



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE TOULOUSE

Délivré par :

Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

Présentée et soutenue par **Guillaume PUJOL**

Le **12 décembre 2014**

Titre :

**Elaboration par voie sol-gel de nouvelles barrières thermiques
architecturées présentant des propriétés contre l'infiltration des
oxydes CMAS (Ca, Mg, Al, Si) – Etude de la réparabilité de systèmes
endommagés**

ED SDM : Sciences et Génie des Matériaux – CO034

Unité de recherche :

UMR 5085 Institut Carnot CIRIMAT

Directeurs de thèse :

Florence ANSART
Jean-Pierre BONINO

Professeur – CIRIMAT, Université de Toulouse
Ingénieur HDR, IR CNRS – CIRIMAT, Université de Toulouse

Rapporteurs :

Fernando PEDRAZA DIAZ
Francis REBILLAT

Professeur – LaSIE, Université de La Rochelle
Professeur – LCTS, Université de Bordeaux

Autres membres du jury :

Marie-Hélène VIDAL-SETIF
Philippe LOURS
André MALIE
Philippe GOMEZ

Ingénieur – ONERA, Châtillon
Professeur – ICA, Ecole des Mines d'Albi
Ingénieur – SNECMA Groupe Safran, Châtellerauld
Ingénieur – DGA TA, Balma

Examineur
Examineur
Invité
Invité

Remerciements

*Ces travaux de thèse ont été réalisés au sein de l'équipe **RTS (Revêtements et Traitements de Surface)** de l'Institut Carnot CIRIMAT (**C**entre **I**nter-universitaire de **R**echerche et d'**I**ngénierie des **M**atériaux) à l'Université Paul Sabatier - Toulouse III. Ces travaux s'inscrivent dans le cadre d'un cofinancement entre la Direction Générale de l'Armement et l'industriel SNECMA du Groupe SAFRAN.*

Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur Philippe TAILHADES, de m'avoir accueilli au sein du CIRIMAT.

Je remercie sincèrement Monsieur Philippe LOURS, Professeur à l'Ecole des Mines d'Albi-Carmaux, de m'avoir fait le privilège de présider le jury de thèse lors de ma soutenance. Merci pour les échanges scientifiques et du grand intérêt porté à la thématique des barrières thermiques. Que la collaboration entre le CIRIMAT et l'ICA-Albi dure encore pour longtemps.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur Fernando PEDRAZA DIAZ, Professeur à l'Université de La Rochelle, et à Monsieur Francis REBILLAT, Professeur à l'Université de Bordeaux, rapporteurs de cette thèse, d'avoir accepté de juger mes travaux de recherche et pour les discussions très enrichissantes que nous avons pu avoir lors de la soutenance. A cet égard, je remercie également Madame Marie-Hélène VIDAL-SETIF, ingénieur à l'ONERA, d'avoir participé à mon jury et pour avoir apporté toute son expertise concernant les problématiques relatives aux barrières thermiques.

Je remercie mes correspondants DGA sans qui cette thèse n'aurait pas pu être menée. Je tiens à remercier Madame Sylvie MARSAC et Monsieur Pascal CHEREAU d'avoir suivi ce projet. Je remercie tout particulièrement Monsieur Philippe GOMEZ d'avoir contribué et participé de près à l'avancement de mes travaux et pour le fort intérêt porté à cette thématique. Merci pour les discussions constructives que nous avons eues et qui ont assurément permis de faire avancer le projet.

Merci au partenaire industriel SNECMA du Groupe SAFRAN qui a fourni les échantillons nécessaires à ces études. Je remercie Mademoiselle Sarah HAMADI et Monsieur Pascal BILHE de leur sympathie à mon égard, leur dynamisme et leur réactivité. Un grand merci à Monsieur André MALIE pour sa disponibilité et les échanges enrichissants que nous avons pu avoir. Merci d'avoir été présent lorsque j'en avais besoin et pour tous les conseils qui dépassent le cadre professionnel et qui me seront utiles pour la suite.

Je remercie profondément mes directeurs de thèse Madame Florence ANSART et Monsieur Jean-Pierre BONINO. Merci pour m'avoir fait confiance dès le commencement de ce projet. Cette expérience a été des plus enrichissantes et n'aurait très certainement pas eu la même saveur sans vous. Je fais désormais partie des chanceux qui ont pu travailler sous votre direction et je suis fier d'avoir passé ces trois années à vos côtés. Votre soutien dans les hauts comme dans les bas a été des plus précieux et m'a permis de m'épanouir tant sur le plan professionnel que personnel. Toujours disponibles, et soucieux du devenir de vos étudiants, vous êtes la combinaison parfaite que tout doctorant souhaiterait avoir. Je vous remercie infiniment pour ce que vous m'avez apporté ; j'en ressors grandi. De nos premiers échanges aux discours finaux, en passant par mon baptême de l'air ou encore la traque du lion de Belfort, je n'oublierai jamais tous ces très bons moments. Merci pour tout !

Au cours de ces trois ans, j'ai également eu la chance d'encadrer deux stagiaires. Merci à Luiza et Noémie pour leur sympathie et pour leur implication dans les sujets qui leur ont été confiés.

Je tiens également à remercier tous mes collègues du CIRIMAT qui m'ont permis de mener ce projet dans les meilleures conditions possibles. Un grand merci à M.-C, véritable âme du laboratoire. Je te remercie pour ta gentillesse, ta disponibilité et ton engagement pour que tout se passe bien. Je n'oublierai pas ton rire, reconnaissable entre mille, et qui redonne le sourire dès qu'on l'entend. Merci à Abdé, Vince et Pierre toujours prêts à rendre service et sur qui on peut compter.

Vient maintenant le temps de remercier ceux grâce à qui ces trois années ont été un véritable « régal sans égal ».

Merci au bureau 3 ! Véritable lieu de convivialité dans lequel la science à côtoyée de près les univers sportifs, musicaux et culturels. Un grand merci à Alexis qui a été mon camarade de bureau pendant ces trois années. Merci pour tes éclats de génie et tes envolées lyriques exceptionnelles qui auront marqué le CIRIMAT. Il est certain qu'après ton départ le CIRIMAT est devenu plus calme. Merci à Fafa pour les saisons MPG, les discussions ballons ronds, sans oublier nos échanges sur la thématique des BT_{SG}. Merci à Léo, le dernier arrivé mais dont le potentiel est largement à la hauteur de la réputation de ce bureau. Merci pour ton soutien ! (blague) Sans oublier Etsuro et Koki, nos deux japonais préférés.

Merci à Souf, J.-B, et Caubie, qui ont passé du temps avec nous en particulier pour les débriefings du lundi matin. Merci aux anciens, Hélène, Noé, Papi, Jean, JC et aux petits nouveaux, Karim, dernier arrivé dans le bureau 3 et Elodie qui reprend le flambeau des barrières thermiques issues de la voie sol-gel. Je remercie également les sérievores Jess et Bobby pour nos longues discussions films et séries. Un grand merci à Dada pour son sourire, à Imane pour sa bonne humeur, Candida pour sa joie de vivre et bien sûr à Clairette ma bretonne préférée. Vous avez largement contribué à rendre cette thèse plus qu'agréable.

Bien sûr, je remercie chaleureusement tous ceux que j'aurais oublié de mentionner ici et qui, de près ou de loin, m'ont fait passer trois belles années au CIRIMAT.

Enfin mes derniers remerciements vont à mes parents. A ma mère qui a toujours cru en moi. Qui m'a conforté dans mes choix et réconforté dans les moments plus difficiles. A ma petite sœur et à mon père dont la présence le jour J m'a fait énormément plaisir. Un grand merci à Sabrina qui m'a soutenu et supporté tout au long de cette thèse et plus particulièrement durant ces long mois de rédaction.

Merci à tous...

Sommaire

Introduction générale.....	1
Chapitre I - Revue bibliographique et contexte de l'étude	7
I. Généralités sur les « systèmes barrière thermique »	9
I.1. Les aubes de turbine	9
I.2. Les « systèmes barrière thermique »	10
I.2.1. Les superalliages à base de nickel	12
I.2.2. La couche de liaison	13
I.2.3. Le revêtement céramique.....	14
I.3. Techniques de dépôt des barrières thermiques	17
I.3.1. La projection plasma.....	17
I.3.2. Le procédé de dépôt en phase vapeur EBPVD	18
I.4. Principaux modes d'endommagement des barrières thermiques	20
I.4.1. Dégradations intrinsèques.....	21
I.4.2. Dégradations extrinsèques	23
I.5. La dégradation par des composés de type CMAS	25
I.5.1. Origine de l'endommagement par les CMAS	25
I.5.2. Mécanismes d'endommagement des barrières thermiques YSZ.....	28
a) Dégradation thermomécanique.....	28
b) Dégradation thermochimique.....	30
I.5.3. Moyens de lutte contre ce type d'endommagement	33
II. Procédés de mise en œuvre.....	34
II.1. Le procédé sol-gel.....	35
II.1.1. Principe et définitions.....	35
II.1.2. Les différentes étapes du procédé sol-gel.....	36
a) Formulation du sol et transition sol-gel	36
b) Elaboration de revêtements par voie sol-gel.....	41
c) La voie sol-gel appliquée aux dépôts de zircone yttrée pour des applications barrière thermique	44
II.2. L'électrophorèse.....	45
II.2.1. Les dépôts électrophorétiques	45
a) Principe.....	45

b) Mécanismes de dépôt	47
c) Cinétique des dépôts électrophorétiques	47
II.2.2. Facteurs influençant les dépôts électrophorétiques	49
a) Paramètres liés à la suspension	49
b) Paramètres liés au procédé électrophorétique	50
II.2.3. L'électrophorèse appliquée aux dépôts de zircone yttrée	52
a) Les piles à combustible SOFC (Solid Oxide Fuel Cell)	52
b) Elaboration de revêtements céramiques pour application barrière thermique	52
III. Vers mes travaux de thèse	54
III.1. Elaboration de systèmes « anti-CMAS » par voie sol-gel	54
III.2. Réparation par électrophorèse de barrières thermiques EBPVD endommagées	55
Chapitre II - Techniques expérimentales	57
I. Méthodes d'élaboration	59
I.1. Dépôts issus de la voie sol-gel	59
I.1.1. Protocole de synthèse de la zircone yttrée	59
I.1.2. Elaboration du sol chargé YSZ	60
I.1.3. Conditions de dépôts	61
I.2. Dépôts électrophorétiques	62
I.2.1. Protocole d'élaboration des suspensions	62
I.2.2. Conditions de dépôts électrophorétiques	62
II. Techniques de caractérisations	63
II.1. Observations microscopiques	63
II.1.1. Préparation métallographique des échantillons	63
II.1.2. Microscopie électronique à balayage	64
II.1.3. Microscopie optique numérique	64
II.2. Analyses structurales	64
II.2.1. Diffraction des rayons X	64
II.2.2. Affinement structural par la méthode de Rietveld	65
II.3. Mesures rhéologiques	65
II.4. Mesures de surface spécifique	66
Chapitre III - Développement de systèmes « anti-CMAS » par voie sol-gel	67

I. Etude de l'interaction entre une poudre de CMAS modèle et la zircone yttriée	69
I.1. Démarche de l'étude	69
I.2. Mise en œuvre des matériaux et des systèmes utilisés.....	70
I.2.1. Elaboration d'un CMAS modèle.....	70
I.2.2. Synthèse de la poudre d'aérogel de zircone yttriée (YSZ _{SG}).....	72
I.2.3. Elaboration des pastilles denses YSZ _{SG}	74
I.2.4. Elaboration des revêtements YSZ _{SG}	74
I.3. Interaction entre la poudre de CMAS modèle et la poudre d'aérogel YSZ _{SG}	75
I.4. Interaction entre la poudre de CMAS modèle et les pastilles denses YSZ _{SG}	79
I.5. Interaction entre la poudre de CMAS modèle et les revêtements YSZ (EBPVD et issus de la voie sol-gel)	83
I.5.1. Interaction entre le CMAS modèle et un revêtement YSZ _{SG}	84
I.5.2. Interaction entre le CMAS modèle et un revêtement YSZ _{EBPVD}	85
II. Développement de systèmes « anti-CMAS » issus de la voie sol-gel	87
II.1. Evaluation de solutions « anti-CMAS » issues de la littérature	88
II.1.1. Zirconate de gadolinium Gd ₂ Zr ₂ O ₇ (GZO)	88
a) Principe d'interaction	88
b) Protocole de synthèse par voie sol-gel	89
c) Interaction entre la poudre de CMAS modèle et la poudre de xérogel GZO _{SG} . 91	
II.1.2. Aluminaire de titane en solution solide dans YSZ	92
a) Principe d'interaction	92
b) Protocole de synthèse par voie sol-gel	93
c) Interaction entre la poudre de CMAS modèle et la poudre d'aérogel A-5T _{SG} .. 95	
II.2. Etude du comportement de systèmes architecturés sol-gel/EBPVD vis-à-vis du CMAS modèle	96
II.2.1. Elaboration d'un dépôt YSZ _{TZ-8Y} sur barrière thermique EBPVD	97
a) Elaboration des revêtements YSZ _{TZ-8Y}	97
b) Interaction entre le système YSZ _{TZ-8Y} /YSZ _{EBPVD} et le CMAS modèle	98
II.2.2. Elaboration d'un dépôt YO _{SG} sur barrière thermique EBPVD.....	102
a) Synthèse de l'oxyde d'yttrium par voie sol-gel	102
b) Interaction entre la poudre de CMAS modèle et la poudre YO _{SG}	103
c) Elaboration des revêtements YO _{SG}	106
d) Interaction entre le système YO _{SG} /YSZ _{EBPVD} et le CMAS modèle	109
II.2.3. Elaboration de systèmes tricouche : YO _{SG} /20YSZ _{SG} /YSZ _{EBPVD}	110

Chapitre IV - Réparation par électrophorèse de barrières thermiques EBPVD endommagées.....	115
I. Etude des paramètres électrophorétiques.....	117
I.1. Influence des paramètres liés au procédé	118
I.1.1. Influence de la tension de travail	118
I.1.2. Influence de la durée du dépôt électrophorétique	120
I.2. Influence des paramètres liés à la suspension	123
I.2.1. Influence de la concentration en particules dans la suspension.....	123
I.2.2. Influence du solvant sur la qualité des dépôts EPD.....	124
II. Etude de la réparation de pièces présentant un endommagement calibré	129
III. Dépôt électrophorétique sur pièce complexe	133
Conclusions générales et perspectives	139
Annexe	147
Références bibliographiques	163
Liste des figures.....	173
Liste des tableaux.....	179

Introduction générale

Avec le développement des pays émergents, l'aviation civile est un secteur en pleine expansion. On estime que le transport de fret et de passagers est en passe de doubler dans les 20 prochaines années. Néanmoins, les avionneurs doivent faire face à de nouvelles problématiques telles que la raréfaction des ressources naturelles, l'augmentation du coût des carburants et doivent prendre en considération les préoccupations environnementales actuelles. Les motoristes, tant pour des applications civiles que militaires, recherchent donc sans cesse de nouvelles solutions innovantes afin de diminuer les coûts (notamment la réduction de la consommation en kérosène) ainsi que l'émission de déchets polluants (CO₂, NO_x...) produits par les gaz d'échappement. Pour y arriver, le passage par l'augmentation des températures de fonctionnement des turbomachines est indispensable. De nombreuses innovations, en particulier au niveau des aubes de turbine haute pression (HP), ont ainsi fortement contribué à atteindre cet objectif et ont de ce fait participé à l'amélioration des performances des moteurs.

