pouvons remarquer qu'elle comporte des grains composés de particules YSZ très fines issues du sol. On peut supposer que l'énergie thermique que la poudre céramique calcinée à 500°C a acquise pendant la consolidation du revêtement à 950°C favorise le frittage interne de ces particules et donc une faible porosité interne des agglomérats.

Une microstructure équivalente se retrouve dans les systèmes A700-(Ni,Pt)Al (Figure IV-35). Ils semblent toutefois présenter un lissage moins net à la surface de la couche céramique ainsi que des fissures verticales qui ne sont pas observées dans le cas du revêtement composé de la poudre A500. Ces différences essentielles peuvent provenir de la taille plus importante des agglomérats constituant la poudre A700 comparée à celle des poudres A500. On peut en effet comprendre qu'un lissage parfait à la surface de la couche céramique est d'autant meilleur que la taille des particules est faible. Tout comme les particules A500, les particules A700 coalescent fortement du fait de l'écart entre la température de calcination de la poudre et de celle relative au traitement thermique de consolidation du revêtement. Le retrait dû au frittage induit dans les agglomérats est dans ce cas suffisant pour créer des contraintes telles qu'elles induisent l'apparition de fissures traversantes au sein de la couche. Malgré tout, ceci n'empêche pas au revêtement d'être totalement adhérent au système sous-couche/superalliage. Pour ces deux types de revêtements, il est enfin important de préciser que les revêtements restent cohérents malgré leur porosité importante ce qui pourrait être un atout majeur pour conférer à ces couches une meilleure accommodation des contraintes thermomécaniques avec une meilleure isolation thermique.

Les revêtements obtenus à partir de sols chargés d'un mélange de poudre en proportion équimassique de poudre Tosoh-A950 et de poudre Tosoh- A700 ont été observés en microscopie électronique à balayage (Figure IV-36). Les micrographies révèlent un lissage de la surface des revêtements et une plus forte densité des couches ou du moins une meilleure répartition de la porosité avec l'absence de fissure. Notons dans ce cas que la microstructure revêt un caractère lamellaire qui n'était pas apparu dans les travaux effectués par C. Viazzi à partir d'un mélange de poudre Tosoh et de poudres xérogel X950. Cette texture particulière des revêtements obtenus à partir de poudres aérogel n'est pas sans rappeler celle des revêtements obtenus par plasma spray.

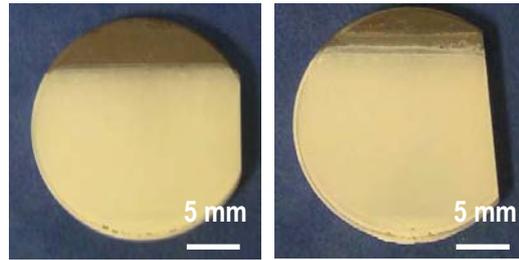


Figure IV-33 : Photographie des nouveaux revêtements YSZ élaborés sur des pions NiAl et traités à 950°C sous air pendant 2 heures. A gauche : revêtements constitués de poudre A500 ou A700 ; à droite : revêtements TA700 ou TA950.

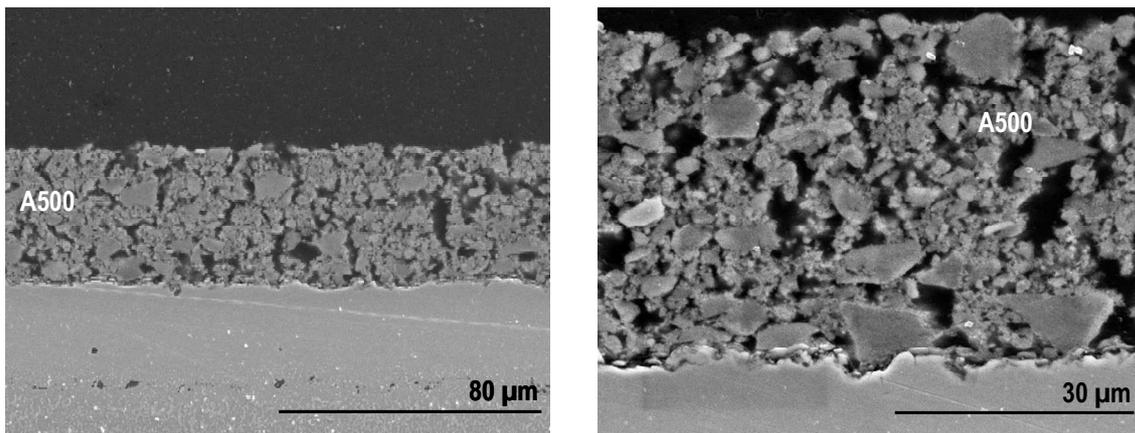


Figure IV- 34 : Micrographie MEB d'un revêtement A500 sur le système NiAl/AM1 après traitement thermique à 950°C.

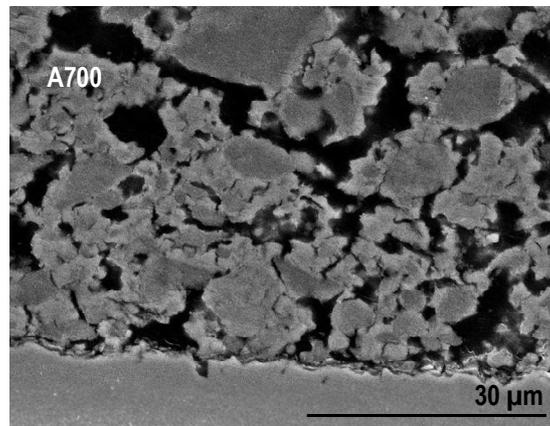
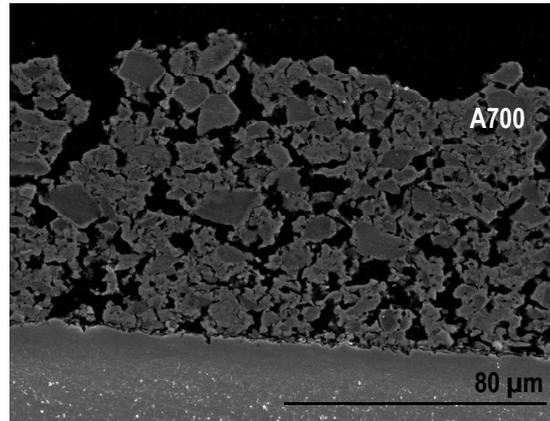
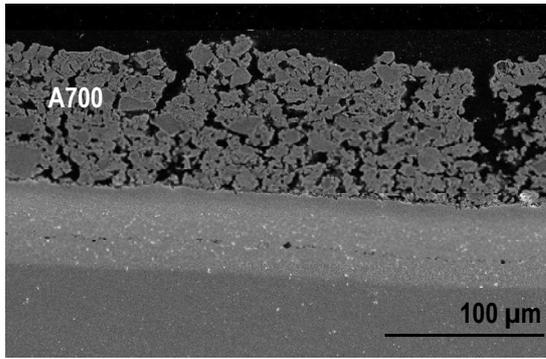


Figure IV-35 : Micrographies MEB : Vue en coupe du revêtement A700-NiAl après traitement thermique à 950°C.

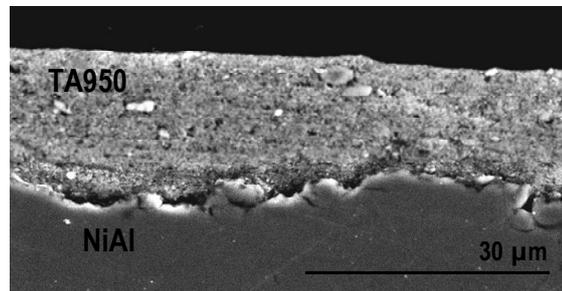
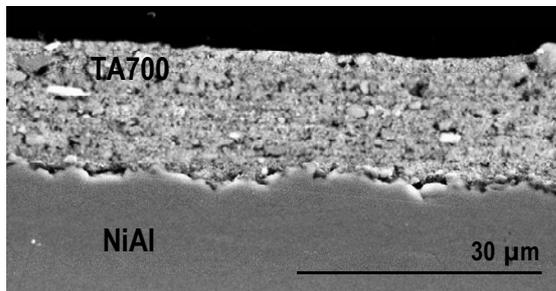


Figure IV-36 : Micrographies MEB : Revêtements composites TA700-NiAl et TA950-NiAl.

III. Présentation des revêtements architecturés de zircono substituée terres rares sur substrats métalliques

III.1. Revêtements bicouches

III.1.1. Protocole de mise en forme

Un des principaux objectifs de ces travaux de thèse consiste à démontrer la faisabilité d'élaboration de revêtements bicouches par la voie sol-gel. La mise en œuvre des revêtements architecturés bifonctionnels nécessite plusieurs étapes qui sont illustrées sur la Figure IV-37.

La première est le dépôt d'une couche céramique YSZ interfaciale. Elle débute par le dépôt d'une couche de sol YSZ (non chargé) sur le substrat métallique, afin de créer une meilleure affinité entre le métal et la couche céramique. Après le séchage de cette « précouche » à la température ambiante, les trempages-retraits dans un sol chargé en poudre YSZ issue de la voie aérogel (A500, A700, A950) sont multipliés, en imposant une étape de séchage entre chaque dépôt à l'air ambiant dans une enceinte protégée de l'humidité extérieure. L'ensemble (couche céramique YSZ + substrat) est ensuite calciné à 950°C pendant 2 heures. Pour cette première couche, nous cherchons à élaborer un revêtement épais (d'une épaisseur moyenne de l'ordre de 100µm) qui peut présenter un faïencage favorable à l'ancrage mécanique de la couche épaisse et de nature différente déposée dans une deuxième étape, mais également compatible avec une meilleure accommodation des contraintes thermomécaniques en cyclage thermique (Figure IV-38).

La deuxième étape est la mise en œuvre de la couche isolante de zircono dopée terre rare, en surface du revêtement YSZ consolidé thermiquement. Avant de passer à la deuxième étape qui consiste à déposer une couche épaisse isolante de zircono dopée terre rare, la couche épaisse interfaciale YSZ est préalablement imprégnée d'un sol YSZ non chargé puis séché à 100°C pendant 1 heure. Le but est de combler partiellement la porosité de la surface et de limiter l'imprégnation capillaire de celle-ci par la phase liquide du sol chargé dopé terre rare déposé dans la deuxième étape. Les trempage-retraits à partir d'un sol chargé en zircono dopée lanthanide se succèdent ensuite pour obtenir la couche céramique épaisse isolante. La totalité du système (bicouche céramique/substrat) est alors consolidée thermiquement à 1100°C pendant 1 heure. Cette température du traitement final a été choisie en vue de stabiliser le système bicouche céramique/substrat avant de futurs tests d'oxydation cycliques effectués à cette température.

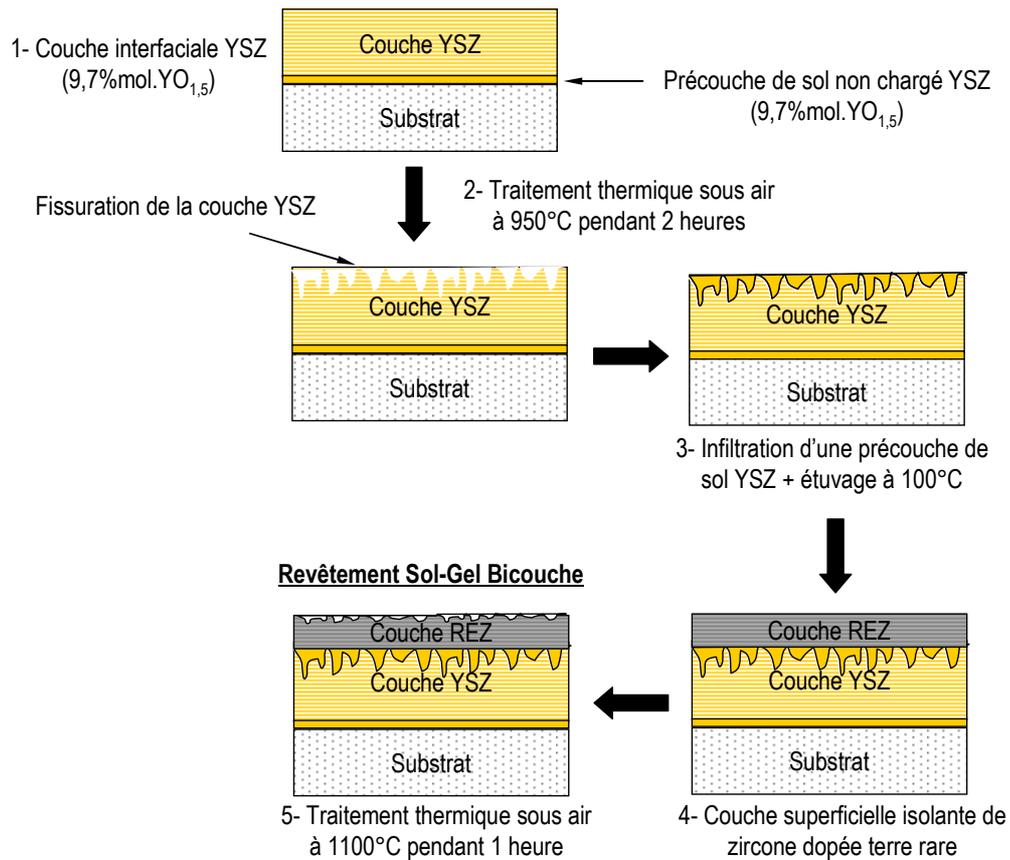


Figure IV-37 : Schéma de principe décrivant le protocole opératoire utilisé pour la mise en forme des revêtements sol-gel bicouche.

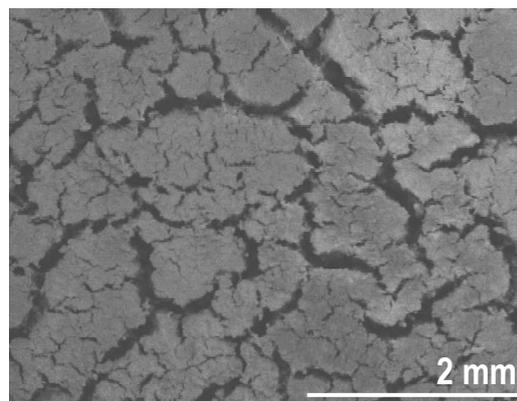


Figure IV-38 : Observation MEB du faïençage de la surface de la couche céramique interfaciale A700.

III.1.2. Analyse microscopique

Dans les revêtements bicouches élaborés, les couches en extrême surface sont constituées de poudre de zircono dopée samarium à une teneur en dopant égale à 30%mol (30 SZ), qui présentent les meilleures propriétés d'isolation thermique (cf. chapitre III, paragraphe III). Dans tous les cas, les revêtements obtenus sont blancs, homogènes, lisses en surface et totalement adhérents. La Figure IV-39 regroupe des micrographies MEB d'un revêtement bicouche composé d'une couche de zircono yttrio (poudre A700) sur laquelle est déposée la couche isolante constituée de zircono dopée 30%mol.SmO_{1,5} (poudre 30 SZ). Le système entier est traité thermiquement à 1100°C pendant 1 heure après que la couche de zircono yttrio A700 ait subi une consolidation thermique à 950°C pendant 2 heures. Une analyse EDX, couplée à l'analyse microscopique a permis d'établir une cartographie de composition du système céramique (Figure IV-40). Elle révèle une interface entre les couches céramiques bien définie mais également adhérente à la couche YSZ sous-jacente, malgré l'opération de découpe et de polissage de l'échantillon observé. Ce premier résultat d'élaboration de revêtement bicouche est très encourageant puisqu'il montre que le protocole choisi permet d'obtenir des épaisseurs de revêtement importantes pouvant atteindre jusqu'à 200µm avec une bonne adhérence inter-couches et une faible fissuration. Sur cette même micrographie, nous pouvons également constater que le système présente une surface relativement lisse.

Un revêtement bicouche de morphologie similaire est obtenu dans le cas où la couche YSZ est constituée de poudre d'aérogel A500 avec une porosité de l'ordre de 8%, comme cela est observé sur la Figure IV-41. Par multiplication des étapes de trempage-retrait, nous montrons ainsi qu'il est possible d'atteindre des épaisseurs de revêtement très importantes (de l'ordre de 400µm), ce qui est très prometteur pour les futures applications comme barrière thermique.

En revanche, les revêtements bicouche élaborés à partir de poudre YSZ de type A950 et de poudre 30 SZ n'ont pas résisté au traitement thermique de 1h à 1100°C, et se sont totalement désolidarisés de la sous-couche (Ni,Pt)/Al en sortie du four. Les revêtements monocouche obtenus à partir de la poudre A950, rappelons-le, sont denses contrairement à ceux obtenus à partir des poudres A500 et A700. Nous pouvons donc supposer que l'accommodation des contraintes, rendue possible dans le cas de revêtements interfaciaux poreux élaborés à partir de poudres A500 et A700, est ici limitée par la superposition de deux couches céramiques denses.

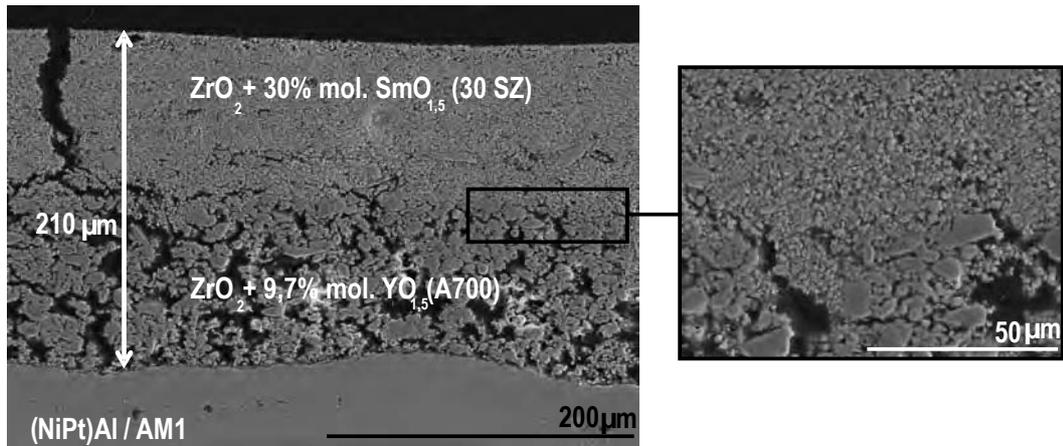


Figure IV-39 : Vue en coupe d'un revêtement bicouche 30SZ/ A700 sur un système (NiPt)Al/AM1. Agrandissement sur la zone interfaciale des couches céramiques.

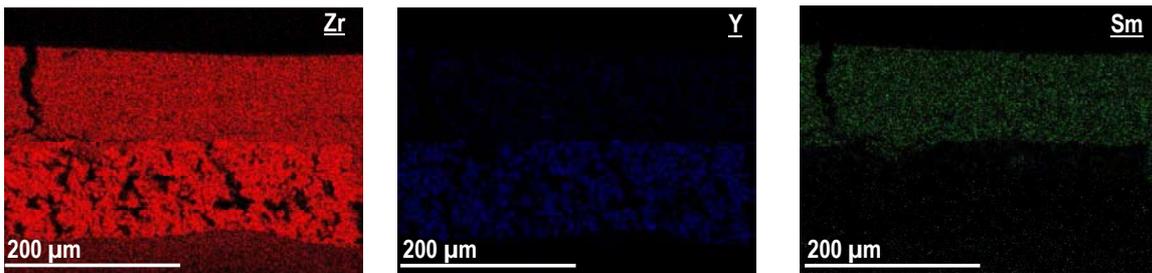


Figure IV-40 : Analyse EDX du revêtement bicouche 30SZ/A700 : cartographie des éléments constituant le système barrière thermique.

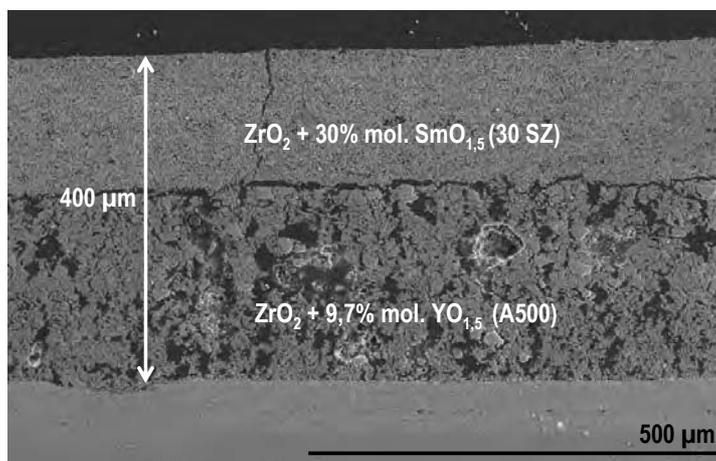


Figure IV-41 : Vue en coupe d'un revêtement bicouche 30SZ/A500 sur un système (NiPt)Al/AM1.

III.2. Revêtements tricouches

La dernière partie de ce chapitre présente la microstructure d'un revêtement architecturé tricouche. Compte tenu des résultats de diffusivité thermique obtenus (présentés dans le chapitre 3) et des coefficients de dilatation thermique, nous avons choisi un revêtement constitué d'un empilement de couches de zircone dopée yttrium, erbium et samarium. Le choix d'intercaler une couche 30 EZ entre une couche YSZ (constituée de poudre A700) et une couche 30 SZ, a été retenu afin d'établir un gradient de coefficient d'isolation thermique croissante du substrat jusqu'à la surface de la barrière thermique, et de garantir simultanément une bonne accommodation des contraintes thermomécaniques à l'interface grâce au coefficient de dilatation thermique de la couche YSZ proche de celui du superalliage.

III.2.1. Protocole de mise en forme

Le protocole de mise en forme des revêtements composés de trois couches suit le même principe que celui présenté dans le paragraphe III.1.1. La première couche YSZ (poudre A700) est calcinée à 950°C pendant 1 heure, puis les revêtements 30 EZ et 30 SZ sont respectivement traités thermiquement à 1000°C puis 1100°C pendant 1 heure.

III.2.2. Analyse microscopique

L'analyse microscopique par MEB menée sur le revêtement tricouche s'ajoute à celles menées sur les systèmes bicouche, et vient confirmer la faisabilité d'élaborer des systèmes architecturés par un procédé en phase liquide telle que la voie sol-gel. Sur la Figure IV-42, les trois couches constituant le revêtement céramique se distinguent très nettement. Les interfaces entre les trois couches sont particulièrement bien visibles sur les images en électrons secondaires alors que la cartographie effectuée par analyse EDS révèle la présence de zircone dopée erbium dans la couche YSZ. Ceci indique clairement que, pendant les multiples immersions du procédé par dip-coating, le sol EZ constituant liquide du sol chargé en poudre 30 EZ s'est largement infiltré dans la couche A700 déjà faïencée, pour ensuite combler sa porosité précédemment observée. Ceci peut expliquer la densification de la couche de zircone yttrée et la disparition de sa microstructure poreuse jusqu'à présent bien apparente sur les observations microscopiques. Le traitement thermique appliqué peut également avoir contribué à cette densification. L'effet nivelant du procédé en voie liquide est retrouvé ici, et l'épaisseur importante et homogène de ces dépôts se retrouve sur toute la pièce revêtue.

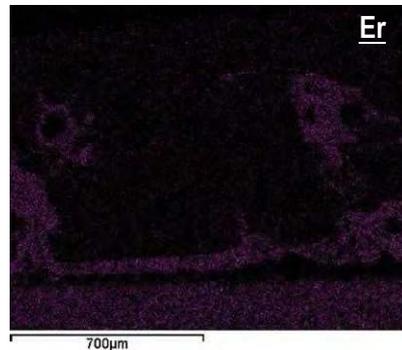
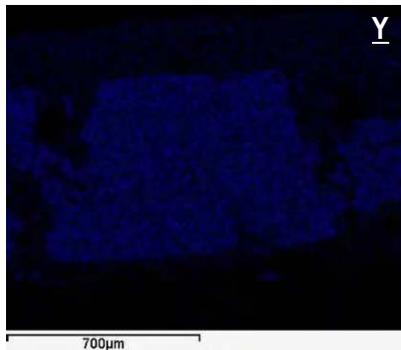
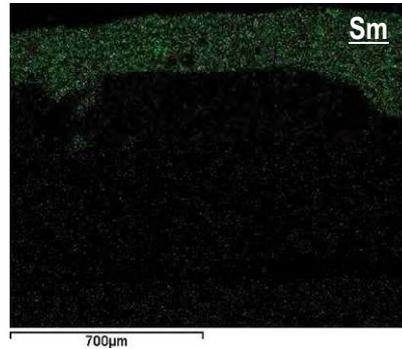
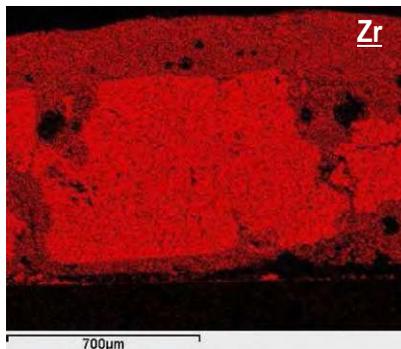
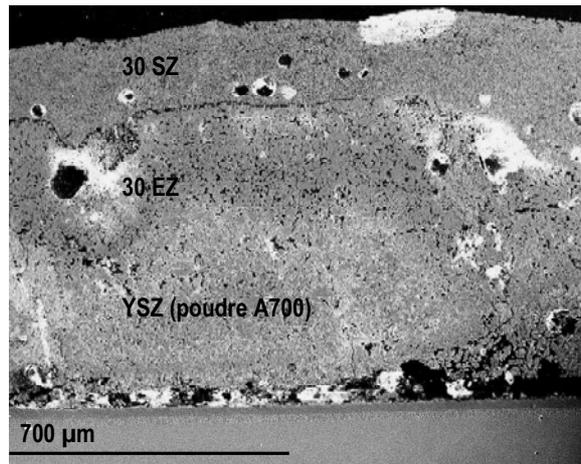


Figure IV-42 : Analyse MEB couplée à une analyse EDX du revêtement tricouche constitué d'une couche YSZ, d'une couche 30 EZ et enfin d'une couche 30 SZ en surface.

La structure cristalline des trois couches est présentée sur la Figure IV-43. Cette analyse par DRX a été faite par ablation progressive des couches en surface. Sur la superposition de ces diffractogrammes, les pics de diffraction identifiés sont caractéristiques de la structure quadratique et cubique. Ceci signifie dans le cas de la couche surfacique, que la poudre 30 SZ préalablement calcinée à 950°C conserve sa structure cubique après un traitement thermique à 1100°C. La couche YSZ interfaciale conserve également sa structure quadratique initiale.

Cependant, bien que nous nous attendions à ce que la couche intermédiaire cristallise dans la structure cubique, tout comme la poudre 30 EZ qui la compose, cette couche présente la structure quadratique. Ce résultat provient très probablement du fait que le sol EZ a pénétré dans la couche YSZ quadratique, comme l'atteste l'analyse EDS (cumul d'une zone mixte constituée à la fois de poudre 30EZ cubique et de poudre YSZ quadratique).

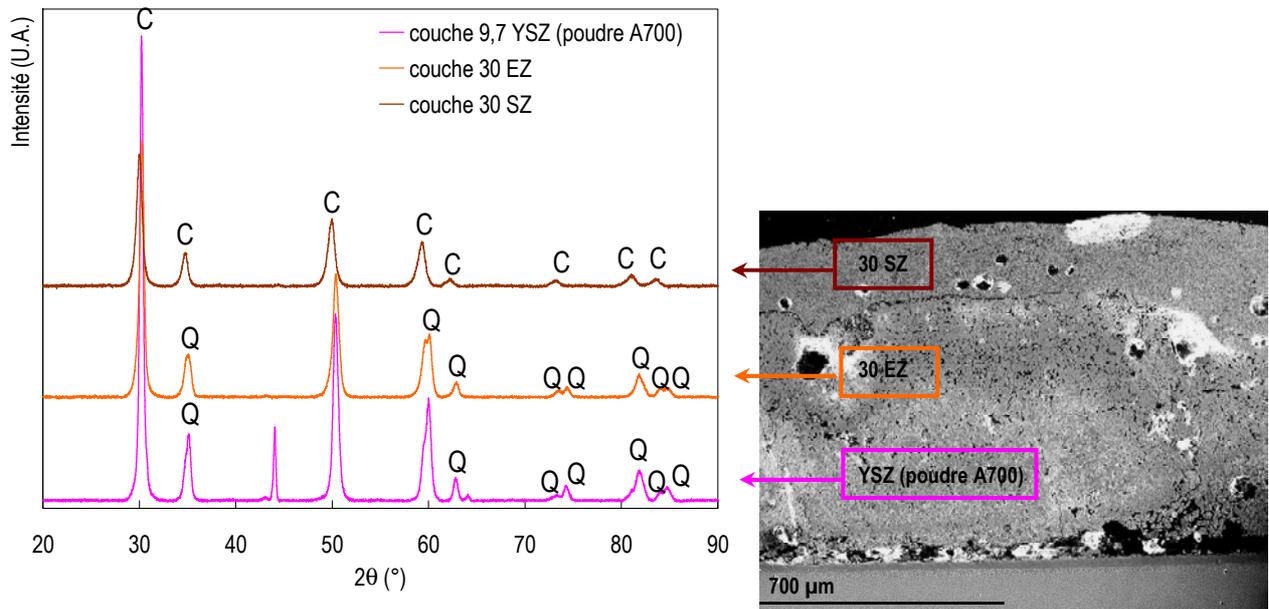


Figure IV-43 : Diffractogramme des différentes couches constituant le système tricouche élaboré par voie sol-gel, après traitement thermique à 1100°C.

IV. Conclusion

La mise en œuvre des barrières thermiques sol-gel composées de zircone dopée par l'yttrium a été optimisée en recherchant les conditions de synthèse des poudres YSZ, constituant la charge des sols, favorables à une diminution de leur taille. Cette réduction granulométrique est rendue possible par le séchage du gel précurseur de zircone dans les conditions supercritiques du 1-propanol (voie aérogel). Les aérogels YSZ ainsi obtenus, calcinés à 950°C, présentent une microstructure alvéolaire de fines particules et une surface spécifique élevée. Dans ce cas le broyage par attrition, utilisé pour les poudres issues de la voie xérogel, n'est plus nécessaire et la totalité de la poudre synthétisée peut être mise en œuvre (pas de pré-sélection par sédimentation) dans des sols chargés stables. La voie aérogel a été pour cela préférée à la voie xérogel pour produire directement des revêtements céramiques épais visant les applications barrière thermique à haute température.