Les aubes de turbine HP situées en sortie de la chambre de combustion, sont soumises à d'importantes sollicitations thermomécaniques et évoluent au sein d'un environnement pressurisé extrêmement agressif (corrosion, oxydation...). Ces pièces sont fabriquées à partir de superalliages base nickel qui possèdent d'excellentes propriétés mécaniques à haute température. L'amélioration des propriétés de ces matériaux (nouvelles microstructures, évolution de la composition...) ainsi que la mise en place de moyens de refroidissement interne des pièces, ont permis d'augmenter fortement leurs températures d'utilisation. Néanmoins, ces avancées technologiques ont rapidement atteint leurs limites et c'est le développement des « systèmes barrière thermique » qui a par la suite permis de nouveaux gains de performances.

Ces systèmes sont des composants multicouches, utilisés pour maintenir les pièces métalliques situées dans les parties les plus chaudes des turbomachines, à des températures

de fonctionnement acceptables. Chacune des couches qui les composent possède une fonction spécifique. La première est une couche de liaison métallique, déposée sur le superalliage qui prévient de l'oxydation et de la corrosion de la pièce sous-jacente, grâce à la formation à la surface de celle-ci d'une couche d'oxyde d'aluminium Al_2O_3 , appelée TGO. La barrière thermique (BT) proprement dite, est un revêtement céramique réfractaire, déposé sur la couche d'alumine. Son rôle principal est d'isoler thermiquement la pièce de l'environnement gazeux qui l'entoure.

Les barrières thermiques sont généralement élaborées à partir de zircono partiellement stabilisée à l'yttrium (YSZ) car ce matériau présente une faible conductivité thermique, un haut point de fusion, une grande stabilité à haute température et possède un coefficient de dilatation thermique suffisamment élevé pour être compatible avec le métal sous-jacent. Actuellement, les BTs sont essentiellement élaborées par deux méthodes physiques directionnelles : la projection plasma (BT_{APS}) et la technique EBPVD (BT_{EBPVD}). Celles-ci confèrent aux revêtements des propriétés et des microstructures très différentes, respectivement lamellaires et colonnaires. Ces procédés se traduisent dans le cas des BT_{EBPVD} , par une bonne capacité à accommoder les contraintes thermomécaniques. Cependant, la structure colonnaire du revêtement, conduit à une élévation de la conductivité thermique. Dans le cas des BT_{APS} en revanche, la conductivité thermique est optimisée au détriment de la tenue mécanique. Leur utilisation a permis d'accroître la durée de vie des pièces ainsi que les températures admissibles au sein des moteurs induisant, de ce fait, une augmentation de leur rendement. A l'heure actuelle, les « systèmes barrière thermique » font partie des composants les plus critiques et toute défaillance de leur part, peut conduire à un endommagement majeur de la turbomachine.

L'élévation de la température de fonctionnement apportée par ces systèmes a cependant été accompagnée d'un nouveau type de dégradation. Désormais, il n'est pas rare que les températures de surface des barrières thermiques YSZ situées sur les aubes de turbine HP, dépassent $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ en service. Dans de telles conditions, elles sont susceptibles d'être endommagées par corrosion à haute température. Cette dégradation est provoquée par des dépôts d'oxydes complexes, constitués principalement de calcium, de magnésium, d'aluminium et de silicium, communément appelés CMAS. Ces composés, issus de l'ingestion de débris (sable, poussières, cendres volcaniques...), sont transportés par les gaz chauds au sein de la turbomachine. Leurs propriétés physico-chimiques ainsi que leur température de

fusion proche de la température de surface de la céramique, facilitent leur dépôt ainsi que leur infiltration dans la porosité des barrières thermiques YSZ. Les CMAS interagissent alors chimiquement avec cette dernière et leur présence au sein de la BT lors du refroidissement génèrent d'importantes contraintes mécaniques. Les dégradations thermochimiques et thermomécaniques sévères qui en découlent, entraînent la ruine des propriétés de la barrière thermique, qui ne peut alors plus jouer son rôle protecteur. L'exposition des couches sous-jacentes à des températures aussi élevées provoque un endommagement critique des pièces et à terme, de la turbomachine.

Plusieurs solutions efficaces ont été reportées dans la littérature comme moyens de lutte contre ce type d'endommagement. L'une d'entre elles, est basée sur l'utilisation de composés à structure pyrochlore tel que $Gd_2Zr_2O_7$ [1]. Ce matériau s'est révélé être particulièrement performant pour bloquer l'infiltration des CMAS au sein de la porosité du revêtement. L'interaction chimique qui se produit entre ces deux composés mène à la cristallisation d'une phase imperméable ($Ca_2Gd_8(SiO_4)_6O_2$) qui obstrue la porosité ouverte et arrête ainsi l'infiltration. Parallèlement à cela, un autre système prometteur a suscité un intérêt grandissant. Celui-ci consiste à incorporer les oxydes d'aluminium et de titane en solution solide dans la zircone yttrée [2]. L'objectif est ici de provoquer l'enrichissement des CMAS en aluminium et en titane afin de modifier localement leur composition chimique. Cette évolution entraîne alors la recristallisation de la phase anorthite ($CaAl_2Si_2O_8$) qui provoque l'arrêt de la pénétration des CMAS au sein de la BT. L'étude de ces systèmes, élaborés par EBPVD, APS ou encore SPPS (Solution Precursor Plasma Spray), a permis d'ouvrir de nouvelles voies vers le développement de solutions innovantes pour limiter l'endommagement des « systèmes barrière thermique » par les CMAS. C'est à partir de ce constat qu'il a été proposé d'élaborer des BTs architecturées par l'utilisation d'un procédé alternatif issu de la voie sol-gel.

Depuis plusieurs années maintenant, l'institut Carnot CIRIMAT développe une méthode d'élaboration de barrières thermiques aéronautiques alternative aux procédés conventionnels, mettant en œuvre la voie sol-gel. La potentialité de cette technique pour cette application a été démontrée au travers de différents travaux de thèse [3–5]. La voie sol-gel est une technique permettant la synthèse d'une importante variété de matériaux de haute pureté à des températures relativement basses comparées à celles, nécessaires pour les procédés conventionnels. Par ailleurs, leur élaboration se fait en milieu liquide offrant

ainsi la possibilité de maîtriser l'homogénéité, la stœchiométrie, la structure cristalline ainsi que la taille des composés synthétisés. Les différentes techniques de dépôt (trempage-retrait, pulvérisation, électrophorèse...) qui peuvent être associées à ce procédé chimique, offrent de nombreuses possibilités pour l'élaboration de revêtements épais, nanostructurés, à porosité équiaxe (contrairement à l'EBPVD ou à la projection plasma).

Le procédé sol-gel mis en œuvre selon certaines conditions particulières autorise également l'élaboration de revêtements multicouches, multimatériaux et un contrôle rigoureux de la composition chimique. Il offre également la possibilité de fonctionnaliser les revêtements afin d'apporter une ou plusieurs propriétés supplémentaires aux barrières thermiques. Ceci a été mis en évidence pour l'amélioration de l'isolation thermique [6] ou encore pour l'estimation de la température par thermométrie par phosphorescence [7]. L'organisation à l'échelle nanométrique confère aux barrières thermiques issues de la voie sol-gel (BT_{SG}) des propriétés thermomécaniques remarquables, qui se traduisent notamment en oxydation cyclique par une durée de vie dépassant 1000 cycles d'1 heure à 1100 °C [8].

Le premier axe de recherche proposé dans ces travaux, consiste à mettre à profit les connaissances et la maîtrise du procédé sol-gel, dans le but de fonctionnaliser la surface de barrières thermiques EBPVD industrielles. L'objectif est ici de tirer profit de la réactivité élevée et de la microstructure non-orientée des dépôts sol-gel, afin de réaliser une couche sacrificielle susceptible de limiter la dégradation par les CMAS de la BT_{EBPVD} sous-jacente.

Plus récemment, le procédé sol-gel a été envisagé afin de renforcer les BT_{SG} [9]. Cet aspect donne lieu au second objectif de ces travaux de thèse. En effet, la réparation de BT_{EBPVD} reste un enjeu économique majeur pour les motoristes. Actuellement, les pièces revêtues de barrière thermique EBPVD présentant des défauts (formés en service ou lors du dépôt par EBPVD) affectant les propriétés de la BT sont généralement rebutées. Néanmoins, dans certaines conditions, il est parfois économiquement favorable de procéder à leur réparation. Dans ce cas, la couche céramique est généralement éliminée sur l'intégralité de la pièce, même s'il ne s'agit que d'un défaut local. Plusieurs techniques peuvent être utilisées pour cela, comme par exemple le décapage mécanique ou chimique, ou encore la mise en interaction avec des halogénures gazeux. Cependant ces procédés sont généralement longs, nécessitent une main d'œuvre importante et génèrent des coûts non négligeables. Par ailleurs, ils peuvent endommager considérablement les couches situées sous le revêtement céramique à éliminer. C'est donc dans ce contexte que s'inscrit le second

volet de ces travaux de recherche qui consiste à étudier la « réparabilité » de barrières thermiques EBPVD, localement endommagées. Plusieurs techniques en voie liquide ont été envisagées, mais le choix s'est porté sur la méthode de dépôt par électrophorèse. Peu onéreux, facile à mettre en place, rapide, versatile et aisément industrialisable, ce procédé présente des atouts majeurs dans le but de reconstituer le revêtement céramique au niveau de la zone endommagée.

Ce manuscrit se divise en quatre chapitres, en commençant par une revue bibliographique sur les « systèmes barrière thermique » depuis leur définition, jusqu'aux différents modes de dégradation auxquels ils sont soumis, en passant par les méthodes conventionnelles de dépôt des couches céramiques. Un accent particulier est mis sur l'endommagement par les CMAS. La problématique, leur impact sur les « systèmes barrière thermique » actuels et les différentes solutions envisagées pour annihiler ce type de dégradation seront évoqués. Les procédés de mises en œuvre utilisés au cours de ces travaux de thèse (voie sol-gel et électrophorèse), seront également présentés dans cette partie. Après avoir décrit les différentes techniques expérimentales dans le second chapitre, l'élaboration de systèmes « anti-CMAS » par voie sol-gel ainsi que celle de systèmes architecturés seront détaillés dans le troisième chapitre. Enfin, dans le quatrième et dernier chapitre, sont présentés les premiers essais de réparation par électrophorèse effectués sur des barrières thermiques EBPVD endommagées. Au-delà de la réparation proprement dite, les perspectives prometteuses de cette technique de dépôt concernant l'élaboration de revêtements YSZ sur pièces complexes seront également abordées.

Chapitre I - Revue bibliographique et contexte de l'étude

Ce premier chapitre a pour objectif de présenter le contexte dans lequel s'inscrivent ces travaux de thèse. Sont tout d'abord décrits les « systèmes barrière thermique » conventionnels depuis les différents matériaux qui les constituent et les moyens d'élaboration actuellement utilisés, jusqu'aux principaux modes d'endommagements rencontrés en service. Un accent particulier est mis sur la dégradation de ces systèmes par des oxydes fondus de type CMAS. Cette problématique constitue en effet le premier volet de mes travaux de recherche. Par la suite, nous présentons un procédé alternatif pour l'élaboration en voie liquide des barrières thermiques : la voie sol-gel. Le principe de cette technique de synthèse sera présenté ainsi que les méthodes de dépôt associées pour la réalisation de revêtements épais (trempage-retrait). Un nouveau procédé de dépôt, utilisant le principe de déplacement électrophorétique de particules en suspension, sera présenté pour la réparation de barrières thermiques EBPVD endommagées. C'est sur ce dernier point que porte le second axe de mes travaux de thèse.

I. Généralités sur les « systèmes barrière thermique »

I.1. Les aubes de turbine

Dans un moteur aéronautique, les aubes de turbine haute pression sont exposées à un environnement extrême. Situées dans la partie la plus chaude du moteur (figure 1), elles évoluent dans une atmosphère corrosive et oxydante et sont soumises à des contraintes thermomécaniques majeures. L'optimisation de la stabilité thermique et la protection de ces pièces vis-à-vis du flux est donc un passage obligatoire pour augmenter la température de fonctionnement de la turbomachine et ainsi accroître son rendement.

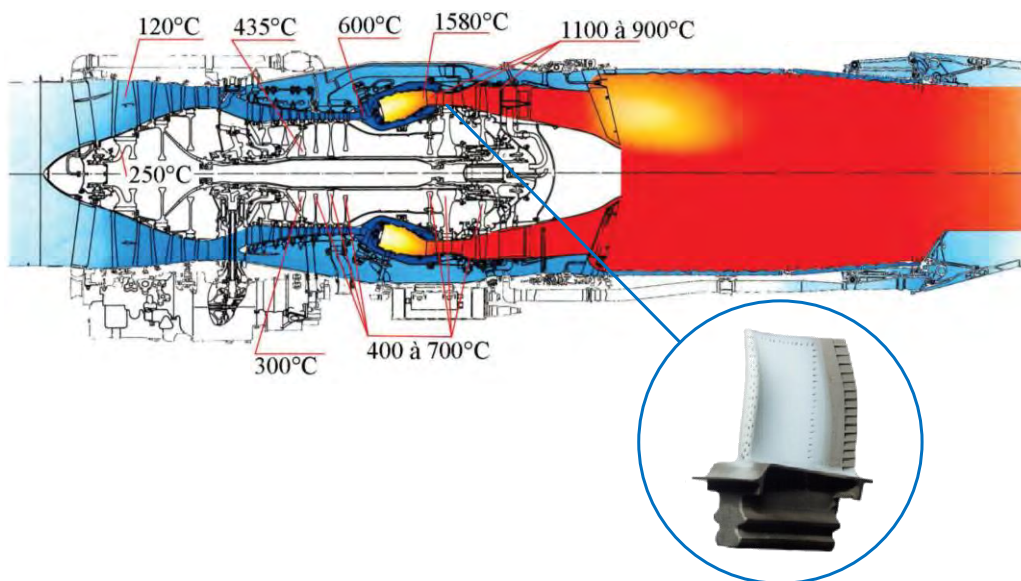


Figure 1 – Schéma en coupe d'un turboréacteur et localisation des aubes de turbine HP

Actuellement, les aubes de turbine sont constituées de superalliages à base de nickel ; ces derniers possédant d'excellentes propriétés mécaniques à haute température. Leur optimisation en termes de composition chimique et de structure a permis d'améliorer largement leur tenue en fluage et d'augmenter leur température d'utilisation. Des systèmes de refroidissement interne relativement complexes ont par la suite été développés afin d'abaisser la température des superalliages. De l'air « froid », prélevé dans le flux d'air traversant le compresseur, est injecté à l'intérieur des aubes afin d'abaisser la température des parois internes de celles-ci. Néanmoins, ces circuits de refroidissement, de plus en plus sophistiqués, constituent un coût non négligeable comparé aux gains qu'ils peuvent désormais apporter. Les évolutions de composition des alliages, l'amélioration des caractéristiques structurales et de design des aubes semblent avoir atteint un seuil et c'est finalement le développement de revêtements protecteurs à la surface des pièces, tels que

les barrières thermiques, qui ont constitué une avancée majeure dans l'utilisation des superalliages à plus haute température.