Par ailleurs, dans le cas des revêtements issus de la voie aérogel, nous avons pu montrer qu'il est possible d'adapter la microstructure du revêtement suivant les caractéristiques des poudres préalablement élaborées. En effet, ces caractéristiques microstructurales qui sont directement reliées au mode de séchage et à la température de calcination imposée, confèrent aux particules YSZ une fois incorporées au revêtement, une aptitude au frittage plus ou moins importante lors de la consolidation de celui-ci à 950°C. Dans ces conditions, l'utilisation de poudres d'aérogel YSZ préalablement calcinées à une température plus basse (500°C et 700°C) que la température finale du revêtement (950°C) est favorable à l'obtention d'un revêtement cohérent présentant une forte porosité majoritairement intergranulaire et conservant un pouvoir nivelant élevé. Par contre, l'utilisation de poudres préalablement calcinées à 950°C, constituées d'agglomérats de particules moins fines donc moins aptes à un frittage interne, est à l'origine d'une densification importante de la couche céramique, mais dans ce cas au détriment du pouvoir nivelant et générant une fissuration importante de celle-ci.

Au-delà de la morphologie des revêtements YSZ élaborés, il est important de prendre en considération l'influence de la microstructure des poudres mises en suspension sur le procédé de mise en œuvre des revêtements céramiques. En effet, ce paramètre joue un rôle important sur la vitesse de sédimentation et donc la stabilité des suspensions. Il ressort des analyses de stabilité des poudres YSZ en suspension dans le 1-propanol que celles-ci sont d'autant plus stables qu'elles ont subi un traitement thermique à basse température, c'est-à-dire à 500°C et à 700°C.

Du point de vue de leur structure cristalline, l'analyse DRX indique que la phase quadratique métastable exigée par le cahier des charges est présente pour tous les revêtements élaborés à partir de particules issues de la voie aérogel, et cela indépendamment de leur histoire thermique. Il semble donc que les revêtements sol-gel les plus prometteurs en vue d'applications comme barrière thermique, aussi bien au niveau de leur structure que de leur mise en œuvre soient ceux constitués de poudres d'aérogel calcinées à 700°C ou 500°C.

Un autre point qui a été également mis en évidence, est la capacité à élaborer aisément par la voie sol-

gel associée à la technique par trempage-retrait, des revêtements aux architectures variées, et par conséquent une adaptabilité possible en fonction de l'application finale visée. Nous avons fait le choix de démontrer en particulier la faisabilité de systèmes barrières thermiques bicouches, déposés sur un alliage base nickel, associant isolation thermique en surface et tenue thermomécanique à l'interface céramique-métal. Ainsi, une couche superficielle isolante de par sa composition (zircono dopée lanthanide) a été déposée sur une couche interfaciale YSZ de forte porosité et de coefficient de dilatation proche du superalliage dans le but de renforcer les propriétés thermomécaniques du système céramique-métal nécessaire à la tenue en cyclage thermique. Ces premiers tests de faisabilité ont montré qu'il était possible, par cette voie, d'obtenir des revêtements adhérents et cohérents pouvant atteindre jusqu'à 400 μ m d'épaisseur.

Les résultats obtenus sur les revêtements bicouches confirment une fois de plus l'intérêt du procédé sol-gel pour l'élaboration de revêtements aux propriétés modulables en fonction des contraintes de l'application visée. La faisabilité d'élaborer un revêtement tricouche a également été prouvée, mais peut encore être largement optimisée en contrôlant la fissuration de la couche YSZ pour minimiser l'infiltration du sol chargé nécessaire au dépôt de la seconde couche. Il est, dès à présent, envisageable d'élaborer par cette voie d'autres structures multicouches encore plus innovantes pour laquelle l'empilement des couches sera agencée en fonction des valeurs de conductivités thermiques et des coefficients de dilatation thermique des matériaux sélectionnés. Ceci devrait permettre d'introduire dans le système barrière thermique des gradients de propriétés thermique et mécanique adaptés aux sollicitations et contraintes imposées par le mode de fonctionnement.

Si ce type de barrière thermique architecturée est désormais réalisable, une étude importante consistant à évaluer la conductivité thermique de ces revêtements est à prévoir afin de confirmer, les propriétés d'isolation attendues, identiques voire supérieures aux systèmes issus de procédés conventionnels tels que la projection plasma ou l'EB-PVD.

Références bibliographiques

- [1] X. Q. Cao, R. Vassen, W. Jungen, S. Schwartz, F. Tietz, D. Stöver, Thermal Stability of Lanthanum Zirconate Plasma-Sprayed Coating, *Journal of American Ceramic Society*, 84 (2001) 2086-2090.
- [2] H. Zhou, D. Yi, Z. Yu, L. Xiao, Preparation and thermophysical properties of CeO₂ doped La₂Zr₂O₇ ceramic for thermal barrier coatings, *Journal of Alloys and compounds*, 438 (2007) 217-22.
- [3] Z. Xu, L. He, X. Zhong, R. Mu, S. He, X. Cao, Thermal barrier coating of lanthanum-zirconium-cerium composite oxide made by electron beam-physical vapour deposition, *Journal of Alloys and Compounds*, 478 (2009) 168-172.
- [4] X. Cao, R. Vassen, W. Fischer, F. Tietz, W. Jungen, D. Stöver, Lanthanum-Cerium oxide as a thermal barrier coating material for high temperature applications, *Advanced Materials*, 17 (2003) 1438-1442.
- [5] D.S. Almeida, C.R.M. Silva, M.C.A. Nono, C.A.A. Cairo, Thermal conductivity investigation of zirconia co-doped with yttria and niobia EB-PVD TBCs, *Materials Science and Engineering*, A 443 (2007) 60–65.
- [6] R. Vassen, F. Traeger, D. Stöver, New Thermal Barrier Coatings Based on Pyrochlore/YSZ Double-Layer Systems, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 1 [4] 351-61 (2004).
- [7] Z. Xu, L. He, R. Mu, X. Zhong, Y. Zhang, Double-ceramic-layer thermal barrier coatings of La₂Zr₂O₇/YSZ deposited by electron beam physical vapor deposition, *Journal of Alloys and Compounds*, 473 (2009) 509-515.
- [8] H. Dai, X. Zhong, J. Li, Y. Zhang, J. Meng, X. Cao, Thermal stability of double-ceramic-layer thermal barrier coatings with various coating thickness, *Materials Science and Engineering*, A 433 (2006) 1-7.
- [9] J. Wilden, A. Wank, Application Study on Ceria Based Thermal Barrier Coatings, *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 32 (2001) 654-659.
- [10] Q. Wei, H. Guo, S. Gong, H. Xu., Novel microstructure of EB-PVD double ceramic layered thermal barrier coatings, *Thin Solid Films*, 516 (2008) 5736–5739.
- [11] X.Q. Cao, R. Vassen, F. Tietz, D. Stoever, New double-ceramic-layer thermal barrier coatings based on zirconia–rare earth composite oxides, *Journal of European Ceramic Society*, 26 (2006) 247- 251.
- [12] W. Ma, S. Gong, H. Li, H. Xu, Novel thermal barrier coatings based on La₂Ce₂O₇/8YSZ double-ceramic-layer systems deposited by electron beam physical vapor deposition, *Surface and Coatings Technology*, 202 (2008) 2704-2708.
- [13] W. Ma, H. Dong, H. Guo, S. Gong, X. Zheng, Thermal cycling behavior of La₂Ce₂O₇/8YSZ double-ceramic-layer thermal coatings prepared by atmospheric plasma spraying, *Surface and Coatings Technology*, 204 (2010) 3366-3370.

- [14] Z.H. Xu, L.M. He, R.D. Mu, S.M. He, G.H. Huang, X.Q. Cao, Double-ceramic-layer thermal barrier coatings based on $\text{La}_2(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3})_2\text{O}_7 / \text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ deposited by electron beam-physical vapour deposition, *Applied Surface Science*, 256 (2010) 3661- 3668.
- [15] A. Portinha, V. Teixeira, J. Carneiro, J. Martins, M.F. Costa, R. Vassen, D. Stoeber, *Surface and Coatings Technology*, Characterization of thermal barrier coatings with a gradient in porosity 195 (2005) 245-251.
- [16] A. Portinha, V. Teixeira, J. Carneiro, M.G. Beghi, C.E. Bottani, N. Franco, R. Vassen, D. Stoeber, A.D. Sequeira, Residual stresses and elastic modulus of thermal barrier coatings graded in porosity, *Surface and Coatings Technology*, 188-189 (2004) 120-128.
- [17] C. Funke, J.C. Mailand, B. Siebert, R. Vassen, D. Stöver, Characterization of ZrO₂-7 wt.% Y₂O₃ thermal barrier coatings with different porosities and FEM analysis of stress redistribution, *Surface and Coatings Technology*, 94-95 (1997) 106-111.
- [18] Céline Viazzi, Elaboration par le procédé sol-gel de revêtements de zircone yttrée sur substrats métalliques pour l'application barrière thermique, Thèse de l'Université de Toulouse III, 2007.
- [19] P. Blazy, E- A. Jdid, J-L. Bersillon, Décantation- Aspects théoriques, *Techniques de l'ingénieur*, J 3450 (1999).

Chapitre 5

Comportement en oxydation cyclique et
sensibilité aux CMAS des systèmes barrières
thermiques sol-gel

I. Introduction

En évoluant dans un environnement extrêmement sévère, les barrières thermiques sont soumises à de nombreux modes de dégradation. Il est donc important de tester ces matériaux dans diverses conditions et de modéliser leur comportement afin de prévoir leur durée de vie et d'en améliorer les performances. Pour cela il est nécessaire de les soumettre à des tests de dégradation dans des conditions proches de celles observées en fonctionnement.

Le principal mode de dégradation pour les barrières thermiques largement étudié dans la littérature est dû aux changements réguliers de température qui engendrent des contraintes thermomécaniques principalement générées lors de refroidissements rapides, en raison des différences entre les coefficients de dilatation thermique de la sous-couche anti-corrosion, de la couche d'alumine TGO et de la couche céramique. Il est donc nécessaire de soumettre les systèmes barrières thermiques à des tests d'oxydation cyclique afin de vérifier leurs performances (en termes de durée de vie) et d'étudier leur vieillissement au cours du temps.

Un nouveau mode de dégradation dû à l'infiltration d'oxydes de calcium, magnésium, aluminium, silicium (CMAS) fondus dans les revêtements a également fait son apparition avec l'augmentation toujours croissante des températures de fonctionnement des turbomachines. De nombreuses études amonts qui en découlent visent à expliquer, d'un point de vue thermo-mécanique et chimique les mécanismes de dégradations des barrières thermiques lorsqu'elles sont exposées aux CMAS mais aussi à présenter les moyens permettant de limiter une telle infiltration par l'ajout d'éléments dans la barrière thermique et/ou par de nouvelles architectures de revêtement céramique incluant des barrières de diffusion.

L'objectif de ce dernier chapitre est de présenter les premiers résultats de tests d'oxydation cyclique obtenus pour une série de revêtements sol-gel de zircone yttrée élaborés à partir de poudre synthétisée et/ou commerciale, mais également de commenter leur dégradation due à l'infiltration d'oxydes de type CMAS. L'évaluation de ces propriétés d'usage a été menée dans le Laboratoire Advanced Material Processing and Analysis Center de l'University of Central Florida, dans l'équipe High Temperature Materials du Dr. SOHN.

II. Tests d'oxydation cyclique de revêtements sol-gel YSZ sur les systèmes NiPtAl/AM1 et NiCrAlY/HX

Ces premiers tests d'oxydation cyclique ont pour principal but d'estimer la durée de vie moyenne des revêtements YSZ sol-gel, et d'apprécier l'influence particulière des propriétés microstructurales des poudres YSZ mises en œuvre dans les sols chargés mais également celle liée à la nature des substrats sur le vieillissement du système. Leur analyse microscopique après cyclage thermique a également permis d'obtenir des informations concernant leur mécanisme de dégradation en fonction de leur morphologie, composition, épaisseur et porosité, mais aussi en fonction des caractéristiques du substrat (aucune préparation préalable de la surface du substrat n'a été effectuée pour éviter le phénomène de rumpling).

II.1. Caractérisation des revêtements élaborés sur les systèmes NiAl/AM1 et NiCrAlY/HX

Pour ces tests d'oxydation cyclique, les cycles thermiques se composent d'un palier d'une heure à 1100°C suivi d'une trempe à l'air de 10 minutes. Le Tableau V-1 ci-dessous récapitule la durée de vie de chaque revêtement YSZ sol-gel testé en fonction du substrat utilisé. Ici, les durées de vie données sont assez arbitraires car aucun critère n'a été préétabli pour définir la fin du test en fonction du taux de dégradation. Même si pour certains échantillons, ces tests auraient sûrement pu être poursuivis encore plusieurs cycles, les tests ont été arrêtés après avoir estimé un taux d'écaillage allant de 20 à 30%.

Revêtements YSZ	Durée de Vie / NiPtAl	Durée de Vie / NiCrAlY
Tosoh	< 40	970
A700	290	1053
TA700	90	770
TA950	< 40	336
A500	735	511
A950		770

Tableau V-1: Nomenclature et durée de vie des revêtements sol-gel soumis à des tests d'oxydation cyclique.

II.2. Caractérisation des revêtements YSZ sur le système NiCrAlY/HX

Les photographies présentées sur la Figure V-1 nous donnent un aperçu de l'état de dégradation des revêtements céramiques sur substrat NiCrAlY/HX après les tests en oxydation cyclique. Dans cette partie, nous ne détaillerons uniquement que les systèmes TA950-NiCrAlY et A500-NiCrAlY dont le test d'oxydation a été arrêté respectivement après 336 et 511 cycles, et dont les modes de dégradation sont caractéristiques des revêtements constitués de poudres de zircono issues de la voie aérogel ou d'un mélange de poudres aérogel-Tosoh.

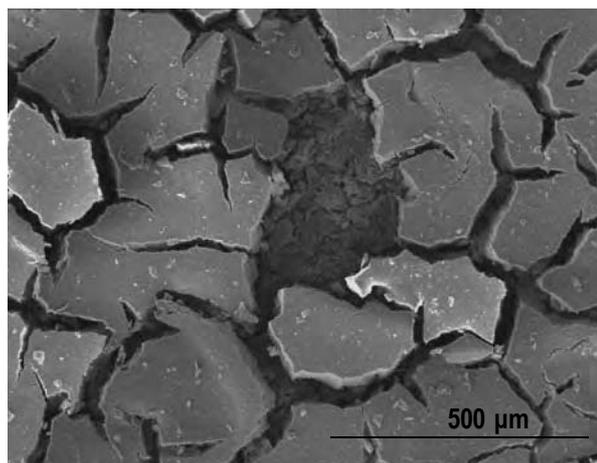
Le mode de dégradation caractéristique du procédé sol-gel se caractérise par un écaillage progressif du revêtement céramique. Ce mode de dégradation est très différent de celui observé dans le cas des barrières thermiques traditionnelles élaborées par EB-PVD ou par Projection Plasma sous air, dont le décollement du revêtement sur la pièce métallique est soudain et total.

Dans certaines zones dégradées, comme l'illustre la micrographie MEB de la Figure V-2, le substrat semble être mis à nu et en contact direct avec l'environnement extérieur, ce qui devrait engendrer, avec le développement du phénomène d'écaillage, une limitation progressive du rôle de bouclier thermique des revêtements céramiques issus de la voie sol-gel. Malgré cela, il est intéressant de constater que ce phénomène de dégradation par écaillage localisé permet d'assurer une protection partielle du substrat métallique pendant un certain nombre de cycles après le début de l'écaillage. Ce mode de dégradation est nouveau et l'estimation de la durée de vie réelle d'une barrière thermique issue de la voie sol-gel est donc plus difficilement évaluable et comparable avec celles des barrières thermiques conventionnelles. En effet pour celle-ci le décollement soudain et total permet d'estimer clairement la fin de la protection thermique. Dans le cas des revêtements issus de la voie sol-gel, l'appréciation des durées de vies reste donc plus subjective et celles-ci doivent être favorablement réévaluées dans la mesure où l'on considère, comme dans le cas de BT conventionnelles, que la fin de vie n'est atteinte qu'après décollement total du revêtement. Ceci est vrai, en particulier, pour les revêtements issus de la voie aérogel qui présentent les meilleures performances et pour lesquels la cinétique d'écaillage pourrait dépendre de la répartition des contraintes dans la couche et donc de sa porosité.



Figure V-1 : De gauche à droite : Revêtements TA950 (336 cycles), A500 (511 cycles), A950 (770 cycles), TA700 (770 cycles), T (970 cycles) et A700 (1053 cycles) sur le système NiCrAlY/HX après cyclage thermique.

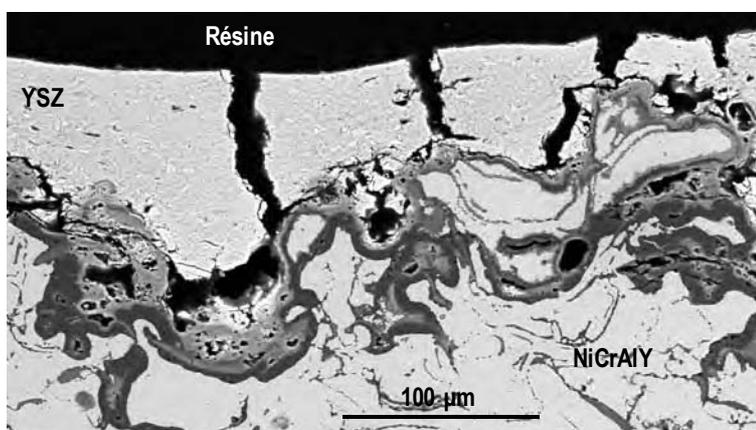
Figure V-2 : Micrographie de la surface du revêtement TA950 après le test d'oxydation cyclique à 1100°C. Mise en évidence de l'écaillage de la couche YSZ et de la mise à nu locale du substrat.



Dans une couche YSZ sol-gel après cyclage thermique, on observe à la fois des fissurations verticales qui traversent la couche dans la totalité de son épaisseur mais également des déviations horizontales en fin de fissures c'est-à-dire à l'interface avec la sous-couche NiCrAlY (Figure V-3 et Figure V-4). L'association de ces deux types de fissures contribue au décollement progressif (par îlots) du revêtement YSZ à l'interface BT/ sous-couche ce qui se traduit par l'apparition de zones de non adhérence, comme cela est illustré sur la Figure V-5. Parfois, le revêtement ne se décolle pas dans son intégralité, et le substrat reste recouvert par une fine couche de revêtement YSZ (Figure V-5). Il est toutefois important de noter que, malgré la forte rugosité de surface de la sous-couche, le revêtement suit parfaitement la topographie du substrat.

Les zones d'adhérence et de non-adhérence apparaissent dans tous les revêtements YSZ sol-gel et plus particulièrement dans le système A500-NiCrAlY (Figure V-6).

Figure V-3 : Image MEB (Electrons rétro-diffusés) du revêtement TA950-NiCrAlY en coupe après 336 cycles, dans une zone présentant une majorité de fissures verticales dues au frittage de la couche céramique exposée à 1100°C.



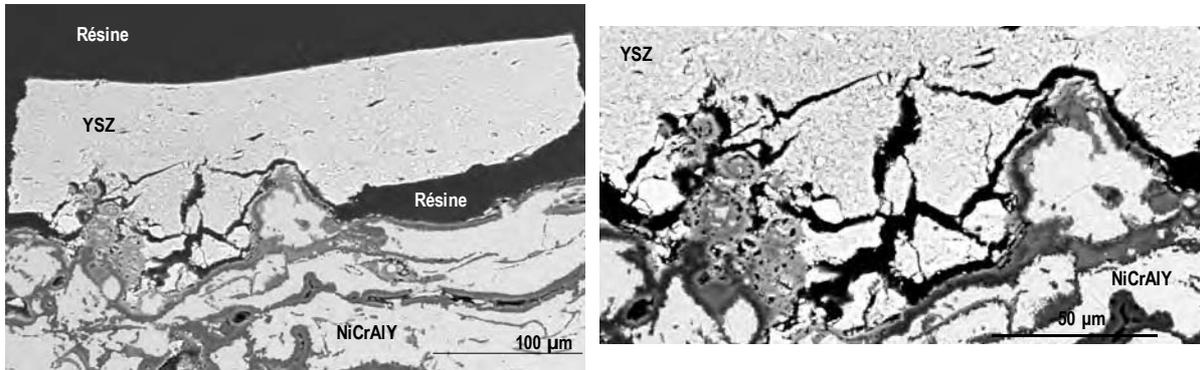


Figure V-4 : Délamination partielle du revêtement TA950-NiCrAlY (à gauche) – Fissurations du revêtement céramique à l'interface BT/ sous-couche NiCrAlY (à droite).

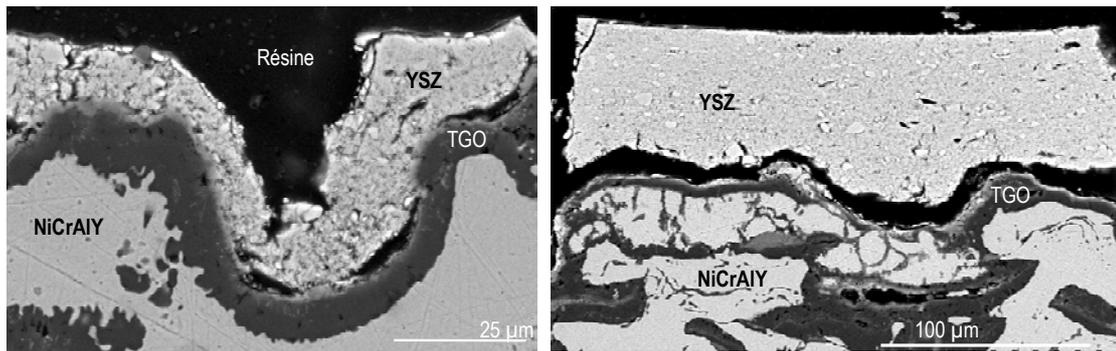
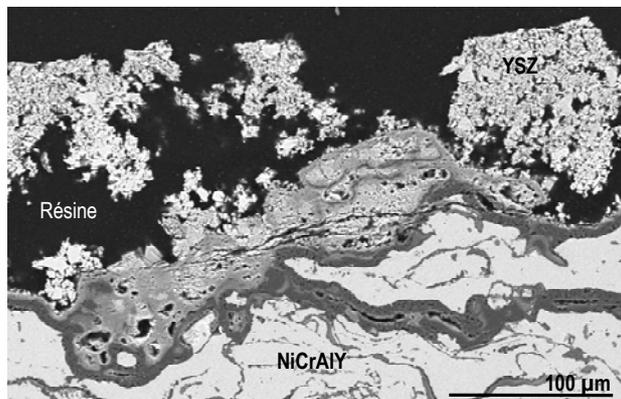


Figure V-5 : Zones d'adhérence (à gauche) sur la couche TGO présentant un fort rumpling- et de non adhérence (à droite) de la couche céramique TA950 sur le système NiCrAlY/HX après 336 h à 1100°C.

Figure V-6 : Image MEB. Retrait du revêtement A500 sur le substrat NiCrAlY après l'apparition de fissures dans la zone inférieure de la couche YSZ, au contact avec la TGO et la sous-couche NiCrAlY.



II.3. Caractérisation d'un revêtement YSZ sur le substrat NiPtAl/AM1

Le revêtement A700 sur le système NiAl/AM1 a une durée de vie estimée à 290 cycles. Après cyclage, la zone de plus forte épaisseur correspondant aux bords de l'échantillon est la première zone mise à nu (Figure V-7). Tout comme pour le revêtement TA950-NiCrAlY présenté précédemment, la surface de la couche céramique est entièrement faïencée après cyclage thermique et laisse par ailleurs apparaître certaines régions exemptes de toute barrière protectrice (Figure V-8). Ce faïencage, caractéristique du procédé sol-gel, entraîne à terme l'écaillage progressif de toute la surface du revêtement. Un phénomène fortement visible sur les micrographies MEB de la Figure V-9, et caractéristique des sous couches NiPtAl [1] est le phénomène de rumpling de la couche TGO qui est ici la principale cause du décollement du revêtement céramique. Ce phénomène de déformation in-situ de l'interface se rajoute aux phénomènes de fissuration-écaillage déjà constaté sur NiCrAlY.

Figure V-7 : Photographie du revêtement A700 composé de poudre YSZ issue de la voie aérogel calcinée à 700°C, sur substrat NiAl, après 290 cycles.

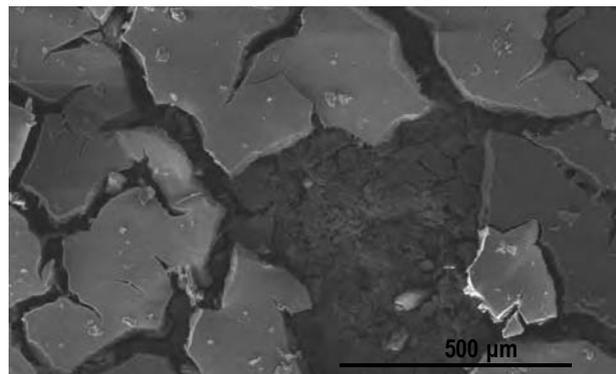
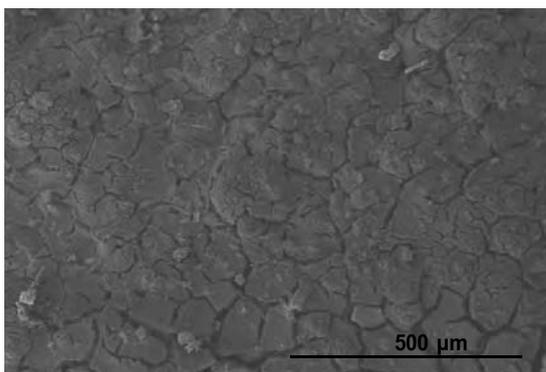


Figure V-8 : Images MEB de la surface du revêtement A700-NiAl après 290 heures d'exposition à 1100°C.

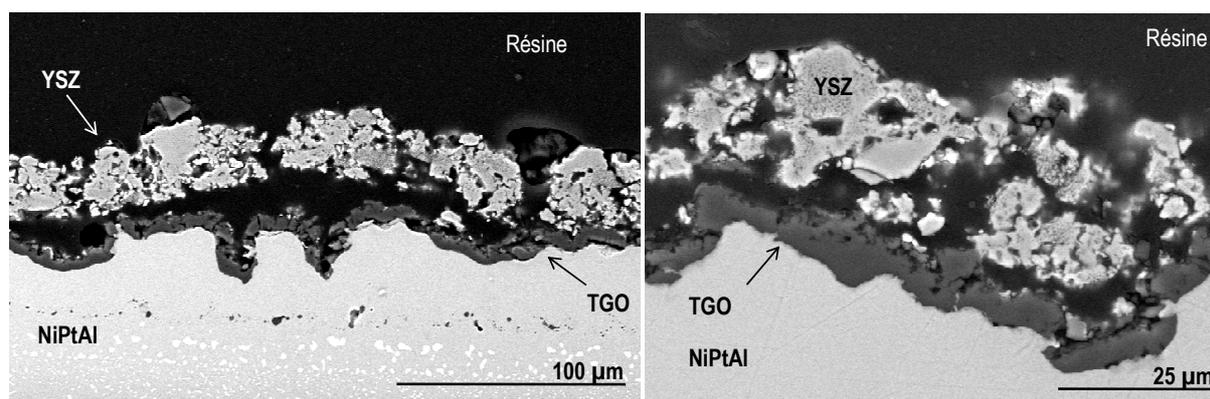


Figure V-9 : Micrographie du revêtement A700-NiAl en coupe (en mode électrons rétrodiffusés) après 290 cycles. Forte ondulation de la sous-couche NiAl.

III. Comportement des revêtements sol-gel YSZ exposés à des oxydes fondus de type CMAS

III.1. Etat de l'art et objectifs visés

Avec l'augmentation toujours croissante de la température de service des turbomachines, les barrières thermiques présentes dans les sections chaudes des turboréacteurs sont largement exposées à l'attaque des CMAS fondus provenant des sédiments, poussières et sables à base de calcium, magnésium, aluminium et silicium ingérés par le moteur. Ces composés, qui sont reconnus pour fondre à des températures comprises entre 1000°C et 1300°C selon leurs compositions [1], adhèrent au revêtement céramique, en raison de leur bonne mouillabilité, puis s'infiltrent dans sa porosité, causant de sévères endommagements allant jusqu'à la dégradation totale de la barrière thermique qui ne peut alors plus assurer son rôle d'isolant thermique.

Deux mécanismes de dégradation dus à l'infiltration des CMAS ont été reportés dans la littérature. Le premier, de type thermomécanique, considère qu'au refroidissement, les CMAS se solidifient au sein de la barrière thermique, avec un coefficient de dilatation (C.D.T.) plus bas que celui de la barrière thermique ($11 \cdot 10^{-6} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$), de la couche de liaison ($16 \cdot 10^{-6} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$) et du substrat métallique ($14 \cdot 10^{-6} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$) [2], favorisant le développement de contraintes de compression et contribuant à la délamination de la couche céramique puis, à plus ou moins long terme, à sa disparition totale. Certaines études cherchent à expliquer, par une approche mécanique, la dégradation due à l'infiltration des CMAS, que ce soit pour une barrière thermique colonnaire [3,4] ou lamellaire [5]. A partir de la méthode des éléments finis, il a été démontré que les fissurations se développent préférentiellement en bas des barrières thermiques de type EB-PVD, lorsque les colonnes se densifient [3]. Au final, les fissures présentes à l'intérieur des colonnes concourent à la délamination de la barrière thermique, qui sera d'autant plus importante que l'épaisseur de la couche CMAS augmente et que l'écart entre les CDT est grand. L'analyse d'une barrière thermique industrielle endommagée en service [4], révèle, que les CMAS ont infiltré le revêtement céramique jusqu'à être en contact direct avec la couche d'alumine (T.G.O.). Son épaisseur anormalement faible ($< 0,5 \mu\text{m}$), prouve qu'elle a très vraisemblablement été dissoute par les CMAS déjà à l'origine de la dissolution des colonnes. Le décollement se fait préférentiellement au voisinage de la surface de la BT, à partir des criques verticales connectées. Par calcul, il serait même possible d'estimer l'infiltration critique au-delà de laquelle la couche céramique pénétrée est susceptible de se détacher. Pour ce qui est d'une barrière thermique élaborée par projection plasma [5], la délamination semble également provenir du réseau de fissurations verticales. Cette délamination est localisée dans trois zones distinctes: juste au dessus de la couche de liaison, mais également en dessous de la surface de la barrière thermique et de la couche pénétrée par les CMAS.