La mise en œuvre de « barrière thermique » a donc permis d'augmenter la température de fonctionnement des moteurs, de prolonger la durée de vie des pièces, de simplifier les systèmes de refroidissement et/ou de diminuer la quantité d'air prélevée pour refroidir les pièces.

I.2. Les « systèmes barrière thermique »

Le développement des « systèmes barrière thermique » a été une avancée majeure dans le domaine des matériaux pour turbines à gaz. Ils sont désormais largement utilisés dans les secteurs de la propulsion aéronautique et maritime ainsi que dans les turbines terrestres pour la production d'énergie [10–18]. Les progrès réalisés concernant les systèmes de refroidissement et les superalliages ont permis une nette augmentation des températures de fonctionnement de ces dernières comme le montre la figure 2.

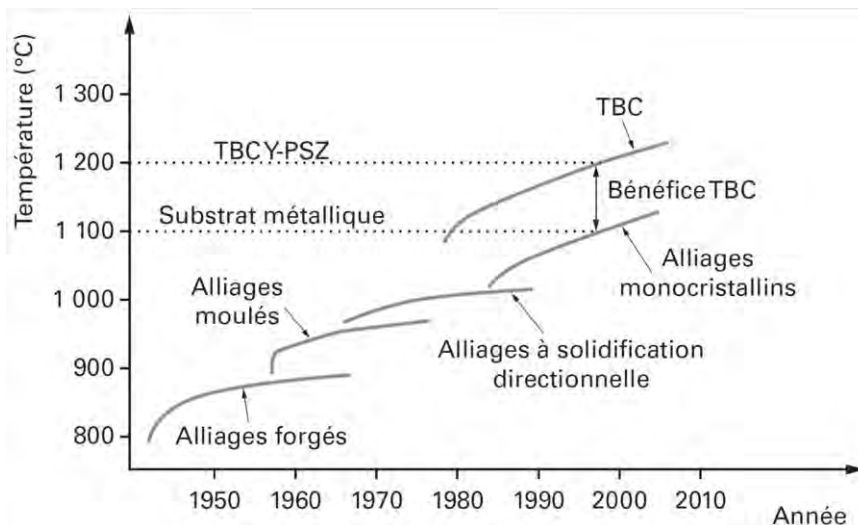


Figure 2 – Evolution des températures d'entrée de turbine au cours des 60 dernières années [19]

A l'heure actuelle, les barrières thermiques sont devenues des composants critiques et indispensables dans les turbomachines [20]. L'augmentation de la température de fonctionnement autorisée par leur mise en place, fait qu'actuellement les gaz de combustion peuvent atteindre des températures supérieures à la température de fusion des pièces métalliques sous-jacentes. Ainsi, toute défaillance de ce « bouclier calorifuge » peut conduire à un endommagement critique de la turbomachine.

Les « systèmes barrière thermique » sont des composants architecturés complexes composés de différents matériaux qui possèdent des propriétés mécaniques, thermiques, chimiques et physiques bien distinctes (figure 3) [21].

On retrouve donc :

- Le superalliage base nickel qui supporte les efforts mécaniques ;
- La couche de liaison qui assure la protection du substrat métallique contre l'oxydation et la corrosion ;
- La couche d'alumine ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) qui joue le rôle de barrière à la diffusion de l'oxygène ;
- La couche céramique, généralement constituée de zircone yttrée (YSZ), qui constitue la barrière thermique proprement dite, et qui isole thermiquement la pièce des gaz chauds circulant dans la turbomachine.

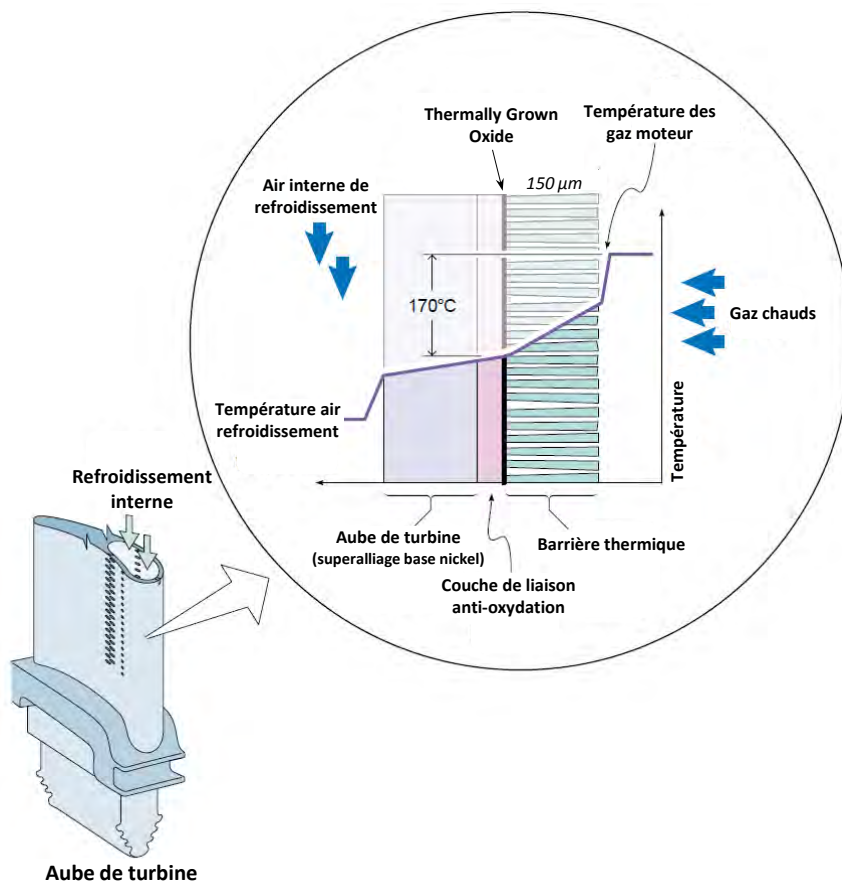


Figure 3 – Représentation schématique d'un « système barrière thermique » [22]

Dans la suite du manuscrit, le terme « système barrière thermique » regroupe la sous-couche, la couche d'alumine ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) et le revêtement céramique.

I.2.1. Les superalliages à base de nickel

Les aubes mobiles de turbine haute pression font partie des pièces les plus sollicitées au sein d'une turbomachine. En plus des températures très élevées dans lesquelles elles évoluent, celles-ci sont soumises à de forts niveaux de contraintes mécaniques. C'est pour répondre à ce besoin que les superalliages base nickel ont été développés.

Les superalliages à base de nickel sont constitués d'une matrice austénitique γ à structure cubique à faces centrées, renforcée par la précipitation d'une phase ordonnée γ' qui est à l'origine de leurs excellentes propriétés mécaniques à chaud. Le développement dans les années 60 de la technique de solidification dirigée a permis dans un premier temps de limiter l'endommagement des pièces initialement polycristallines équiaxes (sensibles au fluage). Ce procédé permet d'obtenir des grains à structure colonnaire dont les joints de grains sont parallèles aux forces centrifuges. Par la suite, des progrès considérables ont été réalisés dans l'optimisation de leur composition chimique mais aussi par l'amélioration des méthodes d'élaboration et des traitements thermiques. C'est ainsi qu'il a été possible de fabriquer des pièces monocristallines en éliminant totalement la présence de joints de grains. Leur tenue au fluage et à la fatigue thermique a ainsi été largement améliorée.

Les différentes microstructures des superalliages à base de nickel sont représentées sur la figure 4.

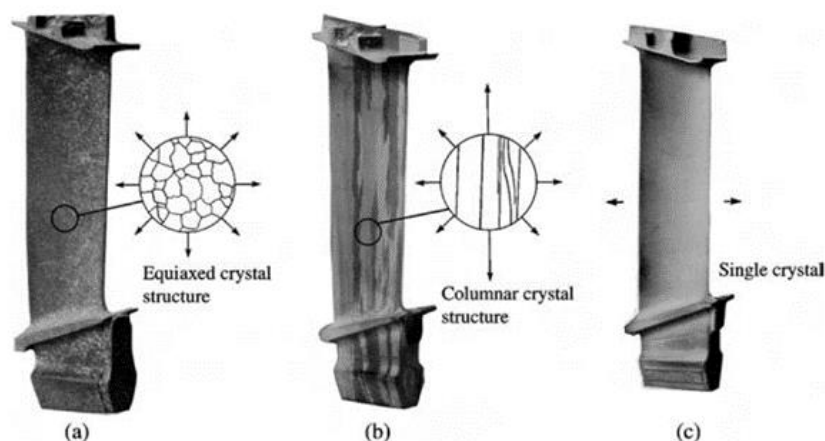


Figure 4 – Evolution de la microstructure des superalliages à base de nickel : a) structure équiaxe, b) solidification dirigée et c) structure monocristalline [23]

Dans cette étude, nous avons utilisé des superalliages base nickel Hastelloy X et AM1 fournis par SAFRAN-SNECMA, et dont la composition chimique est rappelée dans le tableau 1.

Eléments	Ni	Co	Cr	Mo	W	Al	Ti	Ta	C	S
% mass.	base	6,5	7,5	2,0	5,5	5,3	1,2	8,0	< 0,01	< 0,4 ppm

Tableau 1 – Composition chimique du superalliage AM1

Bien que ces innovations aient permis d'améliorer les propriétés mécaniques des superalliage, il est néanmoins nécessaire de les protéger contre l'oxydation à haute température.

1.2.2. La couche de liaison

En service, l'oxygène diffuse aisément à travers la couche céramique YSZ en raison de sa porosité et des propriétés de conduction de l'oxygène de la zircone yttrée. Il apparaît donc comme évident de protéger les superalliage de l'oxydation. Ceci est réalisé grâce à l'ajout d'une couche intermédiaire entre le substrat métallique et le revêtement céramique.

A la surface des superalliage est donc déposée une couche dite de liaison dont le but est d'apporter une protection contre l'oxydation et la corrosion à haute température. Le matériau utilisé est alumino-formeur, c'est-à-dire qu'il doit jouer le rôle de réservoir en aluminium afin de permettre la croissance d'une couche stable, dense, adhérente et continue d'oxyde d'aluminium $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ lorsqu'il s'oxyde. Cette dernière, appelée TGO (Thermally Grown Oxide) est généralement formée via un traitement de préoxydation avant le dépôt de la barrière thermique afin d'améliorer l'adhésion de cette dernière sur le substrat métallique. La TGO joue le rôle de barrière à la diffusion de l'oxygène vers le superalliage et limite ainsi l'oxydation de celui-ci. La formation d' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ est également recherchée car il s'agit d'un oxyde à croissance lente qui permet de conserver l'ancrage de la barrière thermique sur le substrat métallique [24]. Elle assure également la transition, en termes de coefficients de dilatation, entre deux matériaux de natures différentes : le superalliage métallique et la barrière thermique céramique (tableau 2).

	Coefficient de dilatation thermique (10^{-6} K^{-1})
Superalliage à base de nickel	14-15
Couche de liaison	13-16
TGO ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)	8-9
Barrière thermique ($\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$)	11-13

Tableau 2 – Coefficients de dilatation thermique des différentes couches du « système barrière thermique » [25]

La composition chimique et la microstructure de la sous-couche sont déterminantes pour améliorer la durée de vie des systèmes car elles influencent fortement la structure et la morphologie de la TGO formée au cours de l'oxydation [17,25].

Les couches de liaison les plus fréquentes peuvent être classées en deux catégories : les aluminures de diffusion modifiés au platine et les revêtements de type MCrAlY (avec M = Ni, Co, ou Cr) [24].

La première consiste à déposer par électrodéposition une fine couche de platine en surface du superalliage (5-10 μm) suivie par un traitement thermique de diffusion sous vide. Par la suite une aluminisation par CVD ou pack cémentation est réalisée. L'aluminium diffuse alors vers le substrat tandis que le nickel diffuse vers la surface où il réagit avec l'aluminium et le platine pour former la phase β -(Ni,Pt)Al.

Concernant les couches de liaison de type MCrAlY, elles sont principalement réalisées par EBPVD ou projection plasma sous pression réduite d'air. Ces revêtements sont élaborés par apport de matière et non par un processus de diffusion ce qui permet de concevoir des dépôts de compositions variées et de plus forte épaisseur que pour les aluminures de diffusion. Les revêtements sont en général constitués de précipités β -NiAl dispersés dans une matrice γ (solution solide de structure cubique à faces centrées de nickel, chrome et/ou cobalt). On peut également retrouver des précipités de phase γ' -Ni₃Al, qui sont à l'origine du durcissement structural et des propriétés mécaniques des alliages MCrAlY ainsi qu'une phase cubique α riche en chrome.

1.2.3. Le revêtement céramique

La barrière thermique, proprement dite, est un revêtement céramique qui permet d'isoler thermiquement la pièce métallique sous-jacente. Elle autorise ainsi l'utilisation des superalliages à des températures qui dépassent leur température de fusion. Pour remplir cette fonction, la céramique doit répondre à de nombreux critères [26], notamment posséder une faible conductivité thermique, être chimiquement inerte vis-à-vis des gaz de combustion et présenter un coefficient de dilatation thermique compatible avec le substrat métallique. En prenant en compte ces considérations, les propriétés remarquables de la zirconite ZrO₂ font de ce matériau un excellent candidat. Néanmoins, il n'est pas envisageable de l'utiliser tel quel pour l'application barrière thermique.

En effet, la zirconne possède trois formes cristallographiques (figure 5) : monoclinique (*m*), tétragonale (également appelée phase quadratique) (*t*) et cubique (*c*).

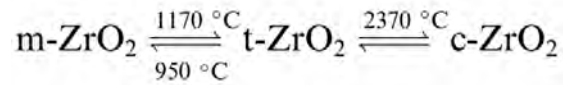


Figure 5 – Equilibre des phases allotropiques de la zirconne sous pression atmosphérique [27]

La transition entre les phases tétragonale et monoclinique est réversible et de type martensitique. Il s'agit d'une transformation athermique, sans diffusion, et qui provoque un changement soudain de la structure cristalline du matériau [28]. L'absence de diffusion permet à la transformation martensitique d'être quasi-instantanée et s'accompagne d'une importante modification du volume de maille (de l'ordre de 4 à 5 %), comme le montre la figure 6.