Le deuxième mécanisme avancé est lié aux interactions thermochimiques entre les CMAS fondus et les

éléments constituant la barrière thermique mais aussi la TGO. Les particules de zirconie présentant la phase métastable t' sont, dans un premier temps, dissoutes dans les CMAS fondus puis reprécipitent par la suite avec une composition et une structure qui dépendent de la chimie locale [6, 7, 8]. Dans les zones riches en CMAS, proches de la surface du revêtement, les particules YSZ sont suffisamment appauvries en yttrium pour garantir la formation de la phase monoclinique au refroidissement entraînant l'apparition de contraintes et donc l'exfoliation progressive de la barrière thermique. L'infiltration de tels oxydes peut également induire la dissolution de la couche d'alumine et la précipitation d'aluminosilicates et de grains globulaires YSZ enrichis en Y présentant une phase cubique non transformable [6].

En raison de leur structure colonnaire facilement infiltrée par les oxydes fondus, la plupart des études se sont concentrées sur les barrières thermiques EB-PVD et notamment sur les oxydes permettant de les protéger. Parmi ceux cités, on distingue d'abord les oxydes dits « imperméables » qui ont pour caractéristique d'empêcher l'infiltration des CMAS fondus ou bien toute réaction avec la barrière thermique en fonctionnement. Les revêtements qui en sont constitués doivent être denses, non fissurés, et d'une nature différente de celle de la barrière thermique telle que Pd-Ag (80-20%mass.) Pd, Pt, SiC, Ta₂O₅, CaZrO₃, MgAl₂O₄, ou encore SiOC [9]. Les oxydes dits « sacrificiels », lorsqu'ils sont en contact avec les CMAS, augmentent leur température de fusion ou leur viscosité. En température, les CMAS se dissolvent directement au sein des revêtements sacrificiels ou réagissent avec eux pour former un matériau non liquide ou au moins plus visqueux que le contaminant original. Dans ce cas, il est également nécessaire que le revêtement soit dense et composé, par exemple, des composés suivants : Al₂O₃, MgO, CaO, Sc₂O₃, SiO₂, MgAl₂O₄ [10,11]. Les derniers oxydes répertoriés sont dits « non mouillants ». Ils ont pour avantage de minimiser le contact de la couche CMAS sur la barrière thermique en réduisant son infiltration par capillarité. Le maintien de l'intégrité de la barrière thermique peut être assuré par une couche protectrice constituée de Pd-Ag (80-20%mass.), Pd, Pt, AlN, BN, SiC, MoSi₂, SiO₂, ZrSiO₂, SiOC [12]. Rai et al. [13] ont montré les propriétés anti-mouillantes de plusieurs matériaux tels que Al₂O₃, MgO, SiO₂, MoSi₂, Pd. De tous ceux étudiés, le palladium demeure le plus intéressant. Dans le cas d'un revêtement non mouillant tel que le palladium, il semblerait que la composition du revêtement protecteur soit plus importante que sa morphologie. En revanche, dans le cas d'un revêtement sacrificiel, la morphologie du revêtement protecteur prime sur sa composition dans le sens où seul un revêtement très dense peut limiter l'infiltration des CMAS fondus.

Les barrières thermiques elles-mêmes, de composition contrôlée, peuvent également jouer le rôle de couche barrière aux CMAS. C'est le cas par exemple de la zirconie yttrée stabilisée à l'alumine et au titane [14]. Cette barrière thermique sert de réservoir d'aluminium et de titane pour cristalliser les CMAS fondus et ainsi stopper leur infiltration. Dans le même sens, Krämer et al. [15] démontrent l'effet barrière aux CMAS de la phase pyrochlore Gd₂Zr₂O₇. Cette phase qui constitue à elle seule la barrière thermique, est très intéressante puisqu'elle réagit avec les CMAS fondus (1300°C) pour former une couche cristallisée composée d'une phase apatite (Gd₈Ca₂(SiO₄)₆O₂) et d'une solution solide fluorine à base de zirconie, de calcium et de gadolinium. Cette couche

barrière dense d'une épaisseur de 5-10 μ m en surface de la barrière thermique EB-PVD permet de maintenir les CMAS en surface et de limiter leur infiltration dans les colonnes.

Si la dégradation des barrières thermiques conventionnelles ou nouvelles avec ou sans couche protectrice est présentée dans la littérature, aucun travail n'a encore été reporté, à notre connaissance, sur la dégradation aux CMAS des barrières thermiques élaborées par voie sol-gel. Les expérimentations reportées ci-après, ont pour objectif d'étudier l'influence de la morphologie des poudres YSZ sur ce phénomène. Cette morphologie est, rappelons-le, fonction du mode de séchage et du traitement de calcination du gel sec. En d'autres termes, le but ultime est de déterminer le mécanisme de dégradation par les CMAS de barrières thermiques YSZ sol-gel en fonction de leurs caractéristiques microstructurales. La température d'exposition a été fixée à 1250°C et les temps d'exposition sont compris entre 15 et 60 minutes. Pour ces tests, la composition chimique du mélange CMAS, pour une mole de poudre, est : 33 CaO – 9 MgO – 13 AlO_{1,5} – 45 SiO₂.

III.2. Comportement des revêtements sol-gel YSZ exposés aux CMAS

III.2.1. Caractérisation structurale par DRX des revêtements après dégradation

Une analyse DRX a été menée sur tous les types de revêtements testés afin de savoir si leur exposition aux CMAS pouvait modifier ou pas leur structure cristalline. Dans tous les cas, il est à noter que nous retrouvons un maintien de la structure cristalline quelle que soit la nature de la couche céramique.

A titre d'exemple, la superposition des diffractogrammes relatifs au revêtement T-NiCrAlY avant et après le test aux CMAS (Figure V-10) indique que la couche céramique conserve sa structure cubique initiale. Un épaulement de pic, apparaissant pour un angle de diffraction de 29°, et caractéristique de la phase monoclinique, semble apparaître après infiltration des CMAS. Il est cependant peu probable que la présence d'une telle phase, dont la proportion est apparemment très faible, puisse être à l'origine de la dégradation du revêtement.

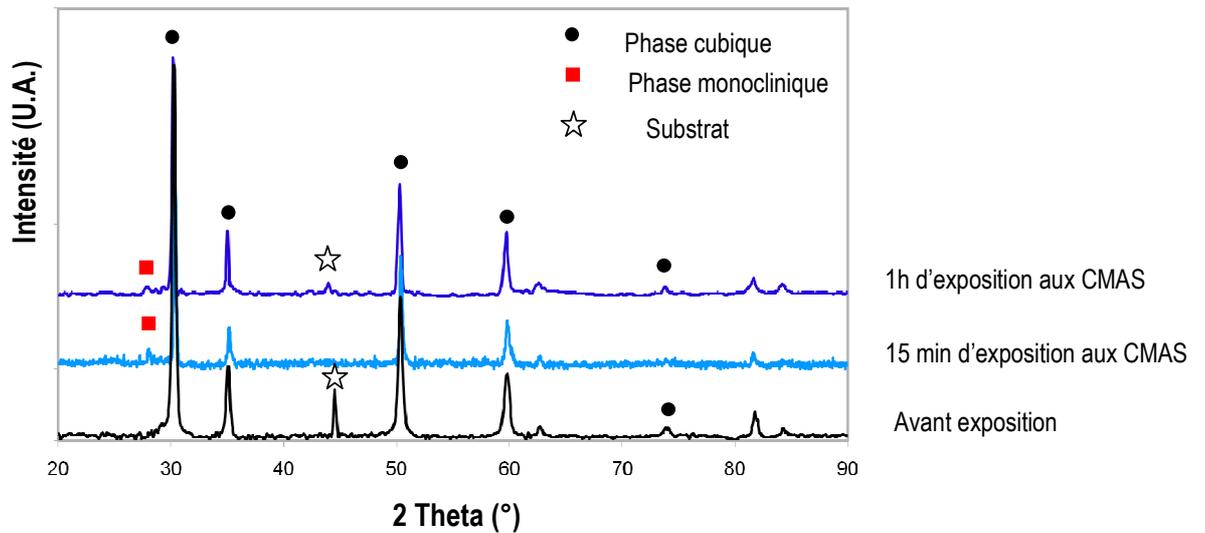


Figure V-10 : Evolution structurale du revêtement T-NiCrAlY soumis à un test CMAS.

III.2.2. Etude de la dégradation des revêtements par MEB

La Figure V-11 présente une photographie du revêtement T-NiCrAlY après une exposition aux CMAS de 15 minutes à 1250°C puis un refroidissement jusqu'à la température ambiante. Malgré la faible durée d'exposition on peut déjà observer de manière très nette la propagation des oxydes fondus dans la couche céramique. L'observation par MEB de la section du revêtement (Figure V-12) permet d'évaluer de manière plus précise sa dégradation. L'attaque des CMAS semble, en effet, avoir « érodé » la surface de la couche céramique. On peut également observer que dans certaines zones le substrat semble totalement dépourvu de tout revêtement YSZ. Les fissures présentes au sein de la barrière thermique peuvent résulter du frittage de la céramique exposée à une température supérieure de 300°C à celle utilisée pour son élaboration (950°C).

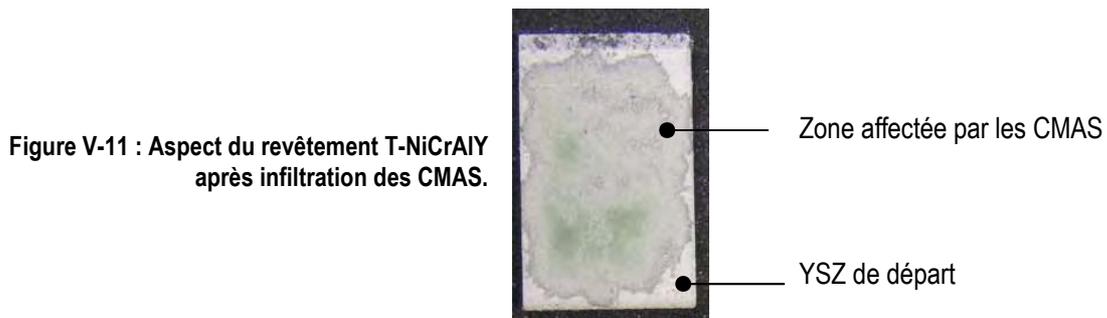


Figure V-11 : Aspect du revêtement T-NiCrAlY après infiltration des CMAS.

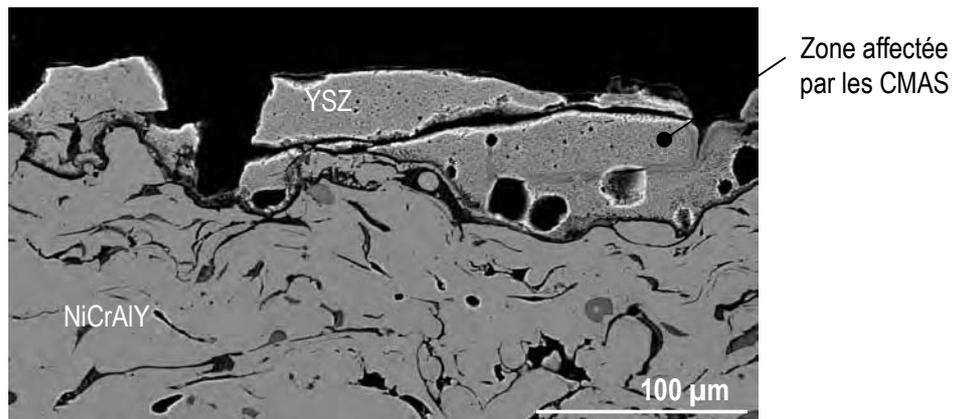


Figure V-12 : Vue en coupe : Etat du système T-NiCrAlY après 15 minutes d'exposition à 1250°C aux oxydes de type CMAS.

A plus fort grossissement (Figure V-13), nous pouvons observer que les CMAS solidifiés sont présents depuis la surface de la couche céramique jusqu'à l'interface avec la sous-couche NiCrAlY, signifiant que ces oxydes ont totalement infiltré la barrière thermique. Trois régions vont alors composer la couche céramique : une région constituée des particules de zirconie piégées dans les CMAS (région 1), une région constituée des grains de zirconie dissous dans les CMAS qui ont ensuite reprécipité (région 2), et enfin une région constituée uniquement de CMAS (région 3). Comme l'indique la micrographie de la Figure V-14, ces CMAS ont tendance à s'infiltrer dans les chemins préférentiels qui ne sont autres que les fissures générées par le frittage du revêtement lors du traitement thermique à 1250°C.

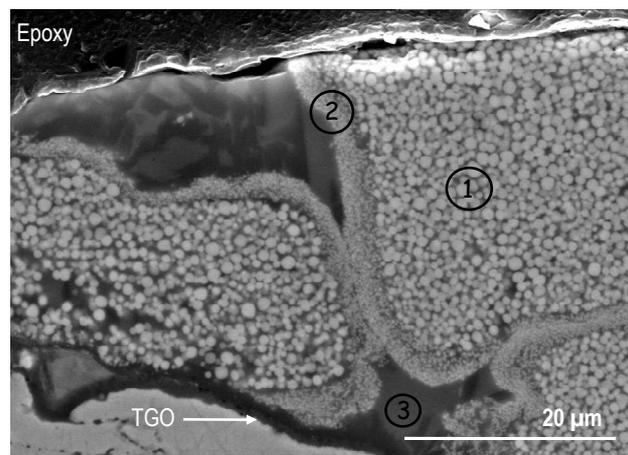


Figure V-13 : Infiltration des CMAS jusqu'au substrat. Trois zones identifiées – 1 : Particules de zirconie au contact des CMAS ; 2 : Particules de zirconie reprécipitées dans les CMAS ; 3 : CMAS solidifiés.

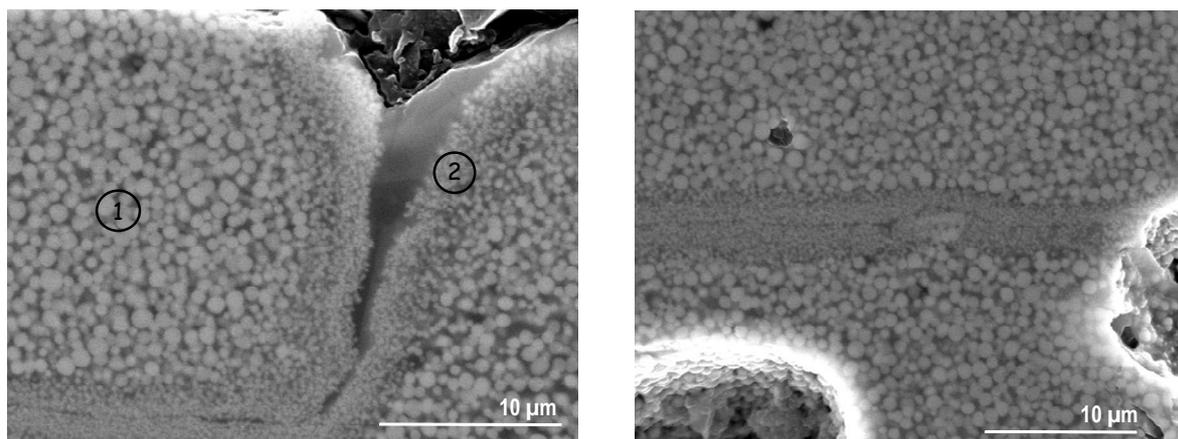


Figure V-14 : Chemin préférentiel d'infiltration des CMAS dans les fissurations du revêtement céramique YSZ.

Les différents tests menés, notamment ceux effectués avec un temps d'exposition aux CMAS de 15 minutes, nous ont permis de proposer le mécanisme de dégradation suivant : les revêtements sol-gel traités à 950°C ne sont probablement pas suffisamment stabilisés et le traitement thermique à 1250 °C exigé par les tests CMAS engendre un frittage interne supplémentaire de la couche céramique et l'apparition de nouvelles fissures soit traversantes au sein de la barrière thermique, soit parallèles au voisinage de la sous-couche. A cette température, les CMAS fondent et s'infiltrent préférentiellement dans ces fissurations. Au contact de ces oxydes fondus, les particules de zircone yttrée sont dissoutes avant de reprécipiter. Les CMAS sont également présents dans la porosité du revêtement mais la dégradation demeure cependant moins sévère comparée à celle observée dans les zones de délamination, ce qui explique que les particules YSZ dans ces zones n'ont pas encore subi ce phénomène de dissolution / reprécipitation. L'analyse microscopique révèle que de manière générale, les grains reprécipités de forme sphérique ont une taille comprise entre 100 nm et 200 nm, plus faible que ceux qui n'ont pas encore réagi avec les CMAS (également sphériques, mais de taille comprise entre 300-500 nm). Si l'on observe encore ces deux régions distinctes au sein de la barrière thermique, mais pour des faibles temps d'exposition, on peut facilement supposer que la population de particules reprécipitées croît avec le temps d'exposition jusqu'à disparition totale des particules non attaquées par les CMAS. Enfin, en parallèle de ce phénomène chimique, la solidification des CMAS dans les fissures et à l'interface BT/ sous-couche lors du refroidissement, génère des contraintes mécaniques du fait des différences de coefficient de dilatation thermique, ce qui contribue également au décollement de la couche céramique.

IV. Conclusion sur les tests d'oxydation cyclique et les tests aux CMAS

Les tests en oxydation cyclique présentés sont les premiers effectués sur des revêtements sol-gel YSZ issus de la voie aérogel. Il est important de mentionner que les durées de vie des barrières thermiques issues de la voie sol-gel ne sont en aucun cas comparables avec celles données pour les barrières thermiques traditionnelles, puisque leurs modes de dégradation thermique sont très différents. En effet, elle ne correspondent ici qu'à des durées estimées. puisqu'en raison de la délamination très progressive des revêtements, il a souvent été délicat de déterminer le moment auquel le test devrait être interrompu. Il serait judicieux à l'avenir, de définir la durée limite de cyclage en fonction d'un taux minimum de recouvrement (en %) de la couche céramique sur le substrat. Les résultats obtenus nous donnent toutefois des informations importantes sur la tenue thermomécanique et le mécanisme de dégradation des barrières thermiques sol-gel. Ces premiers résultats d'oxydation cyclique sont relativement satisfaisants pour la plupart des compositions testées. Il ne faut cependant pas exclure que la bonne tenue de ces barrières thermiques puisse être due à leur faible épaisseur qui n'est ici que de 100 μ m. D'autre part, la durée de vie des revêtements, à composition identique, semble majoritairement supérieure sur la sous-couche NiCrAlY que sur NiPtAl montrant ici un effet important du rumpling dans la dégradation du revêtement céramique. Si des essais de reproductibilité en oxydation cyclique sont à prévoir sur ces mêmes substrats, d'autres sont éventuellement envisageables sur des sous-couches NiPtAl préoxydées. Ces tests nous permettront de vérifier si la modification de l'état de surface de la sous-couche, supposée engendrer une couche TGO stable à croissance contrôlée, permet d'obtenir une meilleure tenue des revêtements céramiques. En effet, il a été montré que la combinaison du sablage associé à une préoxydation (950°C pendant 2 heures sous un vide secondaire de 5.10⁻⁴ mbar) de la sous-couche NiPtAl participait aux bonnes tenues à l'oxydation cyclique, en formant une fine couche d'alumine α stable [16].

En raison de la faible épaisseur des revêtements testés et de la sévérité des tests de résistance aux CMAS, il a été difficile de suivre l'évolution de l'infiltration des CMAS au cours du temps, comme il avait été envisagé au départ de l'étude. Toutefois ces tests nous ont permis de suivre le mécanisme d'infiltration de ces oxydes à l'état fondu dans les revêtements céramiques poreux, en particulier le phénomène de dissolution/reprécipitation des poudres YSZ déjà observée dans le cas de barrières thermiques conventionnelles de type EBPVD. Si une étude plus approfondie portant sur l'optimisation de la tenue aux CMAS des systèmes barrières thermiques sol-gel devait être menées par la suite, il pourrait être intéressant d'orienter celle-ci sur l'élaboration de systèmes multicouches composés en surface d'une couche barrière aux CMAS qui par un comportement sacrificiel, permettrait de prolonger la durée de vie des barrières thermiques.

Références bibliographiques

- [1] M.P. Borom, C.A. Johnson, L.A. Peluso, Role of environmental deposits and operating surface temperature in spallation of air plasma sprayed thermal barrier coatings, *Surface and Coatings Technology*, 86-87 (1996) 116-126.
- [2] D. R. Mumm, A. G. Evans, I. T. Spitsberg, Characterization of a cyclic displacement instability for a thermally grown oxide in a thermal barrier system, *Acta Materiala*, 49 (2001) 2329-2340.
- [3] X. Chen, Calcium-magnesium-silicate (CMAS) delamination mechanisms in EB-PVD thermal barrier coatings, *Surface and Coatings Technology*, 200 (2006) 3418-3427.
- [4] C. Mercer, S. Faulhaber, A.G. Evans, R. Darolia, A delamination mechanism for thermal barrier coatings subject to calcium-magnesium-alumino-silicate (CMAS) infiltration, *Acta Materiala*, 53 (2005) 1029-1039.
- [5] S. Krämer, S. Faulhaber, M. Chambers, D.R. Clarke, C.G. Levi, J.W. Hutchinson, A.G. Evans, Mechanisms of cracking and delamination within thick thermal barrier systems in aero- engines to calcium- magnesium- alumino- silicate (CMAS) penetration, *Materials Science and Engineering A*, [1-2] (2008) 26-35.
- [6] S. Krämer, J. Yang, C. G. Levi, Thermochemical Interaction of Thermal Barrier Coatings with Molten CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ (CMAS) Deposits, *Journal of American Ceramic Society*, 89 [10] (2006) 3167-3175.
- [7] P. Mohan, B. Yuan, T. Patterson, V. Desai, Y. Sohn, Degradation of Ytria Stabilized Thermal Barrier Coatings by Molten CMAS (CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂) Deposits, Proceedings of the 7th International Symposium on High Temperature Corrosion and Protection of Materials, Les Embiez (2008) 27.
- [8] P. Mohan, T. Patterson, B. Yao, Y. Sohn, Degradation of thermal barrier coatings by fuel impurities and CMAS: thermochemical interactions and mitigation approaches, *Journal of Spray Technology*, 19 (2009) 520-531.
- [9] W. C. Hasz, C.A. Johnson, M.P. Borom, Protection of TBC with an Impermeable Barrier Coating, U.S. Patent 5,871,820, 1999.
- [10] W. C. Hasz, C.A. Johnson, M.P. Borom, Protection of TBC by a Sacrificial Surface Coating, U.S. Patent 5,660,885, 1997.
- [11] R. Darolia, B.A. Nagaraj, Method of forming a coating resistant to deposits and coating formed thereby, US Patent 6,660,885, 1997.
- [12] W. C. Hasz, C.A. Johnson, M.P. Borom, Protected TBC Composite With Multiple Coatings, U.S. Patent 5,914,189, 1999.
- [13] A. K. Rai, R.S. Bhattacharya, D.E. Wolfe, T.J. Eden, CMAS-Resistant Thermal Barrier Coatings (TBC), *International Journal of Applied Ceramic Technology*, xx xx (2009) 1–13.

- [14] A. Aygun, A.L. Vasiliev, N.P. Padture, X. Ma, Novel thermal barrier coatings that are resistant to high-temperature attack by glassy deposits, *Acta Materiala*, 55 (2007) 6734–6745.
- [15] S. Krämer, J. Yang, C.G. Levi, Infiltration-Inhibiting Reaction of Gadolinium Zirconate Thermal Barrier Coatings with CMAS Melts, *Journal of American Ceramic Society*, 91 [2] 576–583 (2008).
- [16] V. Menvie Bekale, D.Monceau, D.Oquab, Florence Ansart, J.P. Bonino, Actes conférence Eurocorr, 6-10 Septembre 2009, Nice (2009).

Conclusions générales & Perspectives

Conclusions générales

La voie sol-gel est développée au CIRIMAT depuis plusieurs années comme procédé alternatif à la projection plasma et à la projection par EB-PVD pour la mise en œuvre de barrières thermiques. L'enjeu principal de ces travaux de thèse a été de montrer la faisabilité de ce procédé et les avantages qu'il peut apporter du point de vue du contrôle de la morphologie des revêtements céramiques et de celle des poudres élaborées qui les constituent. Pour l'élaboration de revêtements céramiques sol-gel, deux objectifs ont cherché à être atteints. Dans un premier temps, il a fallu améliorer les propriétés des revêtements YSZ à partir de poudres issues d'aérogel pour se concentrer, dans un second temps, sur la mise en forme de barrières thermiques architecturées multicouches thermiquement isolantes.

L'obtention des poudres de zircone par la voie sol-gel demande au préalable le séchage du gel qui est une étape essentielle à contrôler car il influe directement sur les propriétés structurales et morphologiques des poudres d'oxyde après traitement thermique. Le séchage par simple étuvage, pour évaporer le solvant contenu dans le gel précurseur de zircone, a été utilisé dans les premiers travaux de thèse relatifs aux barrières thermiques sol-gel, afin de pouvoir obtenir, après calcination à 950°C, une poudre de zircone yttriée, avec une teneur en dopant fixée à 9,7%mol.YO_{1,5} permettant de disposer de la phase métastable t'. Bien qu'elles présentent la structure cristalline recherchée pour l'application barrière thermique, ces poudres ont pour principal inconvénient de posséder une granulométrie bien trop importante pour être facilement mises en suspension dans le sol chargé nécessaire à la mise en forme des revêtements par dip-coating. Cette propriété se répercute sur la qualité du revêtement final qui n'est pas suffisamment couvrant pour les substrats rugueux et également trop fin (épaisseur inférieure à 100 μm). En plus de cela, la formulation des sols chargés nécessite un broyage par attrition puis la sélection des particules les plus fines par sédimentation, ce qui est difficilement transposable à l'échelle industrielle. Devant ce besoin de disposer de particules beaucoup plus fines avec une morphologie plus contrôlée, un nouveau dispositif de séchage a été mis en place. Il s'agit du séchage supercritique, qui s'effectue dans une enceinte de réaction dans les conditions supercritiques du 1-propanol. Les propriétés structurales et morphologiques des poudres d'aérogel calcinées sont tout à fait différentes de celles obtenues pour une poudre issue de la voie xérogel. En effet, les analyses microscopiques révèlent une très nette diminution de la taille des particules, avec une taille moyenne estimée des cristallites près de deux fois plus petite que celle d'une poudre issue d'un xérogel. De plus, par voie aérogel, la morphologie poreuse et alvéolaire tout à fait originale confère aux poudres une surface spécifique environ 10 fois plus importante que par la voie xérogel, ce qui représente un atout essentiel pour la mise en suspension des poudres. L'intérêt d'utiliser ce mode de séchage est double puisque la maîtrise de la nature de la poudre contribue non seulement à simplifier significativement le procédé de mise en forme des revêtements céramiques mais aussi à améliorer leurs propriétés microstructurales.

En effet, contrairement au procédé d'élaboration développé à partir de la voie xérogel, un sol chargé stable constitué de particules YSZ issues de la voie aérogel, de structure t' , peut être obtenu sans étape de broyage par attrition, procédé lourd à mettre en œuvre, et sans sélection granulométrique des poudres (faible rendement et faible épaisseur).

Des résultats très intéressants du point de vue de la morphologie des revêtements se rajoutent à ceux relatifs à la simplification du protocole de mise en suspension des particules de zircone. Pour des revêtements élaborés à partir de poudres d'aérogel calcinées à 950°C (poudre A950), l'analyse microstructurale révèle la présence d'agglomérats poreux constitués de fines particules de poudre A950 nanométriques dans une matrice plus dense issue de la cristallisation du sol. Si l'affinement des particules de zircone issues du séchage supercritique facilite l'augmentation de l'épaisseur du revêtement qui peut atteindre aisément une centaine de micromètres, il permet également un bien meilleur lissage de la topographie du substrat comparé à la voie xérogel. Malgré tout, ces résultats n'atteignent pas encore à ce stade ceux obtenus avec un sol chargé de particules nanométriques bien dispersées (poudres commerciales). Aussi, pour optimiser davantage la mise en suspension des poudres qui joue directement sur la qualité du revêtement final, l'abaissement de la température de calcination des poudres d'aérogel en sortie d'autoclave a été étudiée, ce qui favorise non seulement une diminution de la taille des particules mais également une augmentation de leur surface spécifique et de leur volume poreux. Dans ces conditions, il a été montré très clairement que le contrôle de la granulométrie des poudres et de leur température de calcination permettait d'ajuster la morphologie et la porosité du revêtement final tout en assurant la stabilité des sols chargés. Ainsi les revêtements élaborés à partir d'une poudre d'aérogel calcinée respectivement à 500°C et 700°C présentent une porosité intergranulaire très importante sans pour autant affecter la cohérence de la couche.

Enfin, il a été intéressant d'évaluer la morphologie des revêtements constitués d'un mélange de poudres synthétisée et commerciale, qui engendre une nouvelle microstructure, plus dense, proche des revêtements issus de la projection plasma dans le sens où ils paraissent relativement lamellaires. Dans tous les cas, les microstructures obtenues restent isotropes, à la différence de celles obtenues à partir des procédés de dépôt physiques classiques.