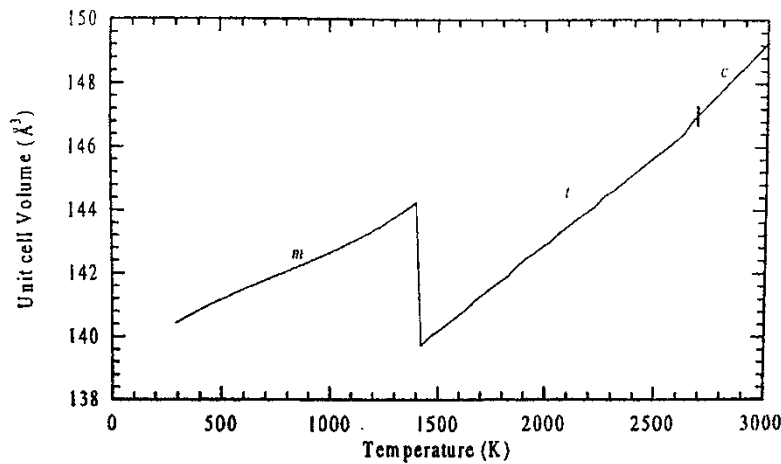


Figure 6 – Evolution du volume de maille de ZrO_2 au chauffage [27]

Cette transformation génère des contraintes internes majeures qui conduisent à la ruine du système. Du fait de cette instabilité, l'utilisation de la zirconne pure, pour des sollicitations thermiques à haute température de manière cyclique, est prohibée. Pour pallier cet inconvénient, il est nécessaire de modifier la structure cristalline de ZrO_2 par l'ajout de dopants afin de stabiliser, partiellement ou totalement, les structures tétragonales ou cubiques aux basses températures. Pour cela, de nombreux oxydes peuvent être utilisés tels que CaO , MgO , CeO_2 ou encore Y_2O_3 , dans le but de modifier le réseau cristallin. La variété cubique de la zirconne est généralement utilisée pour les capteurs d'oxygène et les piles à combustible. Pour l'application « barrière thermique » en revanche, la zirconne est partiellement stabilisée sous sa forme tétragonale grâce à l'oxyde d'yttrium Y_2O_3 . Le dopage par l'yttrine provoque la substitution d'un cation Zr^{4+} par un cation à valence plus faible Y^{3+}

et génère ainsi des lacunes anioniques qui permettent d'assurer la neutralité électronique du système. Le matériau ainsi formé peut être écrit sous la forme : $Zr_{2-x}Y_xO_{2-x/2}\square_{x/2}$.

Le diagramme binaire ZrO_2 - $YO_{1,5}$, le plus largement utilisé, a été établi par Scott [29]. Il est représenté sur la figure 7.

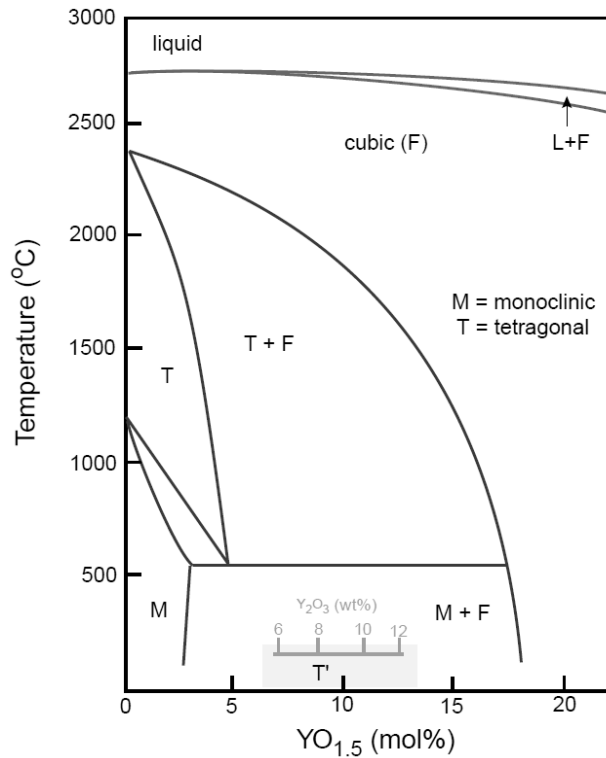


Figure 7 – Diagramme d'équilibre du système $ZrO_2 - YO_{1,5}$ d'après Scott [29]

A l'heure actuelle, les barrières thermiques sont élaborées à partir de zircone partiellement stabilisée avec 7 à 8 % massique en Y_2O_3 . Cette composition favorise la formation de la phase tétragonale métastable t' , souvent considérée comme « non-transformable », car moins sensible que la phase stable t à la transformation vers la phase monoclinique [30–32]. De plus, elle présente des propriétés mécaniques (ténacité) supérieures à la phase cubique [33,34] ($K_{IC}(t') = 7,7 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2} > K_{IC}(c) = 2,4 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) et une meilleure durée de vie en cyclage thermique [35]. Ce matériau présente également un coefficient de dilatation relativement élevé ($11\text{-}13\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) qui lui permet de s'accommoder plus facilement à la dilatation du superalliage sous-jacent ($13\text{-}16\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), et possède une des plus faibles conductivités thermiques du domaine des céramiques [36] ($\sim 2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ sous forme dense au-delà de $800 \text{ }^\circ\text{C}$) (voir figure 8). On estime à environ $1 \text{ }^\circ\text{C}/\mu\text{m}$ l'abaissement de la température au sein de la barrière thermique. De plus, les stabilités structurales et chimiques à haute température, vis-à-vis des gaz de combustion, ont fait de

la zircone partiellement stabilisée à l'yttrine, un matériau incontournable pour la fabrication de « systèmes barrière thermique ».

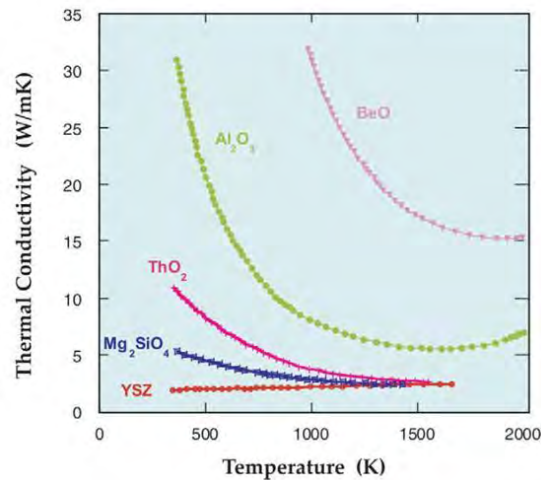


Figure 8 – Evolution de la conductivité thermique en fonction de la température de différents oxydes [36]

Cependant, les performances de ces systèmes ne dépendent pas seulement des propriétés intrinsèques du matériau constituant le revêtement céramique, mais sont aussi étroitement liées à sa microstructure et donc au procédé de mise en œuvre.

1.3. Techniques de dépôt des barrières thermiques

Actuellement, les barrières thermiques sont essentiellement élaborées par deux méthodes physiques directionnelles [37] : la projection plasma [12] et la technique de dépôt physique en phase vapeur EBPVD [11] qui confèrent aux revêtements des propriétés et des microstructures très différentes.

1.3.1. La projection plasma

La projection plasma consiste à introduire sous forme de poudre le matériau dans un plasma chaud au sein duquel les particules sont fondues (complètement ou partiellement) et accélérées en direction du substrat à revêtir. Lors de l'impact sur la surface de la pièce, les gouttelettes subissent un refroidissement rapide par trempe. Afin de favoriser l'adhérence mécanique des revêtements déposés par cette technique, la surface de la pièce est généralement préparée dans le but d'augmenter sa rugosité. Les dépôts formés par projection plasma sont constitués d'un assemblage de « lamelles » dont la porosité (10-20 %) est majoritairement normale au flux de chaleur [18]. Cette microstructure lamellaire entraîne une diminution de la conductivité thermique du revêtement ($0,8-1,1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) (figure 9). Cependant, celle-ci n'est pas favorable à la dilatation thermique, ni à des

sollicitations mécaniques trop importantes, ce qui limite la durée de vie des revêtements lorsqu'ils sont soumis à des cycles thermiques. Toutefois, la projection plasma présente des coûts de production relativement faibles, en comparaison avec l'EBPVD, ce qui en fait une voie de dépôt attractive.

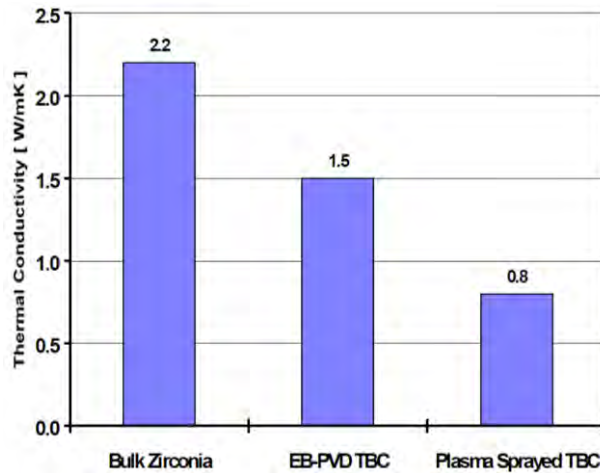


Figure 9 – Evolution de la conductivité thermique de revêtements YSZ en fonction du procédé d'élaboration à 25 °C [38]

Il faut noter que cette technique est principalement utilisée pour revêtir des pièces exposées à de hautes températures mais peu sollicitées mécaniquement (comme par exemple les parois de la chambre de combustion). La figure 10 représente la microstructure d'une barrière thermique YSZ obtenue par projection plasma (BT_{APS}).

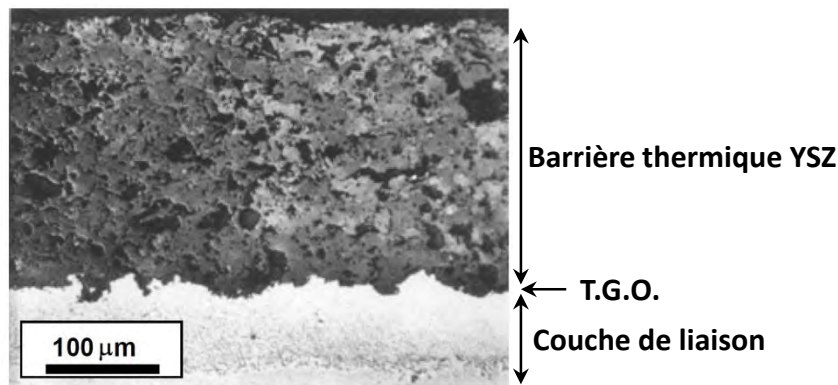


Figure 10 – Micrographie d'un revêtement YSZ déposé par projection plasma [39]

I.3.2. Le procédé de dépôt en phase vapeur EBPVD

Les dépôts par EBPVD (Electron Beam Physical Vapor Deposition) sont réalisés dans une enceinte sous vide secondaire dans laquelle, une cible du matériau à déposer est vaporisée sous l'action d'un faisceau d'électrons. La vapeur se condense ensuite sur la pièce. A la différence de la projection plasma, ces dépôts ont une croissance directionnelle qui se caractérise par une microstructure colonnaire (figure 11). Cette dernière permet

d'accommoder plus facilement les contraintes thermomécaniques et confère également au revêtement une meilleure résistance à l'érosion [39–41]. En revanche, la porosité normale au substrat favorise le transfert de la chaleur extérieure vers la surface de la pièce. La conductivité thermique de ces revêtements est donc plus élevée ($1,5-1,9 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) que celle des dépôts réalisés par projection plasma.

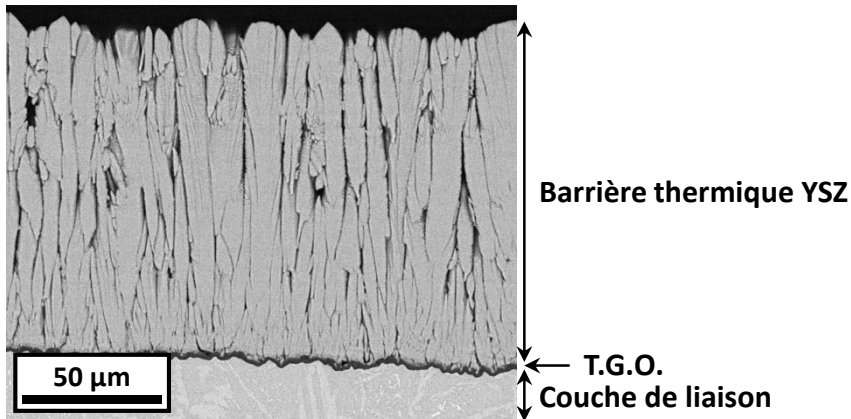


Figure 11 – Micrographie d'un revêtement YSZ déposé par EBPVD

Ce procédé est aujourd'hui largement utilisé pour déposer les barrières thermiques (BT_{EBPVD}) sur les pièces fortement sollicitées mécaniquement comme les aubes de turbines.

Plusieurs axes d'amélioration des systèmes EBPVD sont actuellement à l'étude comme par exemple la modification microstructurale des dépôts (microstructure « zigzag » [42] représentée sur la figure 12, ou encore stratifiée [43]). L'objectif étant de réduire la conductivité thermique de la couche céramique afin de se rapprocher de celle des BT_{APS} .

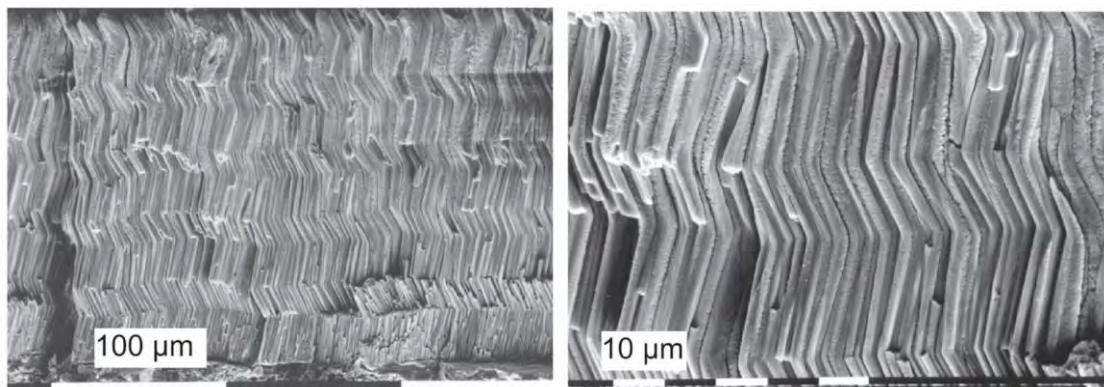


Figure 12 – Micrographie d'une barrière thermique EBPVD à microstructure "zigzag" [42] : a) vue d'ensemble ; b) vue à plus fort grossissement

Depuis quelques années, un attrait particulier a été développé concernant les nanomatériaux du fait de leurs propriétés remarquables. C'est ainsi que le développement de revêtements nanostructurés dans le domaine des barrières thermiques a connu un

intérêt croissant. En effet, l'utilisation de nanomatériaux confère aux revêtements des propriétés physiques bien particulières telles qu'une diminution de la conductivité thermique, une amélioration des propriétés mécaniques et une augmentation du coefficient de dilatation [43–45]. La projection plasma permet d'envisager l'utilisation de ces nanomatériaux [46,47] tout comme d'autres méthodes d'élaboration alternatives telles que la Solution Precursor Plasma Spray (SPPS) [45,48], la voie sol-gel [3–5] ou encore l'électrophorèse [49]. Ces dernières sont en cours de développement notamment en vue de réduire les coûts de production.

1.4. Principaux modes d'endommagement des barrières thermiques

Les « systèmes barrière thermique » sont donc des architectures multicouches complexes qui évoluent dans un environnement sévère. Leur fonctionnement dans des conditions de température et de pression élevées, au sein d'une atmosphère dégradante (corrosion, oxydation, particules apportées par le flux d'air...), et associé à leur vieillissement, fait que l'intégrité de ces systèmes est susceptible d'être fortement altérée en service. A partir de ces constatations, il est possible de classer les modes de dégradation en deux catégories : les dégradations intrinsèques (liées à l'évolution du système lui-même) et extrinsèques (générées par des facteurs environnementaux extérieurs). La figure 13 représente les principaux mécanismes qui peuvent entraîner la délamination d'une barrière thermique sur aube de turbine.