Pour atteindre l'objectif fixé concernant l'élaboration de revêtements architecturés dans le but de gagner en isolation thermique, trois nouveaux éléments trivalents, qui sont le lanthane, le samarium, et le lanthane, ont été sélectionnés comme dopants potentiels de la zircone pour constituer la couche superficielle isolante des barrières thermiques. L'étude des propriétés thermiques de certaines compositions de poudres de zircone dopée avec ces lanthanides, sur pastilles densifiées par spark plasma sintering, confirme un abaissement de la conductivité thermique comparé à la zircone dopée 9,7%mol. $YO_{1,5}$ mais également des coefficients de dilatation thermique compatibles avec la composition YSZ de référence. De plus, suite à l'élaboration de toute une série de solutions solides de zircone dopée La, Sm, Er, il a été prouvé que quel que soit l'élément de substitution, l'évolution de la morphologie des poudres suit la même tendance, à savoir un affinement des agglomérats de particules et de la taille des cristallites. Ce resserrement de granulométrie peut avoir comme origine, pour une

structure donnée, la substitution du zirconium par ces dopants quelle que soit leur nature, qui peut engendrer une certaine fragilité de la maille de la zircone, et ainsi une aptitude plus grande des agglomérats à être plus friables. Les revêtements bicouches élaborés, constitués d'une couche YSZ à l'interface avec le substrat et d'une couche dopée avec un lanthanide, prouvent la faisabilité du procédé sol-gel pour de tels revêtements, très prometteurs du point de vue de leur épaisseur et de leur caractère couvrant. Des travaux sont à poursuivre pour les optimiser.

En ce qui concerne les propriétés d'usage des revêtements céramiques sol-gel, les premiers tests réalisés en oxydation cyclique témoignent de la bonne performance des revêtements YSZ issus de la voie aérogel puisque la majorité des systèmes ont une durée de vie supérieure à 300 cycles. Des tests supplémentaires sont néanmoins à prévoir afin de s'assurer de la reproductibilité des résultats obtenus.

Certaines couches céramiques YSZ ont également pu être testées à l'infiltration d'oxydes de type CMAS. Ces essais, très sévères, rendent pour l'instant délicate la corrélation directe dégradation du revêtement / microstructure. Néanmoins, quelques pistes liées aux mécanismes de dégradation aux CMAS ont été avancées. Le phénomène de dissolution / reprécipitation que subissent progressivement les particules de zircone yttrée est à rapprocher de celui observé pour des barrières thermiques de type EB-PVD. A cette dégradation chimique se rajoute l'infiltration, jusqu'au substrat, des CMAS fondus, qui, au refroidissement, vont se solidifier et causer la délamination progressive puis totale de la barrière thermique. De plus, s'il est certain qu'une porosité importante est recommandée pour une bonne isolation thermique, elle devient néfaste pour ce type de dégradation qui ne peut être évitée qu'au moyen d'une couche barrière sacrificielle à l'interface barrière thermique/milieu extérieur. Un compromis sera donc à trouver et cette étude est à prévoir dans le cadre de travaux futurs.

En résumé, la performance thermomécanique d'une barrière thermique est régie à la fois par sa structure cristalline et sa morphologie. Ses propriétés d'isolation thermique, quant à elles, dépendent non seulement de la microstructure de la couche mais aussi de la nature des éléments qui la composent. Les travaux présentés mettent en avant un atout essentiel de ce procédé en phase liquide qui est celui de pouvoir être parfaitement autonome dans la formulation des systèmes barrières thermiques en contrôlant d'une part la synthèse de poudres et d'autre part la mise en forme des revêtements par trempage-retrait. En effet, l'intérêt est de pouvoir moduler à souhait la morphologie du revêtement en fonction de l'application désirée. A l'heure actuelle, nous maîtrisons la mise en œuvre de morphologies très poreuses tout en étant cohérentes, et qui peuvent trouver tout leur intérêt pour des applications d'isolation thermique. On peut également envisager qu'une telle morphologie puisse être tout à fait intéressante pour faciliter l'accommodation des contraintes comparée à une structure plus dense.

Les résultats obtenus ainsi que les potentialités diverses qu'offre la voie sol-gel dans le domaine des barrières thermiques confirment que ce procédé, prometteur, peut un jour être transposé à l'échelle industrielle.

Perspectives

Compte tenu des résultats obtenus pendant ces travaux de thèse portant sur la mise en forme, par le procédé sol-gel, de revêtements céramiques haute température pour des applications de type barrières thermiques, plusieurs perspectives de travail peuvent être envisagées, tant au niveau de l'élaboration des poudres d'oxyde, étape clé à maîtriser pour affiner et contrôler la granulométrie et la microstructure des particules, qu'au niveau de l'architecture des revêtements ou encore de leurs propriétés d'usage telles que l'isolation thermique, la tenue à l'oxydation cyclique, ou encore la tenue aux oxydes de type CMAS.

✓ **Contrôle de la morphologie et de la monodispersité des particules élaborées par la voie aérogel**

Si le séchage dans les conditions supercritiques du 1-propanol facilite l'obtention de particules de zirconium plus fines comparé à un simple étuvage, des améliorations peuvent encore être faites pour optimiser la granulométrie des poudres. Pour y parvenir, le séchage supercritique dans les conditions supercritiques du CO₂ liquide peut être un moyen efficace. En effet, travailler à une température critique bien plus basse (31°C) que celle du 1-propanol facilite la conservation de la structure établie dans le gel, directement restituée dans l'aérogel en sortie d'autoclave, et ce sans fragiliser le système. Ceci peut garantir une production plus contrôlée de particules encore plus fines par rapport à un séchage supercritique haute température.

Une technique à prendre également en compte pour contrôler la morphologie des particules et éviter leur croissance est l'enrobage. Utilisée pour modifier le comportement colloïdal des poudres, elle est déjà largement employée pour la diffusion contrôlée d'agents actifs dans le domaine du biomédical, la stabilisation de pigments pour la peinture en chimie, ou encore le contrôle d'agents actifs dans l'industrie cosmétique [1,2]. Outre la possibilité d'obtenir des particules de très faible granulométrie, avec une tension de surface élevée, l'enrobage de nanoparticules par des matériaux polymères permet de pallier le problème d'agglomération des particules que l'on peut observer après un séchage en milieu supercritique. Cette technique, faciliterait également de nombreux procédés tels que le frittage.

En parallèle des techniques physiques d'encapsulation [3,4], deux techniques chimiques sont proposées par Hetz et al. [5] pour l'enrobage de particules de zirconium yttrium. La première, basée sur la séparation de phase consiste à dissoudre complètement un polymère dans un autoclave monté en température contenant le fluide supercritique et les particules YSZ, pour qu'au refroidissement le polymère précipite et enrobe les particules céramiques. La seconde méthode est la polymérisation in situ. Elle consiste à introduire les réactifs nécessaires à la polymérisation (monomère, initiateur, solvant) dans le réacteur contenant les particules YSZ mais aussi des

tensioactifs qui vont faciliter leur dispersion par interactions stériques. Le point d'ancrage de la polymérisation va avoir lieu à la surface des particules de zircone adsorbée par les parties polaires du tensioactif sur lesquelles se sont adsorbées à leur tour les monomères. Les auteurs montrent, par un simple test par flottaison, une dispersion de particules plus efficace avec la dernière technique présentée.

Dans la même optique, Leventis et al. [6] exposent l'encapsulation de nanoparticules d'aérogels de terre rare par un film polyuréthane afin de préserver un maximum la mésoporosité de ces matériaux fragiles. Leur objectif est bien atteint puisque les résultats montrent que les aérogels obtenus présentent des densités 11 fois moins élevées que celles des xérogels associés, et 60% à 70% plus faibles que celles de leurs oxydes M_2O_3 correspondants.

Les études présentées viennent confirmer l'intérêt d'élaborer des nanoparticules par séchage supercritique, point essentiel à maîtriser, si l'on veut disposer de particules facilement dispersables dans les sols chargés en vue de la mise en œuvre de barrières thermiques sol-gel. D'ailleurs, cette maîtrise de granulométrie n'est pas propre à la voie sol-gel et préoccupe tout autant les procédés de dépôts traditionnels comme la projection plasma ; le but étant que la structure du « revêtement nano » freine l'augmentation continue de la diffusion thermique aux hautes températures [7, 8, 9].

✓ **Optimisation des revêtements de zircone yttrée à partir de poudres issues de la voie aérogel**

L'optimisation des revêtements de zircone yttrée est à associer directement à l'affinement des particules détaillé dans le paragraphe précédent. En parallèle, il est également important de réussir à accroître l'épaisseur des revêtements monocouches YSZ pour garantir une meilleure isolation thermique du superalliage. Pour cela, plusieurs pistes peuvent être explorées telles que l'augmentation du nombre de trempage retrait, l'augmentation de la charge en poudre dans le sol chargé ou encore l'augmentation de la viscosité du sol. S'il est certain que l'utilisation de ces nouveaux paramètres permet d'obtenir des revêtements plus épais après trempage-retrait, il est également prévisible qu'ils engendrent un faïençage ou même un écaillage précoce à la surface des dépôts, qui sera bien trop accentué après traitement thermique à 950°C pour garantir l'intégrité du revêtement. Il faut en effet retenir qu'un retrait de matière (sol chargé) plus important après trempage-retrait génère, pendant l'étape de séchage, des contraintes superficielles plus importantes au sein du dépôt ce qui peut provoquer l'apparition de micro craquelures qui peuvent se développer pendant la consolidation thermique du revêtement final. Il y aura donc ainsi un compromis à trouver entre gain d'épaisseur et minimisation des fissures à la surface des couches céramiques. Malgré tout, une telle fissuration en surface du revêtement sol-gel peut permettre une meilleure accommodation des contraintes et contribuer à une meilleure tenue lors du cyclage thermique.

L'augmentation de l'isolation thermique de la barrière thermique dépend non seulement de son épaisseur mais également de sa morphologie. A ce propos, il est facilement envisageable de mettre en œuvre une barrière thermique YSZ architecturée à gradient de porosité, constituée de couches de zircone yttrée de

nature différente telles qu'une couche A950 à l'interface, puis d'une couche A700 sur laquelle est déposée une couche A500. La présence de la phase t' assurera une bonne accommodation des contraintes thermomécaniques au refroidissement tandis que l'augmentation de la porosité vers la surface garantit une meilleure isolation thermique pour les superalliages à protéger.

✓ **Contrôle de la viscosité des sols chargés**

Les résultats présentés dans le chapitre IV ont montré qu'une concentration en poudre comprise entre 60% et 80% massique et une teneur en dispersant égale à 3% massique assurent l'obtention d'une suspension stable dans le 1-propanol. En revanche, nous avons constaté que la viscosité des sols chargés élaborés pouvait fortement augmenter au cours de la journée de manipulation nécessaire aux dépôts par trempage-retrait, avec pour conséquence une fissuration prématurée des couches lors du séchage à la température ambiante due à une quantité de solvant évaporée trop importante. Ceci est également préjudiciable pour la reproductibilité des épaisseurs des revêtements. Pour pallier ce phénomène, nous avons décidé de placer les sols chargés dans un bain thermostaté à 1°C lors des trempages-retraits, afin de limiter la cinétique de gélification du sol dans le sol chargé. Malgré son conditionnement à cette faible température, qui améliore le procédé de dépôt, sa viscosité continue à augmenter. Nous avons de plus constaté que cette gélification précoce a lieu particulièrement lorsque le sol est mélangé aux suspensions de poudre A500 ou A700, moins significative avec la poudre A950 voire non identifiable avec la poudre commerciale TOSOH. Avec une surface spécifique et un volume poreux plus important, les premières poudres citées sont de toute évidence bien plus réactives que les autres. Aussi, nous pouvons émettre l'hypothèse selon laquelle l'eau adsorbée à la surface des particules, bien plus importante dans le cas des poudres A500 et A700, accélère les réactions d'hydrolyse dans le sol chargé et conduit ainsi à la gélification prématurée du sol. Ainsi, le fait de limiter la présence d'eau emprisonnée dans la porosité des poudres élaborées pourrait être un moyen de contrôler davantage la viscosité du sol chargé et par conséquent l'épaisseur des revêtements.

Afin de vérifier cette hypothèse, un test préliminaire a consisté à effectuer des dépôts à partir de deux lots de poudre A500 : l'un exposé à l'air libre pendant 6 heures et l'autre lyophilisé pendant la même durée. Avec ces deux lots de poudres, l'objectif est d'étudier l'influence de la réactivité de la poudre à l'eau sur la viscosité du sol chargé, en suivant l'évolution de l'épaisseur des revêtements issus d'un même nombre de trempage-retrait.

Ne serait-ce qu'à l'échelle macroscopique, l'augmentation dans le temps de l'épaisseur des revêtements est visible quel que soit le type de poudre utilisé (Figure 1). Néanmoins, l'épaisseur semble beaucoup plus homogène dans le cas où le sol chargé est constitué de poudre A500 dont on a ôté l'eau par lyophilisation, prouvant que, dans ce cas, l'évolution de la viscosité du sol chargé est fortement limitée si la poudre est

préalablement séchée. Après un vieillissement de 4h30, le sol chargé en poudre A500 exposé à l'air est définitivement trop visqueux pour garantir un dépôt homogène.

L'épaisseur des revêtements élaborés aux différents temps de vieillissement du sol chargé, déterminée par analyse microscopique, est reportée sur le graphe de la Figure 2. Les résultats mettent en avant de manière très nette l'effet bénéfique du séchage des poudres poreuses sur le contrôle de l'épaisseur du revêtement. Une étude plus approfondie, axée sur le temps de lyophilisation des poudres et la mesure de viscosité des sols chargés au cours du temps de manipulation, est à prévoir à court terme afin de contrôler plus précisément l'étape de mise en forme des dépôts par trempage-retrait.

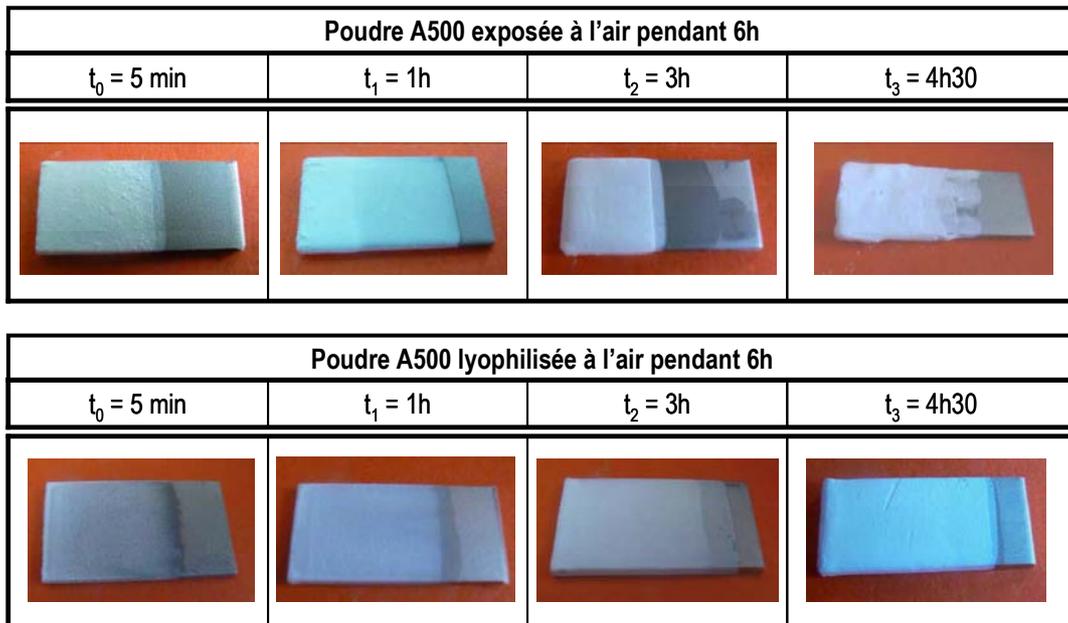


Figure 1: Allure, au cours du temps, des revêtements YSZ constitués de poudre A500, issus d'un même sol chargé et d'un même nombre de dépôts (poudre A500 exposée à l'air ou lyophilisée).

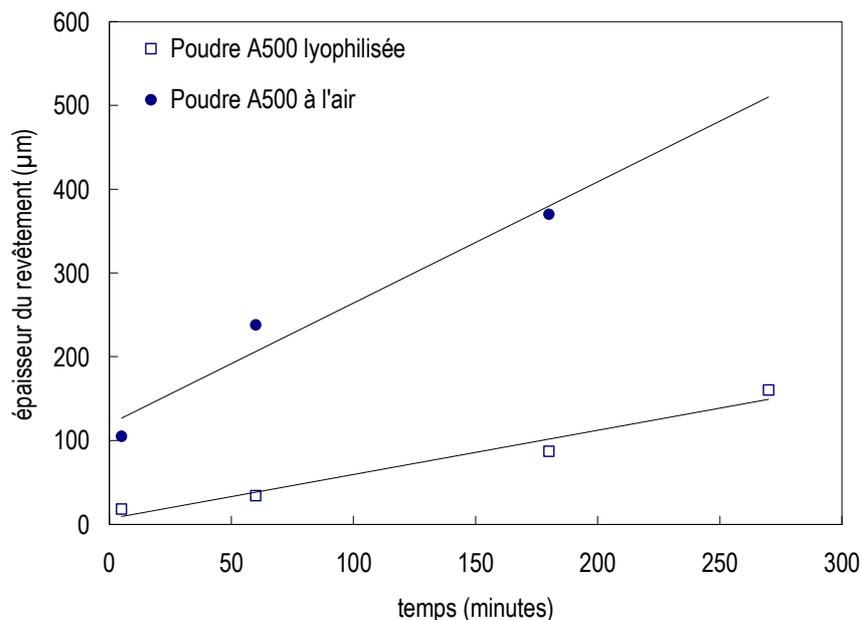


Figure 2: Evolution de l'épaisseur des revêtements YSZ en fonction du vieillissement du sol chargé en poudre A500 et de la poudre utilisée (exposée à l'air ou lyophilisée).

✓ Optimisation des revêtements architecturés

Du point de vue des revêtements architecturés constitués de zircone dopée terres rares, seule la voie xérogel a été utilisée pour l'élaboration des poudres. Les résultats satisfaisants obtenus pour les revêtements YSZ à partir de la voie aérogel confirment l'intérêt de transposer le séchage supercritique aux poudres de zircone dopée La, Sm, Er.

✓ Mesures de la diffusivité thermique des revêtements

Jusqu'à présent les mesures de diffusivité thermique n'ont été menées que sur des pastilles de zircone densifiées par S.P.S. Bien qu'elles donnent des informations précieuses concernant les propriétés isolantes des matériaux constituant les revêtements sol-gel, elles ne correspondent cependant pas aux valeurs de diffusivité thermique « réelles » des couches céramiques élaborées puisqu'elles vont dépendre de leur porosité, de leur épaisseur et de la nature de matériau utilisé. Il semble donc que cette étude sur couche céramique soit importante à effectuer à partir de la même méthode (flash en face arrière).

✓ **Amélioration de la tenue en cyclage thermique des revêtements sol-gel**

Des analyses par imagerie ont mis en évidence que le faïençage de la barrière thermique sol-gel apparaissait très tôt, dans les tous premiers cycles d'oxydation cyclique. Pour améliorer leur tenue lors de tels tests, une solution pertinente serait de générer volontairement le faïençage à la surface de la couche céramique, par un traitement thermique à 1100°C, ce qui permettra au système barrière thermique d'accommoder plus facilement les contraintes thermomécaniques dès les premiers cycles d'oxydation.

L'amélioration de la tenue en cyclage thermique dépend également d'une préparation adéquate de la surface du substrat. Dans le cas de substrats de type (Ni,Pt)Al, une préoxydation systématique sous vide d'air poussé (5.10^{-4} mbar) à 950°C est le protocole requis à maintenir par la suite pour limiter la croissance de la couche TGO lors des tests d'oxydation cyclique [10].

✓ **Sensibilité des barrières thermiques aux CMAS**

Même si des tests aux CMAS menés sur des barrières thermiques sol-gel YSZ ont été présentés, ils n'ont pas pour autant permis de comprendre dans son intégralité et de manière précise le mode de dégradation généré par l'infiltration de ces oxydes fondus. Des travaux futurs sont ainsi éventuellement à prévoir pour étudier de manière plus approfondie la sensibilité des barrières thermiques aux CMAS.

Parallèlement à ces travaux, il peut être également prévu d'étudier des compositions de couches sacrificielles, à développer sur des systèmes barrières thermiques traditionnels YSZ afin de limiter l'infiltration des CMAS fondus jusqu'au substrat.

✓ **Utilisation de la voie sol-gel sur les barrières thermiques industrielles**

Si la voie sol-gel présente des intérêts certains pour la mise en œuvre de barrières thermiques dans leur intégralité, il est également envisageable de l'utiliser directement sur des barrières thermiques industrielles pour des applications très ciblées (Figure 3).

La première application est leur réparation. Il faut savoir que jusqu'à présent les barrières thermiques localement endommagées ne sont pas réparées, la seule solution étant de la remplacer par un nouveau système complet, ce qui est très coûteux. Pour pallier ce problème, plusieurs techniques, actuellement brevetées, ont vu le jour, comme celle proposée en 2001 par Leverant et al. [11] qui consiste à venir remplir les sous-couches mises à nu par un sol de zircone yttrée à l'aide d'une pipette calibrée, ou encore celle de Ruud et al. [12] qui propose de recouvrir les zones endommagées d'un « patch » céramique constitué de poudre YSZ et de résine silicone (agent liant). Pour pallier ce problème, il est possible d'envisager de combler les zones endommagées

avec des poudres de zircone issues de la voie sol-gel (voie aérogel) jusqu'à atteindre un matériau dense et l'épaisseur de couche recherchée.

Le procédé sol-gel peut s'avérer également intéressant pour des applications anti-CMAS. L'attaque des CMAS, rappelons-le, très sévère pour les barrières thermiques dégrade plus particulièrement celles de type EB-PVD en raison de leur structure colonnaire qui facilite l'infiltration des oxydes fondus jusqu'à la sous-couche. Dans le même esprit que des études reportées dans la littérature [13, 14, 15], une voie intéressante est l'utilisation du procédé sol-gel combiné au trempage-retrait pour recouvrir la barrière thermique industrielle d'une couche sacrificielle limitant la diffusion des CMAS dans les colonnes de la couche céramique.

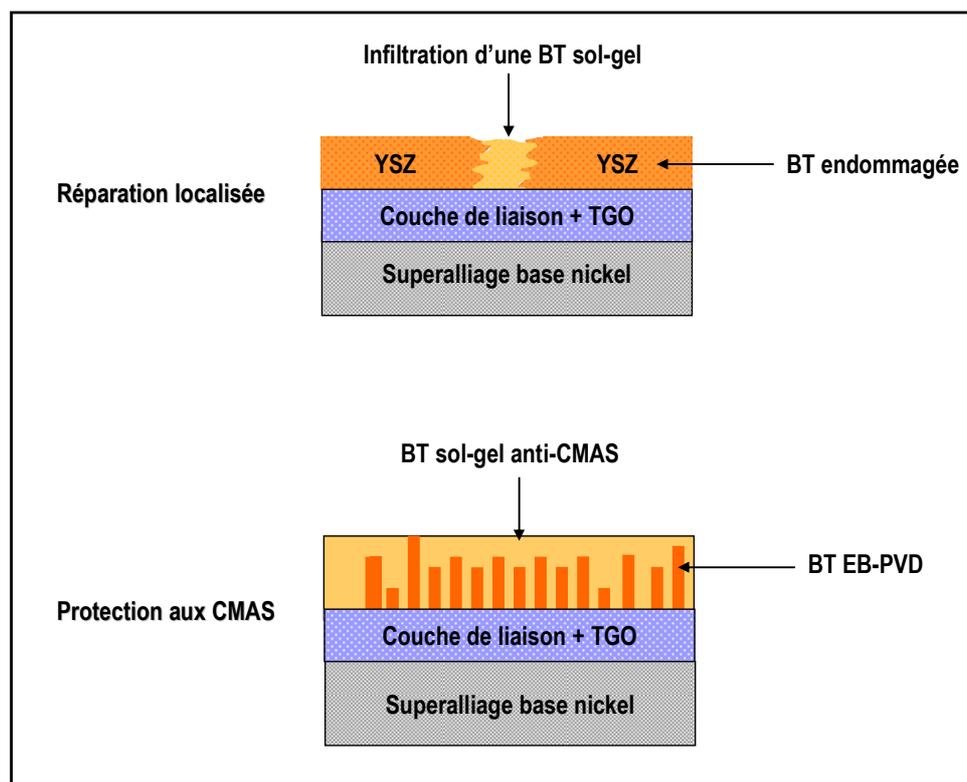


Figure 3: Potentialités offertes par la voie sol-gel pour la réparation de barrières thermiques industrielles et leur protection aux CMAS.

Références bibliographiques

- [1] J.R. Andrews, Y.W. Mai, The nanoparticle-coating process: a potential sol-gel route to homogeneous nanocomposites, *Materials Science and Engineering*, A 265 (1999) 202-207.
- [2] J. X. Zhang, L.Q. Gao, Nanocomposite powders from coating with heterogeneous nucleation processing *Ceramics International*, 27 (2001), 143-147.
- [3] M. Fuchs, C. Turchiuli, M. Bohin, M.E. Cuvelier, C. Ordonnaud, M.N. Pevrat-Maillard, E. Dumoulin , Encapsulation of oil in powder using spray drying and fluidised bed agglomeration, *Journal of Food Engineering*, 75 (2006) 27–35.
- [4] M. Devassine, F. Henry, P. Guerin, X. Briand, Coating of fertilizers by degradable polymers, *International Journal of Pharmaceutics*, 242 (2002) 399–404.
- [5] A. Hertz, S. Sarrade, C. Guizard, A. Julbe, Synthesis and encapsulation of yttria stabilized zirconia particles in supercritical carbon dioxide, *Journal of European Ceramic Society*, 26 (2006), 1195-1203.
- [6] N. Leventis, P. Vassilaras, Eve F. Fabrizio, A. Dass, Polymer nanoencapsulated rare earth aerogels: chemically complex but stoichiometrically similar core–shell superstructures with skeletal properties of pure compounds, *Journal of Materials Chemistry*, 17 (2007), 1502-1508.
- [7] R.S. Lima, B.R. Marple, Nanostructured YSZ thermal barrier coatings engineered to counteract sintering effects, *Materials Science and Engineering*, A 485 (2008) 182–193.
- [8] H. Zhou, B. He, J. Wang, B.D. Sun, Nanostructured yttria stabilized zirconia coatings deposited by air plasma spraying, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 17 (2007), 389-398.
- [9] N. Wang, C. Zhou, S. Gong, H. Xu, Heat treatment of nanostructured thermal barrier coating, *Ceramics International*, 33 (2007), 1075-1081.
- [10] V. Menvie Bekale, D. Monceau, D. Oquab, F. Ansart, J.P. Bonino, Effect of pre-oxidation and surface morphology of Pt-modified aluminide bond coat on the durability of sol-gel TBC, Acte de conférence Eurocorr, 6-10, Septembre 2009, Nice (2009).
- [11] G.R. Leverant, S.T. Schwab, P.P. Paul, N.S. Cheruvu, Method of repairing a TBC, US Patent, 6 235 352 B1(2001).
- [12] J.A. Ruud, K.H. Janora, In-situ method and composition for repairing a thermal barrier coating, US Patent, 6 875 464 B2 (2005).
- [13] B.A. Nagaraj, B.A. Boutwell, R.G. Baw, Thermal Barrier Coating protected by alumina and method for preparing same, US Patent 0165893 A1 (2006).
- [14] R. Darolia, B.A. Nagaraj, D.G. Konitzer, M.D. Gorman, Layered Thermal Barrier Coating containing lanthanide series oxides for improved resistance to CMAS degradation, US Patent 0160859 A1 (2007).
- [15] B.T.Hazel, I. Spitsberg, C. Govern, B.A. Nagaraj, Protection of Thermal Barrier Coating by impermeable barrier coating, US Patent 0224411 A1 (2007).

Auteur : Justine FENECH

Titre : Nouvelles compositions de revêtements de zircone substituée (Y, La, Sm, Er) élaborés par la voie sol-gel : Application aux barrières thermiques multicouches

Spécialité : Sciences et Génie des Matériaux

Directeurs de thèse : Florence ANSART et Jean-Pierre BONINO

Lieu et date de soutenance : Université de Toulouse III, le 4 Octobre 2010

Résumé : Ces travaux de thèse ont pour objectif de démontrer les potentialités qu'offre la voie sol-gel pour élaborer des revêtements à base de zircone pour des applications haute température de type barrière thermique. Ce procédé bas coût en phase liquide, associé au procédé de mise en forme par trempage-retrait, a été choisi car il possède l'avantage d'induire une structure à porosité isotrope contrairement aux deux procédés physiques utilisés dans l'industrie (projection plasma et EB-PVD) et de produire aisément des revêtements multicouches d'oxydes d'une grande pureté dont la stœchiométrie peut être contrôlée.

Des revêtements de zircone yttrée (YSZ) mis en forme par dip-coating à partir de poudres de zircone dopée 9,7%mol. $YO_{1,5}$ dispersées dans un sol de même nature puis traitées à 950°C, présentant la phase quadratique métastable t' , homogènes, et parfaitement adhérents à des substrats métalliques base nickel de type NiCrAlY ou (Ni,Pt)Al, ont été obtenus. L'optimisation de ces revêtements est due à la réduction granulométrique des particules YSZ, à partir d'un nouveau mode de séchage du gel précurseur de zircone : le séchage supercritique. Les résultats obtenus montrent par ailleurs qu'il est possible d'ajuster la morphologie finale du revêtement en modifiant la température de calcination des poudres YSZ.

En vue d'accroître l'isolation thermique des systèmes barrière thermique, tout en maintenant une bonne accommodation des contraintes thermomécaniques, des revêtements épais multicouches composés de poudres de zircone yttrée et de zircone dopée samarium ou erbium (couches surfaciques) élaborés par la voie sol-gel, ont également été élaborés.

Enfin des essais préliminaires ont consisté à tester des barrières thermiques YSZ en oxydation cyclique ainsi qu'à l'exposition à de polluants silicateux (oxydes de type CMAS) afin d'évaluer les modes de dégradation.

Mot-Clés : sol-gel, zircone, oxydes de terres rares, aérogel, séchage supercritique, revêtement, barrière thermique, structure, microstructure, isolation thermique, oxydation cyclique, CMAS.

Laboratoire : Institut Carnot CIRIMAT- Université de Toulouse
Bât. 2R1-118 Route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex 09