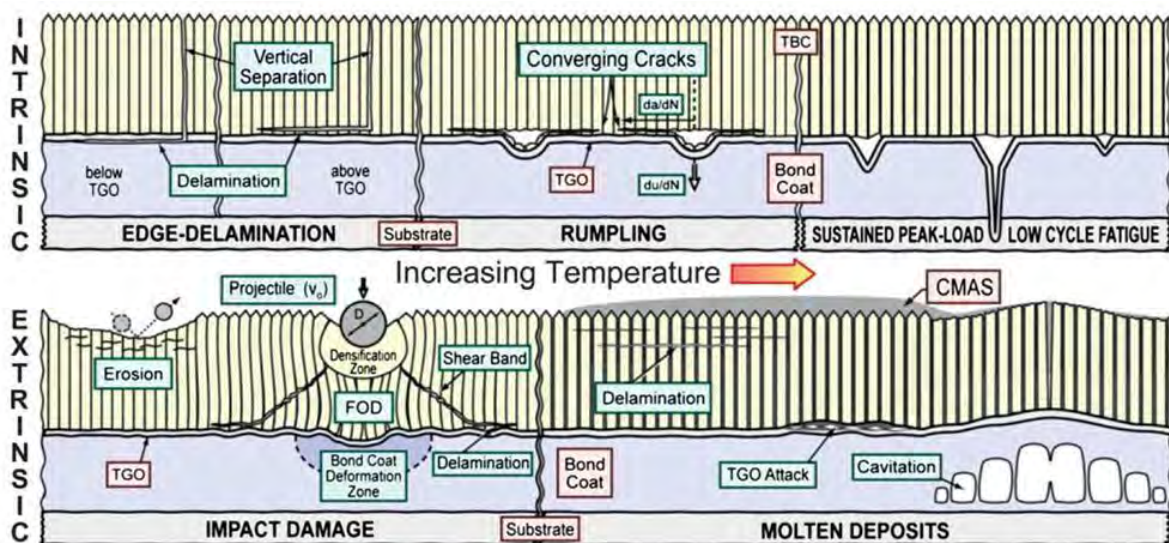


Figure 13 – Représentation schématique des principaux modes de dégradation des « systèmes barrières thermiques » sur aubes de turbine [50]

Quelques-uns de ces mécanismes de dégradation sont présentés ci-après.

I.4.1. Dégradations intrinsèques

Comme évoqué précédemment, ces dernières sont directement liées à l'évolution du système lui-même. Le maintien à haute température des barrières thermiques entraîne des modifications structurales, microstructurales et des variations de composition chimique des différentes couches qui les composent ce qui impacte leurs propriétés.

Une des limitations majeures qui affecte la durée de vie des « systèmes barrière thermique » EBPVD, provient généralement de la détérioration de l'interface entre la couche de liaison et la BT au cours du cyclage thermique à haute température [25]. Evans et al. [51] ont montré que ce mécanisme d'endommagement est dépendant de la nature, de la morphologie de la couche de liaison utilisée, ainsi que des conditions dans lesquelles sont utilisés les systèmes (isothermes ou cycles). L'oxydation progressive de la couche de liaison permet à la TGO (nécessaire pour limiter les phénomènes de corrosion) de se former à sa surface et de croître au cours des cycles thermiques. Toutefois, ce mécanisme induit d'importantes contraintes résiduelles de compression au sein de la couche d'alumine (3-5 GPa à température ambiante) lors du refroidissement du fait de la différence de coefficient de dilatation avec le substrat [25] et de la croissance de la couche d'alumine. Leur relaxation se traduit par une déformation de la surface de la couche de liaison, appelée « rumpling » [52–55], ou « ratcheting » [56–58]. Cette ondulation provoque alors la formation de zones de séparations locales entre la couche céramique et la couche de liaison ainsi que la nucléation de fissures. Par la suite, à mesure que les cycles thermiques se succèdent, ces défauts croissent, se propagent et coalescent. Ce mécanisme peut ainsi entraîner l'écaillage total de la barrière thermique [59–61]. La figure 14 illustre ce phénomène pour une barrière thermique EBPVD déposée sur une couche de liaison (Ni,Pt)Al.

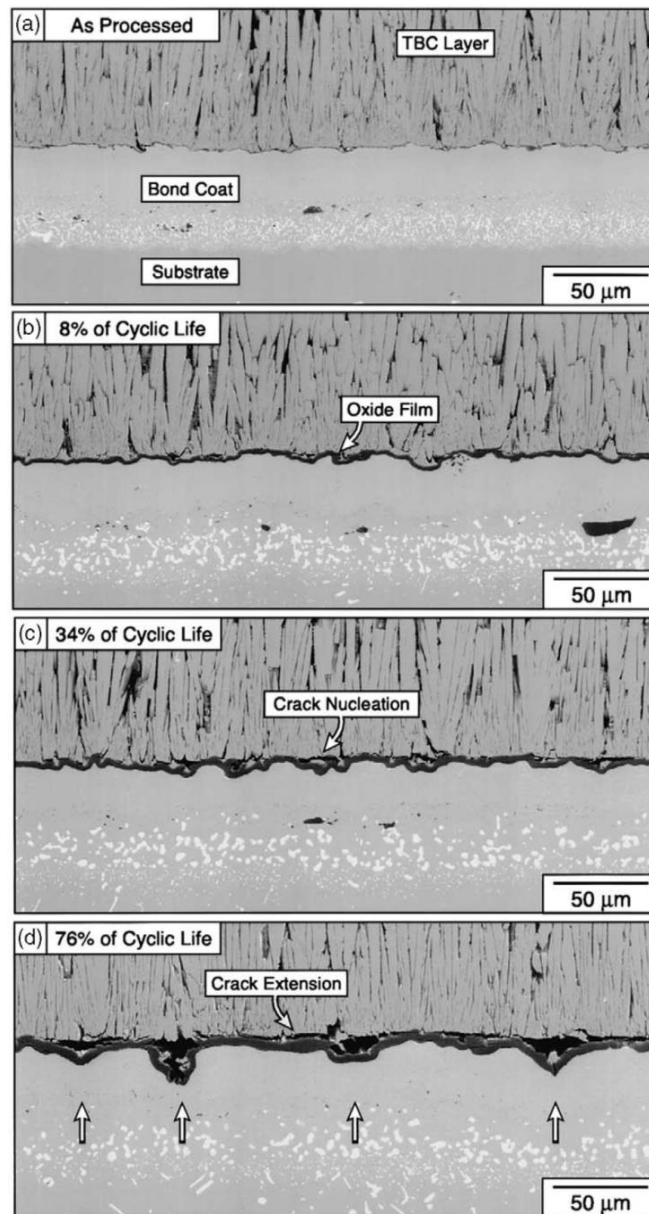


Figure 14 – Micrographie MEB représentant le phénomène d'ondulation de l'interface BT_{EBPVD} /couche de liaison (Ni,Pt)Al en fonction des cycles thermiques [57]

On peut observer la croissance de la TGO ainsi que la formation des défauts liés à l'ondulation de la couche de liaison au cours des cycles thermiques. Le « rumpling » peut également être favorisé, par l'évolution de la composition chimique des couches de liaison (Ni,Pt)Al. L'appauvrissement en aluminium, dû à son oxydation et à l'interdiffusion avec le superalliage, se traduit par la transformation de la phase initiale β -NiPtAl en une phase γ '-Ni₃Al [53] ainsi que la formation de composés de type spinelle [62,63]. Cette décomposition au sein de la couche de liaison s'accompagne alors de variations volumiques qui affectent les propriétés mécaniques de celle-ci [64].

A haute température, le revêtement YSZ est également sujet à des modifications microstructurales qui affectent ses propriétés thermomécaniques. Le frittage de la zircone yttrée, entraîne une diminution de la porosité du revêtement [65] ainsi qu'une augmentation du module de Young. Ces changements se traduisent par une élévation de la conductivité thermique [66] ainsi qu'une réduction de la capacité à accommoder les contraintes thermomécaniques [31,67]. Cette diminution de l'isolation thermique entraîne une augmentation de la température de la pièce métallique sous-jacente et affecte donc la durabilité du système. Ce mécanisme est classé dans la catégorie des dégradations intrinsèques, mais peut également être favorisé par la présence de contaminants environnementaux tels que les silicates (voir dans la partie I.4.2).

Par ailleurs, la phase métastable t' -YSZ utilisée pour l'élaboration des barrières thermiques actuelles, est susceptible de se décomposer en un mélange de phase cubique et quadratique après une exposition prolongée à haute température (supérieure à 1200 °C) [68]. La phase quadratique est ensuite apte à se transformer en phase monoclinique au refroidissement. L'altération des propriétés de la barrière thermique provoquée par ce phénomène reste cependant limitée en comparaison avec les modifications microstructurales induites par le frittage de la céramique.

Aux dégradations associées au vieillissement du système viennent s'ajouter celles provenant de l'interaction avec l'environnement.

I.4.2. Dégradations extrinsèques

En service, les barrières thermiques sont également exposées à des sources d'endommagement d'origine environnementale telles que la présence de particules dans le flux d'air ou encore d'impuretés contenues dans le carburant (sodium, soufre, vanadium...) [69–74]. Les BTs situées sur les pales de turbine, sont particulièrement sensibles à l'érosion. Ce phénomène se produit lorsque des particules, ingérées par le moteur et transportées par le flux d'air, viennent impacter la surface des pièces. On distingue trois principaux modes d'endommagements [75], différenciés par leur niveau de criticité croissante :

- Mode I – érosion : ce type d'endommagement est généré par l'impact de particules de faible dimension, qui affecte la partie supérieure (20 – 30 μm) de la couche céramique, et provoque une fissuration de celle-ci (voir figure 15).

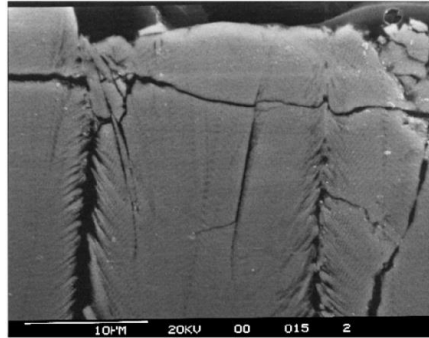


Figure 15 – Micrographie MEB illustrant le phénomène d'érosion d'une barrière thermique EBPVD [76]

- **Mode II – compaction** : il s'agit du mode intermédiaire de dégradation par impact de particules. Dans ce cas, les colonnes du revêtement EBPVD sont localement densifiées suite aux chocs, mais ne présentent pas de fissuration (mode I) ou d'importantes déformations (mode III). La figure 16 illustre ce phénomène.

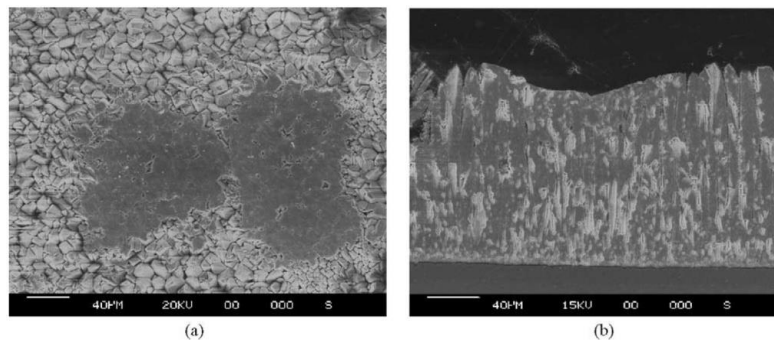


Figure 16 – Micrographie MEB illustrant l'endommagement par compaction d'une barrière thermique EBPVD : a) vue de dessus ; b) vue en coupe [75]

- **Mode III – Foreign Object Damage (FOD)** : enfin, ce dernier mode se caractérise par une détérioration majeure de la barrière thermique. Il se traduit par une importante déformation plastique et la formation de fissures de cisaillement (voir figure 17). Ce type d'endommagement, qui atteint parfois la couche de liaison, est généralement provoqué par l'impact de particules de grande taille possédant une faible vitesse de déplacement.

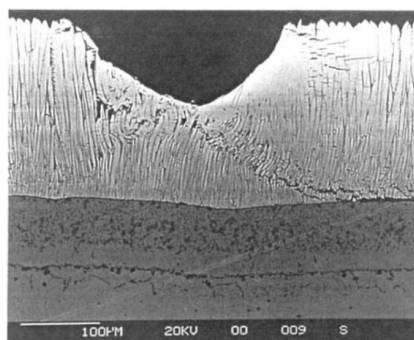


Figure 17 – Micrographie MEB illustrant l'endommagement par FOD d'une barrière thermique EBPVD [77]

Ces différents modes de dégradation provoquent un écaillage progressif (ou brutal) de la barrière thermique exposant ainsi le métal à des températures très élevées. La durabilité du système est alors fortement compromise.

Les mécanismes d'érosion interviennent lorsque les particules qui traversent la turbomachine sont à l'état solide. Cependant, avec l'augmentation toujours plus importante des températures de fonctionnement, certaines particules peuvent entrer en contact avec les aubes de turbine à l'état fondu. Leurs modes d'endommagement et les conséquences sur l'intégrité des « systèmes barrière thermique » sont décrits dans la partie suivante.

I.5. La dégradation par des composés de type CMAS

I.5.1. Origine de l'endommagement par les CMAS

Les avancées technologiques ont permis aux turbomachines d'atteindre des températures de fonctionnement toujours plus élevées augmentant ainsi leur rendement. Néanmoins, ce gain en termes de performances s'est accompagné de l'apparition de nouvelles problématiques, et en particulier l'endommagement par des composés communément appelés CMAS en raison de leur composition majoritaire en oxydes de calcium, magnésium, aluminium et silicium.

En service, les moteurs ingèrent, principalement lors du décollage ou de l'atterrissage, des particules d'origines diverses (poussières, sables, débris, cendres volcaniques...), qui sont par la suite transportées par le flux d'air au cœur de la turbomachine. Celles-ci, en plus des phénomènes d'érosion qu'elles peuvent provoquer, sont susceptibles de se déposer à la surface des pièces. En effet, les conditions actuelles de fonctionnement font que la surface des barrières thermiques situées dans les sections chaudes peut localement atteindre, voire dépasser, leur température de fusion (~1200 °C). Lorsque les CMAS sont déposés à la surface de la BT, les propriétés physico-chimiques particulières à haute température de ces contaminants (bonne mouillabilité, faible viscosité...) [78] facilitent leur infiltration au sein de la porosité du revêtement céramique dans lequel ils génèrent des dégradations thermo-chimiques et thermomécaniques. L'aspect brunâtre caractéristique de la présence de contaminants à la surface du revêtement YSZ originalement blanc, est observable sur la figure 18.



Figure 18 – Photographie d'une aube de turbine HP (M-88) après interaction en service avec les CMAS

Ce type d'endommagement est particulièrement critique pour les avions opérant à basse altitude et dans des régions désertiques où ils sont les plus à même d'aspirer d'importantes quantités de sable ou autres poussières. Une des premières observations de ce phénomène a été faite sur moteurs d'hélicoptères « Black Hawk » en mission dans le Golfe Persique. Dans son article, Smialek [79], reporte une baisse des performances de ces appareils, principalement due à l'ingestion de sable. Il fait état de l'érosion des aubes du compresseur et remarque la présence de dépôts vitreux sur les premiers étages des turbines. Ces derniers sont particulièrement présents sur les bords d'attaque des aubes et obstruent les trous de refroidissement. Cette dernière observation illustre bien la criticité des CMAS qui vont atténuer l'efficacité du refroidissement interne des pièces et ainsi conduire à une brûlure du métal et une oxydation prématurée [80]. Il remarque que les dépôts sont majoritairement constitués de silicates riches en (Ca, Al et Fe) et de CaSO_4 provenant de l'interaction à haute température entre le soufre contenu dans le kérosène et le carbonate de calcium CaCO_3 .

Une des difficultés pour lutter contre ce type d'endommagement réside dans le fait qu'il n'existe pas de composition chimique générale pour l'ensemble des CMAS. En effet, ces contaminants sont fortement dépendants de la région géographique dans laquelle évolue l'appareil et de la nature des particules ingérées par le moteur (sable, débris, cendres...). Néanmoins, après expertise de pièces ayant opéré dans des environnements variés, il est ressorti que ces contaminants sont généralement constitués des mêmes oxydes dont seules les proportions varient. C'est au début des années 1990, que Stott et al. ont apporté une contribution importante concernant la corrosion des barrières thermiques YSZ par les silicates fondus [81,82]. Leurs études se sont principalement focalisées sur le comportement de barrières thermiques YSZ élaborées par APS, après exposition dans des conditions

isothermes, à des sables provenant de différentes régions du Moyen-Orient (Doha, Dubaï, Abu Dhabi...). Au terme de ces essais, les barrières thermiques YSZ sont fortement dégradées après interaction à hautes températures (1200 °C – 1600 °C). Ils remarquent que la zircone yttrée a été dissoute dans les silicates fondus (préférentiellement aux joints de grains) et la présence, dans certains cas, de zircone monoclinique appauvrie en yttrium.

Par la suite, Borom et al. [83] observent que les dépôts vitreux retrouvés sur des pièces ayant fonctionné en conditions réelles (désert d'Arabie Saoudite, sud-ouest des Etats-Unis ou Extrême Orient) sont principalement constitués de calcium-magnésium-alumino-silicates, et ce, quelle que soit la région géographique, la sévérité des conditions opératoires ou du temps d'exposition. Le point de fusion de ces composés dépend de leur composition chimique et avoisine généralement 1200 °C, ce qui est relativement faible comparé à celui des oxydes qui les composent pris individuellement. D'autres études ont été menées sur pièces réelles [2,84,85] et révèlent que des éléments supplémentaires sont susceptibles d'être retrouvés, tels que les oxydes de fer (Fe_2O_3 , FeO), de nickel (NiO) ou encore de titane (TiO_2), qui proviennent généralement de l'érosion des pièces situées dans les étages en amont de la chambre de combustion. Ces derniers, peuvent entraîner une diminution de la température de fusion des CMAS conduisant ainsi à une dégradation à plus basse température.

Le tableau ci-dessous rassemble quelques exemples de compositions chimiques de CMAS retrouvés sur pièces réelles.

Composés	Smialek [79] (1991)	Borom et al. [83] (1996)	Aygun et al. [2] (2007)	Braue [84] (2009)	Vidal-Sétif et al. [85] (2012)
CaO	17,7	28,7	35,1	33,6	20-27
MgO	5,8	6,4	3,3	9,9	4,5-9
Al_2O_3	11,7	11,1	6,7	10,1	12-26
SiO_2	43,4	43,7	49,6	22,4	28-36
$\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$	11,4	8,3	2,6	15,4	9-14
NiO	4,7	1,9	-	0,8	≤ 1
Autres	5,3	-	2,7	7,8	3-9

Tableau 3 – Compositions chimiques des CMAS retrouvées dans la littérature et relevées sur pièces réelles (% massique)

La dégradation par les CMAS est devenue une problématique récurrente et un frein à l'évolution des turbomachines. Afin de mettre en place des solutions capables de contrer ce phénomène, il est nécessaire de bien comprendre les mécanismes d'endommagement mis

en jeu lors de l'interaction entre les CMAS et les barrières thermiques YSZ actuellement utilisées.

I.5.2. Mécanismes d'endommagement des barrières thermiques YSZ

Comme évoqué précédemment, les températures actuelles de fonctionnement des turbomachines sont suffisamment élevées pour permettre aux CMAS de fondre, avant ou après s'être déposés à la surface des pièces et ainsi générer des endommagements critiques.

a) Dégradation thermomécanique

Une fois déposés sur les pièces, si la température de surface est suffisamment élevée, les CMAS sont aptes à s'infiltrer par capillarité dans la porosité des barrières thermiques. Ceci est particulièrement vrai pour le cas de BT_{EBPVD} dont la microstructure colonnaire facilite l'infiltration. La présence d'un gradient de température dans l'épaisseur de la couche céramique implique que les CMAS pénètrent jusqu'à atteindre une profondeur à laquelle la température est suffisamment basse pour augmenter leur viscosité et ainsi arrêter l'infiltration. Par la suite, les CMAS infiltrés se solidifient et rigidifient la partie externe de la céramique lors du refroidissement de la turbomachine. Ceci entraîne alors une modification des propriétés mécaniques de la couche YSZ. En effet, dans le cas d'une BT_{EBPVD} , la formation de cette zone « dense », empêche le déplacement des colonnes les unes par rapport aux autres ce qui affecte grandement la tolérance à la déformation de la barrière. La solidification des CMAS au sein de la barrière thermique avec un coefficient de dilatation plus faible ($\alpha_{CMAS} = 2-9 \cdot 10^{-6} \text{ C}^{-1}$) [86] que la barrière thermique ($\alpha_{BT} = 11 \cdot 10^{-6} \text{ C}^{-1}$), le substrat ($\alpha_{Sub} = 14 \cdot 10^{-6} \text{ C}^{-1}$) et la couche de liaison ($\alpha_{CdL} = 16 \cdot 10^{-6} \text{ C}^{-1}$) [87], génère d'importantes contraintes thermomécaniques et provoque l'apparition de fissures dans le revêtement (voir figure 19). La propagation et la coalescence de celles-ci en service s'accompagnent généralement d'une délamination progressive pouvant aller jusqu'à l'écaillage total de la BT.

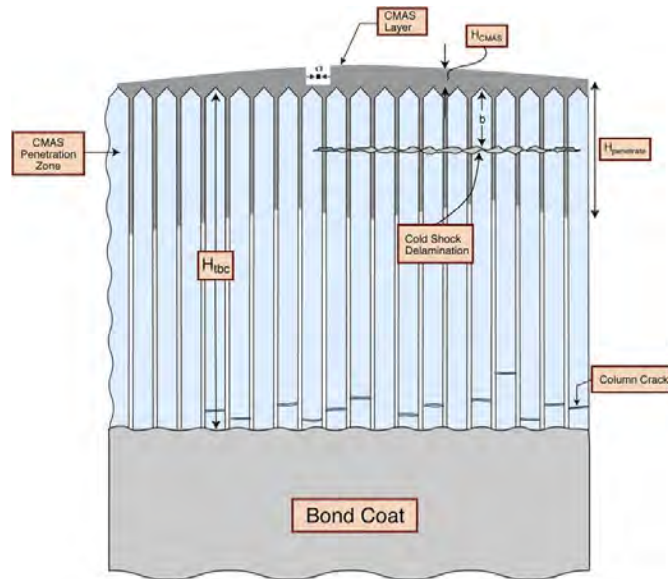


Figure 19 – Schéma représentant l'infiltration des CMAS au cœur d'une barrière thermique EBPVD et la fissuration provoquée au cours des cycles thermiques [88]

Après expertise d'aubes issues de retour de vol, Mercer et al. [88] suggèrent qu'un mécanisme de « choc thermique », lors du refroidissement rapide du moteur, serait à l'origine de la fissuration et de l'écaillage de la BT au cours des cycles thermiques (voir figure 20). Par ailleurs, ils mettent en évidence qu'au-delà d'une profondeur critique d'infiltration des CMAS, la zone affectée est susceptible de s'écailler. Ce mécanisme a par la suite été repris et étendu par Evans et Hutchinson [89].

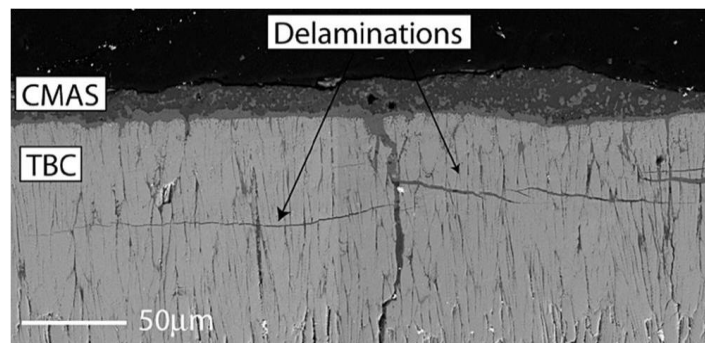


Figure 20 – Micrographie représentant la fissuration provoquée par l'infiltration des CMAS au sein d'une BT déposée par EBPVD [88]

Les barrières thermiques élaborées par APS sont également susceptibles d'être endommagées par les CMAS comme l'ont observé Krämer et al. [90] sur des anneaux de turbine (voir figure 21).

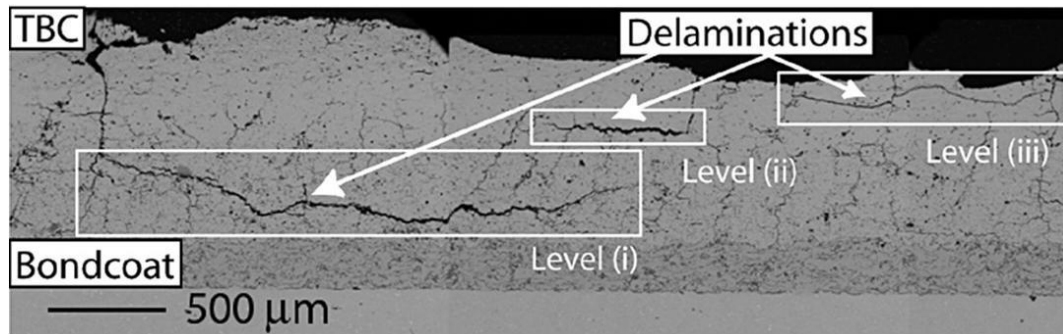


Figure 21 – Micrographie représentant la fissuration provoquée par l'infiltration des CMAS au sein d'une BT déposée par Air Plasma Spray [90] : level i) = délamination au-dessus de la couche de liaison, level ii) = délamination en-dessous de l'infiltration des CMAS et level iii) = délamination en-dessous de la surface

Dans les conditions réelles de fonctionnement d'une turbomachine, un gradient de température est présent au sein des « systèmes barrière thermique ». Du fait de la difficulté à simuler ces conditions en laboratoire, les études d'interactions entre les CMAS et les BTs sont généralement effectuées en conditions isothermes. C'est ainsi que Krämer et al. [78] ont mis en évidence que les CMAS sont aptes à infiltrer la totalité d'une barrière thermique EBPVD après seulement 4 heures à 1240 °C. Selon leurs calculs, ils estiment que l'intégralité d'une BT_{EBPVD} de 200 µm d'épaisseur serait infiltrée après seulement 1 minute d'exposition aux CMAS à cette température. Cette infiltration affecte également d'autres propriétés telles que le coefficient de dilatation, la conductivité thermique [91,92] ou encore la tenue à l'érosion [93].

Parallèlement à cela, une interaction chimique a également été observée lorsque les CMAS entrent en contact avec les barrières thermiques YSZ.

b) Dégradation thermochimique

Les premiers éléments concernant la corrosion des barrières thermiques par des silicates, ont été apportés par Stott et al. [81,82] et par la suite par Krämer et al. [78], dont l'étude a apporté une contribution importante, en termes de compréhension des mécanismes de dégradation thermochimique des BT YSZ par les CMAS.

Krämer dévoile dans son article [78] que l'exposition d'une barrière thermique YSZ (élaborée par EBPVD) aux CMAS, se traduit par une infiltration extrêmement rapide des silicates dans la porosité du revêtement, et s'accompagne d'importantes modifications structurales et microstructurales de la céramique. Il observe que le sommet des colonnes est largement affecté par la présence des CMAS. Cette dégradation se traduit par la présence de particules sphéroïdales englobées dans une matrice vitreuse (voir figure 22).

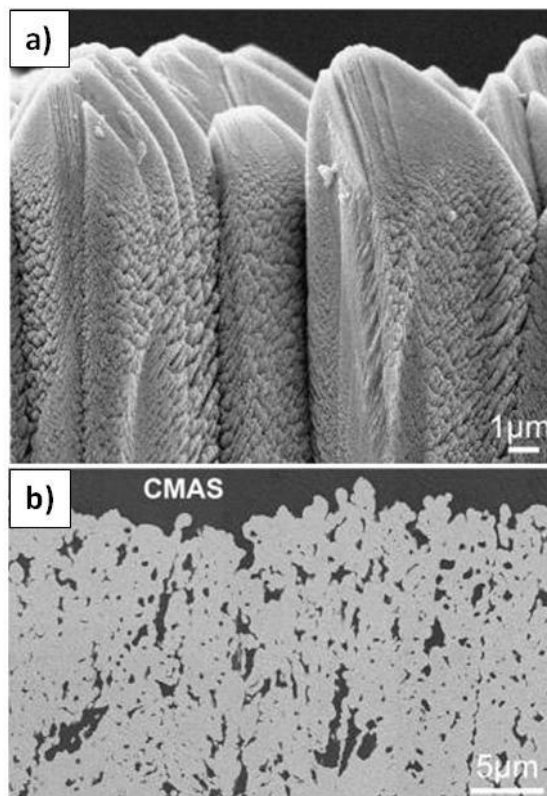


Figure 22 – Micrographies présentant a) le haut des colonnes d'une barrière thermique YSZ_{EBPVD} avant exposition aux CMAS et b) après exposition au CMAS modèle à 1300 °C pendant 4 heures [78]

Le mécanisme d'interaction avancé, et depuis largement admis [85,93–96], est basé sur un phénomène de dissolution-reprécipitation. Dans un premier temps, la couche céramique t' -YSZ, en contact avec les contaminants, est dissoute par les silicates (préférentiellement aux joints de grains), conduisant à une accumulation en élément zirconium et yttrium au sein des CMAS. Par la suite, lorsque la limite de solubilité de ZrO_2 est atteinte dans la phase vitreuse, la zircone reprécipite sous forme de particules « sphéroïdales » appauvries en yttrium dont la structure et la composition dépendent de la chimie locale. Cet appauvrissement a pour effet de déstabiliser la structure cristalline tétragonale métastable initiale conduisant à la formation de particules t -YSZ. Par la suite, celles-ci se transforment lors du refroidissement en phase monoclinique. Comme il a été présenté dans la partie I.2.3 de ce chapitre, cette transformation allotropique s'accompagne d'une variation volumique ($\Delta V/V = \pm 4,5\%$), et génère des contraintes au sein même de la BT jusqu'à provoquer l'apparition de microfissures dans le revêtement céramique au cours des cycles thermiques. Wellman et al. [93] ont montré qu'il existe un niveau minimal (concentration surfacique en CMAS) à partir duquel le revêtement YSZ n'est plus apte à jouer son rôle protecteur. Ils ont estimé qu'à partir de seulement $4,8 \text{ mg/cm}^2$ de CMAS (composition : $48 \text{ SiO}_2 - 35 \text{ CaO} - 10 \text{ MgO} - 7 \text{ Al}_2\text{O}_3$ % mol [78,83]) présents à la surface, la

microstructure colonnaire d'une BT_{EBPVD} sera fortement altérée après 4 heures à 1300 °C. Ce niveau est bien sûr dépendant des conditions opératoires ainsi que de la composition chimique des CMAS.

Le schéma ci-dessous reprend les principaux phénomènes de dégradation rencontrés lors de l'interaction entre les CMAS et une barrière thermique YSZ élaborée par EBPVD.

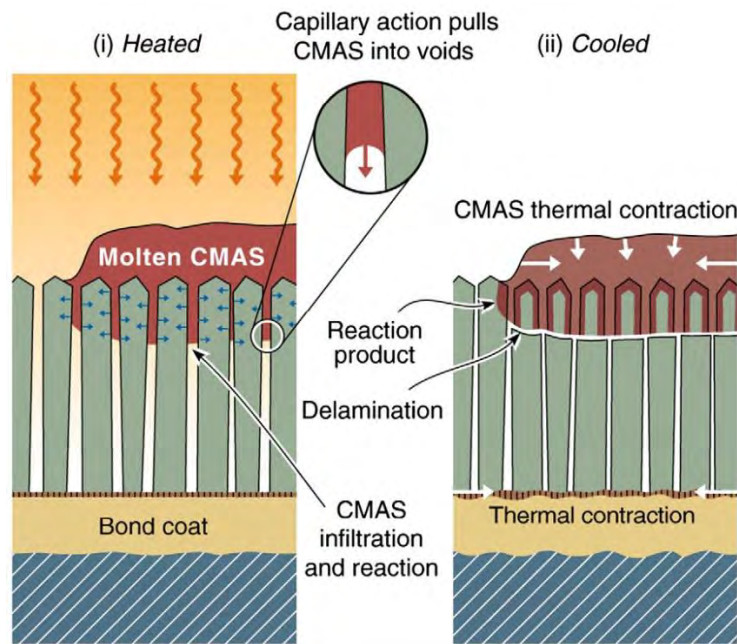


Figure 23 – Schéma représentant les dégradations thermomécaniques et thermochimiques induites par les CMAS lors de l'interaction avec une BT_{EBPVD} : (i) au chauffage les CMAS s'infiltrent dans la porosité du revêtement ; (ii) au refroidissement les contraintes thermiques génèrent une fissuration et par ailleurs, des produits de réactions sont formés après interaction chimique [97]

Les dégradations thermomécaniques et thermochimiques induites par l'interaction avec les CMAS conduisent donc à un endommagement prématuré des barrières thermiques YSZ actuelles (élaborées par EBPVD ou APS). La perte d'efficacité de ces systèmes en termes d'isolation thermique et de résistance mécanique se répercute également sur les composants sous-jacents (couche de liaison et/ou du superalliage) dont l'oxydation et la corrosion à haute température seront accélérées.

Les CMAS affectent donc l'intégralité des « systèmes barrière thermique » et le développement de solutions pour pallier ce type de dégradation constitue un enjeu majeur pour les turbomachines de nouvelle génération fonctionnant à des températures toujours plus élevées.

1.5.3. Moyens de lutte contre ce type d'endommagement

De nombreuses recherches ont été lancées afin de développer des solutions pour lutter contre l'endommagement par les CMAS. Les premières pistes ont été publiées sous forme de brevets par Hasz et al. [98–100]. Trois différents types de revêtements ont été suggérés : non-mouillants, sacrificiels ou imperméables [101]. Leur mode d'action consiste à interagir avec les CMAS afin d'empêcher la dégradation de la barrière thermique.

La première catégorie, rassemble les revêtements permettant d'augmenter l'angle de contact des CMAS fondus avec la BT, limitant ainsi leur aptitude à s'infiltrer par capillarité. Les revêtements les plus performants pour cette application sont formés à base de Pd-Ag (80-20 % mass.), Pd, Pt, AlN, BN, SiC, MoSi₂, SiO₂, ZrSiO₄, SiOC et toutes combinaisons de ces composés [100]. Les revêtements sacrificiels quant à eux, interagissent directement avec les silicates pour former, par réaction chimique ou dissolution des CMAS, des produits de réaction solide et/ou plus visqueux. L'objectif ici est d'empêcher l'infiltration des contaminants au sein de la barrière thermique sous-jacente. Dans ce cas, il est nécessaire d'élaborer un revêtement superficiel dense et non fissuré. Les oxydes Al₂O₃, MgO, CaO, Sc₂O₃, SiO₂ et MgAlO₄ sont de bons candidats pour remplir cette fonction [98]. Enfin, les dépôts imperméables ont pour rôle d'inhiber l'interaction des CMAS avec la BT et prévenir leur infiltration. La couche protectrice doit être non poreuse, sans fissures et composée d'oxydes, ou d'un revêtement métallique tels que Pd-Ag (80-20 % mass.), Pd, Pt, SiC, SiO₂, Ta₂O₅, CaZrO₃, MgAlO₄, SiOC ou l'association de plusieurs de ces composés [99]. Bien que ces systèmes aient démontré des caractéristiques intéressantes, aucun d'entre eux n'est pas suffisamment efficace pour lutter contre les CMAS. De nouvelles solutions ont par la suite été envisagées telles que l'élaboration de systèmes composites, généralement bicouche, constitués d'un dépôt de zirconne yttrée revêtue d'une couche de zirconne dopée avec des oxydes de la famille des lanthanides [102].

A l'heure actuelle, deux voies ont particulièrement retenu l'attention de la communauté scientifique à savoir, l'élaboration de revêtements à base de zirconate de gadolinium Gd₂Zr₂O₇ [1] ou l'incorporation sous forme de solution solide d'alumine et d'oxyde de titane dans la zirconne yttrée [2]. La figure 24 représente schématiquement la différence entre l'interaction de cendres volcaniques avec une barrière thermique YSZ d'une part et avec les composés Gd₂Zr₂O₇ et YSZ+Al+Ti d'autre part. Contrairement à une barrière

thermique YSZ pour laquelle nous avons vu que l'interaction avec les CMAS entraînait la dissolution et la précipitation de zircon sous forme monoclinique appauvrie en yttrium et l'infiltration rapide et totale de l'intégralité de la BT (figure 24, a), ces deux systèmes ($Gd_2Zr_2O_7$ et YSZ+Al+Ti) interagissent avec les CMAS afin de provoquer la cristallisation de composés qui empêchent l'infiltration des silicates au sein de la BT (figure 24, b).

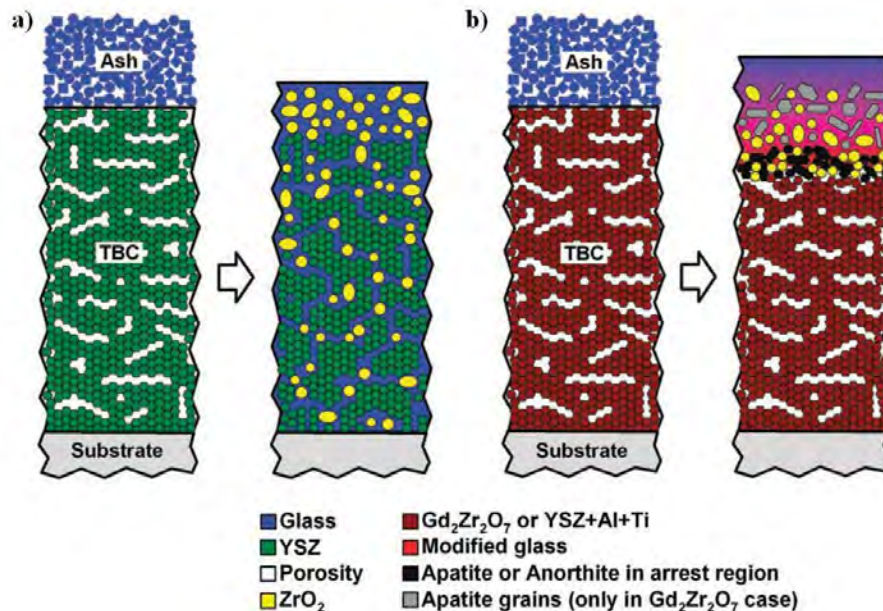


Figure 24 – Représentation schématique de l'interaction entre les cendres volcaniques et des dépôts APS a) YSZ et b) $Gd_2Zr_2O_7$ ou YSZ+Al+Ti [103]

Les mécanismes d'interaction de ces systèmes sont présentés plus en détails dans le chapitre III (§ II.1) de ce manuscrit.

Le principe d'interaction du système YSZ+Al+Ti a été repris en partie par Mohan et al. [104] dans le sens où il envisage le dépôt par électrophorèse d'une couche dense d'alumine à la surface d'une barrière thermique APS de 300 μm d'épaisseur. Cette couche superficielle interagit avec les CMAS pour entraîner leur cristallisation et bloquer le front d'infiltration. D'autres matériaux ont également présenté des propriétés intéressantes pour répondre à cette problématique [105,106].

II. Procédés de mise en œuvre

Comme nous avons pu le voir dans la partie précédente, deux techniques de dépôt sont actuellement utilisées dans l'industrie afin de protéger les parties chaudes des turboréacteurs, à savoir l'EBPVD et l'APS. Ces dernières permettent d'élaborer des barrières thermiques à microstructures orientées, possédant des caractéristiques propres à la

technique employée. Nous avons vu que la porosité colonnaire des revêtements EBPVD leur confère une bonne capacité à accommoder les contraintes mécaniques tandis que dans le cas des dépôts obtenus par projection plasma, la microstructure lamellaire favorise l'isolation thermique. Les propriétés des barrières thermiques sont donc fortement dépendantes de la technique utilisée et de nouvelles méthodes particulièrement attractives sont en cours de développement. Depuis près d'une dizaine d'années maintenant, l'Institut Carnot CIRIMAT développe un procédé alternatif d'élaboration des barrières thermiques [3–5], permettant d'obtenir des microstructures non orientées : la voie sol-gel. Le principe de cette technique est détaillé ci-dessous.

II.1. Le procédé sol-gel

La voie sol-gel est une technique de synthèse dite de « chimie douce » car elle permet l'obtention de matériaux, tels que des oxydes, de haute pureté et à des températures relativement basses (parfois même à la température ambiante). L'intérêt majeur de ce procédé réside dans le fait que la synthèse a lieu en milieu liquide offrant ainsi la possibilité de maîtriser l'homogénéité, la stœchiométrie, la structure cristalline ainsi que la taille des composés synthétisés. De plus, le faible coût d'investissement et les différentes techniques de dépôt (trempage-retrait, pulvérisation, électrophorèse...) qui peuvent être associées à ce procédé chimique, offrent de nombreuses possibilités quant à l'élaboration de revêtements à microstructures non orientées, à porosité équiaxe et déposés sur pièces complexes.

II.1.1. Principe et définitions

La voie sol-gel est une méthode de synthèse qui repose sur la transformation d'une phase liquide (**sol**), en une phase solide (**gel**) par l'intermédiaire d'une succession de réactions chimiques (hydrolyse et condensation).

Le **sol** peut être défini comme une suspension colloïdale de particules solides (1 à 100 nm) dispersées dans un liquide [107]. Leur stabilité est régie par différents facteurs tels que les interactions électrostatiques, chimiques (liaisons H, complexation du soluté par le solvant...) et physiques (liaisons de Van der Waals...). La solution de départ contient différents précurseurs constitués d'un élément métallique ou métalloïde entouré de ligands [108]. Ils se répartissent en différentes catégories selon leurs natures :

- Les sels inorganiques, qui fournissent des cations dispersés en présence d'eau.
- Les métallo-organiques, dans lesquels le métal est lié par liaison covalente à un atome d'oxygène, lui-même lié à un atome de carbone (M-O-C).
- Les organométalliques, qui présentent au moins une liaison covalente directe entre l'atome métallique et un atome de carbone (M-C).

La mise en œuvre des barrières thermiques YSZ par voie sol-gel a été établie lors de travaux antérieurs (voir thèses de C. Viazzi [3], J. Fenech [4] et L. Pin [5]), par l'utilisation de précurseurs métallo-organiques : les alcoxydes. Bien que plus onéreux que les précurseurs inorganiques, les alcoxydes métalliques sont les plus utilisés [109]. Les nombreux avantages qu'ils proposent (diversité d'éléments accessibles, solubilité élevée, haute pureté, stabilité thermodynamique...) permettent un contrôle aisé de la granulométrie et des propriétés finales du matériau. Dans le cadre de notre étude, le propoxyde de zirconium (70 % mass. dans le 1-propanol) a été utilisé.

Par la suite, des réactions chimiques d'hydrolyse et de condensation se produisent dans le sol, jusqu'à la formation d'un réseau tridimensionnel à viscosité infinie : le **gel**. Ce solide poreux est en équilibre avec la phase liquide (solvant) emprisonnée dans ses pores. Si ce réseau est constitué de particules colloïdales, on parlera de « gel colloïdal ». En revanche, s'il est constitué de macromolécules ramifiées, le gel est dit « polymérique ». Au terme de la gélification, le solvant est par la suite éliminé par une étape de séchage afin d'obtenir une poudre du matériau synthétisé.

II.1.2. Les différentes étapes du procédé sol-gel

a) Formulation du sol et transition sol-gel

La synthèse du sol se fait généralement à température ambiante par mélange des différents précurseurs nécessaires pour former le matériau souhaité. Dans notre cas, la formulation du sol passe par l'utilisation d'un alcoxyde métallique de formule $M(OR)_n$, où M désigne un métal de valence n (dans notre cas $M = Zr$) et OR un groupement alcoxy avec -R une chaîne alkyle ($R = C_nH_{2n+1}$). Celui-ci est mélangé dans une solution majoritairement alcoolique avec les autres précurseurs. Le sol évolue ensuite dans le temps via un mécanisme de polymérisation inorganique basée sur deux types de réactions chimiques consécutives et compétitives : l'hydrolyse et la condensation.

L'hydrolyse

Lorsque de l'eau est ajoutée au sol, l'hydrolyse des précurseurs est initiée. Il s'agit d'une substitution nucléophile entre une molécule d'eau et l'alcoxyde métallique. Cette réaction conduit à la formation d'un hydroxyalcoxyde et d'une molécule d'alcool.

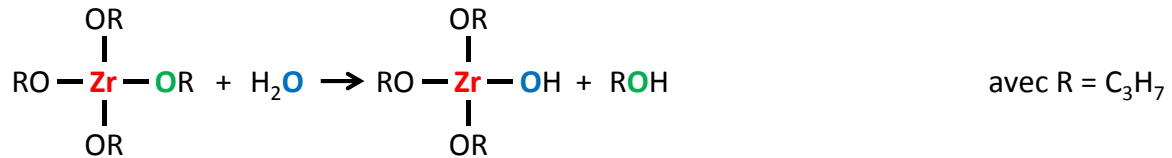


Figure 25 – Réaction correspondant à l'hydrolyse du propoxyde de zirconium

La condensation

Au cours de cette étape, les groupements actifs hydroxylés M-OH générés au cours de l'étape d'hydrolyse réagissent soit entre eux pour former une molécule d'eau (oxolation) ou créer des ponts hydroxo (olation), soit avec un alcoxyde (alcoxolation) avec libération d'une molécule d'alcool.

- L'oxolation :

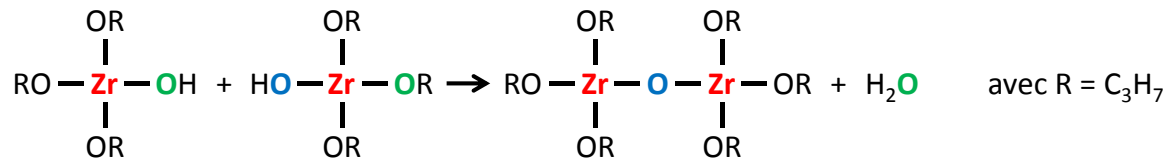


Figure 26 – Réaction correspondant à l'oxolation de l'hydroxyalcoxyde de zirconium

- L'olation :

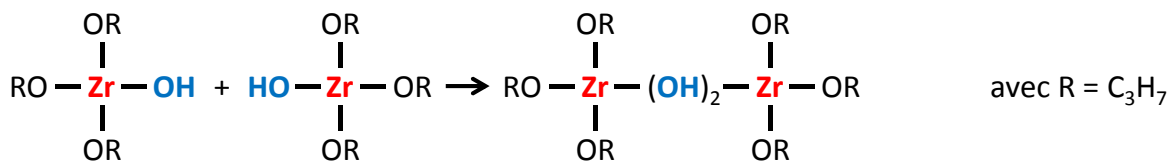


Figure 27 – Réaction correspondant à l'olation de l'hydroxyalcoxyde de zirconium

- L'alcoxolation :

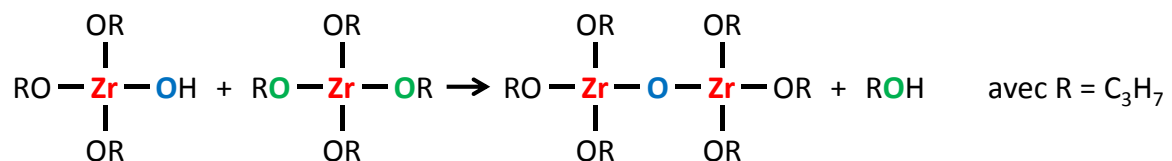


Figure 28 – Réaction correspondant à l'alcoxolation de l'hydroxyalcoxyde de zirconium

Les réactions d'hydrolyse et de condensation mènent à la formation de clusters ou oligomères qui se développent et forment des chaînes M-O-M (où M = Zr). Ce changement d'état s'accompagne d'une brusque augmentation de la viscosité. La transition sol-gel est atteinte lorsque l'un de ces agrégats polymères atteint la dimension du contenant réactionnel entraînant la gélification du milieu. La figure 29 représente schématiquement l'évolution d'un sol de zircone yttrée au cours du temps jusqu'à l'obtention du gel.

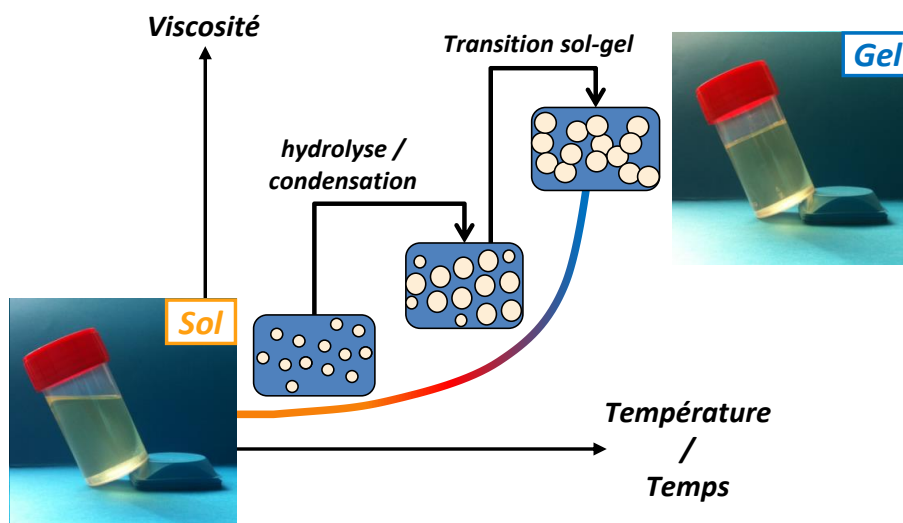


Figure 29 – Représentation schématique de la formation du gel YSZ à partir du sol de même nature

Le procédé sol-gel est une méthode de synthèse qui offre une marge de manœuvre importante en termes de synthèses de matériaux et de procédés de mise en œuvre. En effet, en fonction de l'application souhaitée, plusieurs possibilités s'offrent à l'opérateur. La figure 30 représente deux voies possibles (**A** et **B**) après avoir synthétisé le sol.

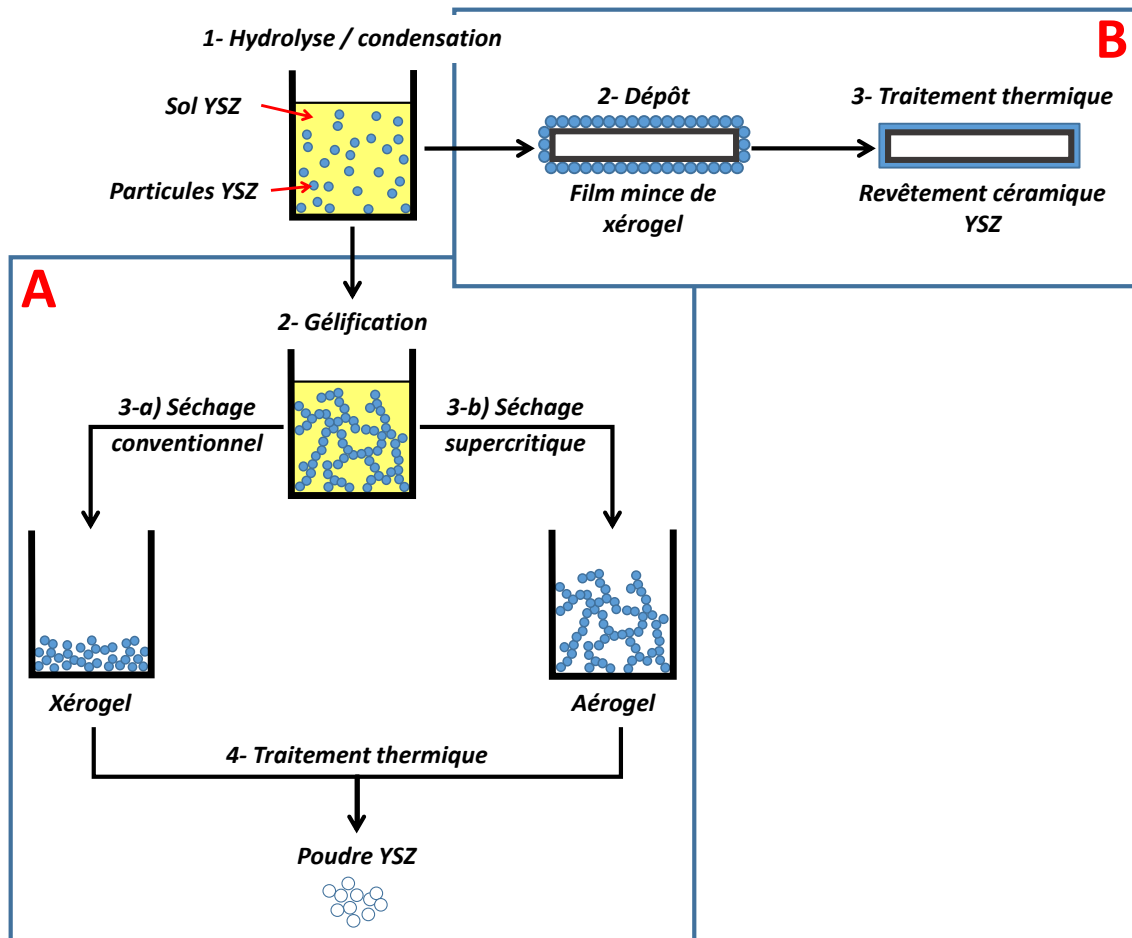


Figure 30 – Représentation schématique des différentes étapes de la voie sol-gel

La première (A) est généralement suivie si l'on souhaite obtenir une poudre du matériau synthétisé. Après gélification du sol, il est possible d'éliminer l'excédent de solvant encore présent dans la structure du gel par séchage. Cette phase consiste à extraire le solvant emprisonné dans les pores en tentant de conserver au mieux la structure et l'intégrité du réseau solide. Différents modes de séchage sont possibles.

Les deux principaux sont les suivants :

- **Le séchage évaporatif** (voir figure 30, 3-a) : ou séchage « naturel ». Il s'agit du moyen le plus conventionnel de séchage d'un gel et s'effectue généralement sous atmosphère contrôlée, par chauffage à pression atmosphérique dans une étuve. Au cours de cette étape, l'évaporation du solvant et l'apparition de fortes tensions capillaires aux interfaces liquide/gaz conduisent à l'effondrement de la structure du gel. Au terme de cette étape le gel sec obtenu est appelé **xérogel**.

- **Le séchage dans les conditions supercritiques du solvant** (voir figure 30, 3-b) : contrairement au précédent, ce mode de séchage permet d'annihiler l'apparition de l'interface liquide/gaz qui se forme lors de l'évaporation du solvant. Le principe consiste à faire subir au liquide interstitiel une variation de température et de pression l'amenant dans le domaine du fluide supercritique [110], et ensuite à contourner le point critique du solvant pour le transformer en vapeur (suivre les points 1, 2 et 3 sur la figure 31). Dans les conditions supercritiques, les états liquide et gazeux ne sont plus discernables et ne forment qu'une seule et même phase évitant de ce fait la formation de tensions capillaires. L'évacuation du solvant se fait dans des conditions contrôlées et permet donc de conserver la structure poreuse du gel. Le matériau obtenu par ce type de séchage est extrêmement poreux : il s'agit d'un **aérogel**.

Le matériau solide récupéré est ensuite traité thermiquement à haute température afin d'éliminer les résidus organiques qui peuvent subsister à l'issue du séchage.

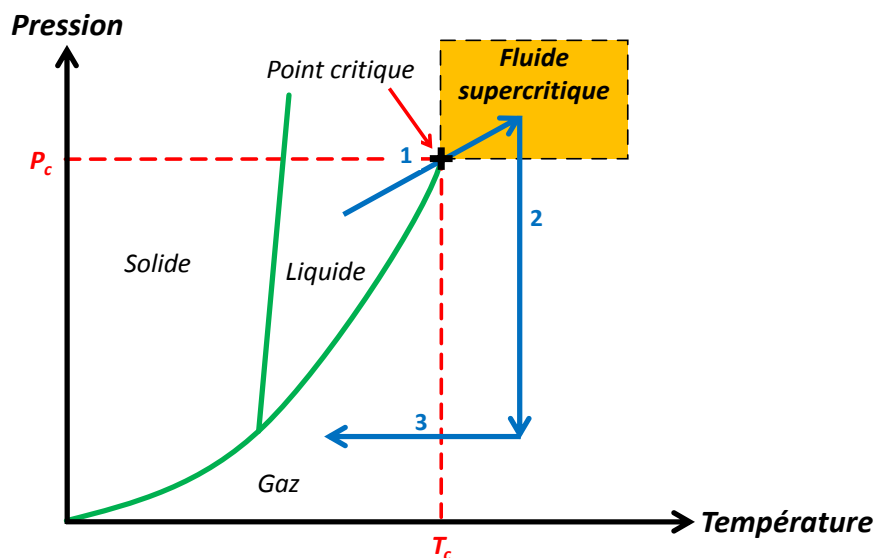


Figure 31 – Diagramme de phase d'un fluide et description des étapes (1 à 3) suivies lors du séchage supercritique d'un gel YSZ

La seconde voie possible (**B**, figure 30) consiste à utiliser le sol et à le déposer sur une surface afin d'obtenir un revêtement. Celle-ci est décrite plus en détail dans la partie suivante.

b) Elaboration de revêtements par voie sol-gel

La polyvalence du procédé sol-gel permet de mettre en œuvre des matériaux denses ou massifs, des poudres (**A**, figure 30), ainsi que des revêtements (**B**, figure 30).

De nombreuses techniques de dépôt sont envisageables pour élaborer, à partir du sol, des revêtements à la surface de pièces de formes diverses. Parmi les méthodes conventionnelles, nous trouvons la pulvérisation (« spray-coating »), la centrifugation (« spin-coating »), ou encore le trempage-retrait (« dip-coating »). Le choix de la méthode utilisée est conditionné par différents paramètres tels que l'épaisseur du revêtement souhaitée, la nature du substrat (géométrie, taille...) ou encore la viscosité du milieu liquide. Ainsi, il est possible d'élaborer des films d'épaisseurs contrôlées comprises entre 1 nm et 20 μm . De nombreuses applications industrielles existent dans les secteurs d'activité liés à l'optique [111–115], l'anticorrosion [116–122] ou encore la tribologie [123–126].

Dans le cadre de ses travaux de thèse, C. Viazzi [3] a démontré la faisabilité d'élaborer par voie sol-gel, des revêtements YSZ pour applications barrières thermiques par dip-coating. C'est donc cette technique que nous avons utilisée dans ces travaux de recherche.

La méthode de dépôt par dip-coating, également appelée trempage-retrait, consiste à immerger un échantillon à revêtir dans le milieu liquide puis à le retirer à vitesse contrôlée afin d'obtenir un film d'épaisseur régulière.

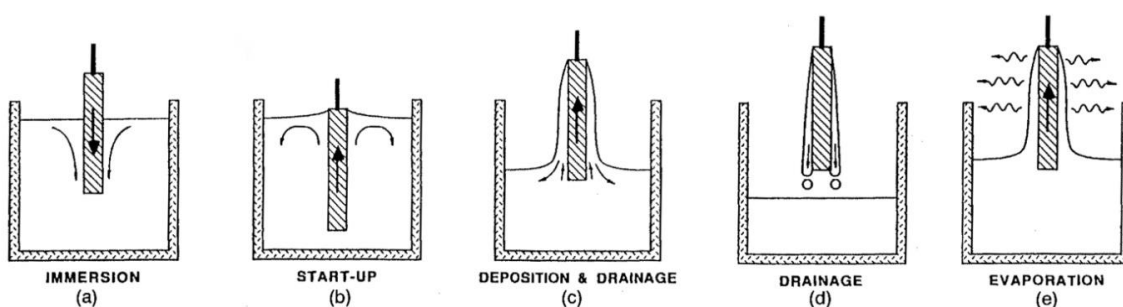


Figure 32 – Schéma des différentes étapes d'un dépôt par trempage-retrait [108]

Lors du retrait de la pièce, le drainage de la solution, l'évaporation du solvant au contact de l'air et les réactions d'hydrolyse-condensation contribuent simultanément à la formation d'un revêtement uniforme. Un schéma représentant ces étapes est représenté sur la figure 33.

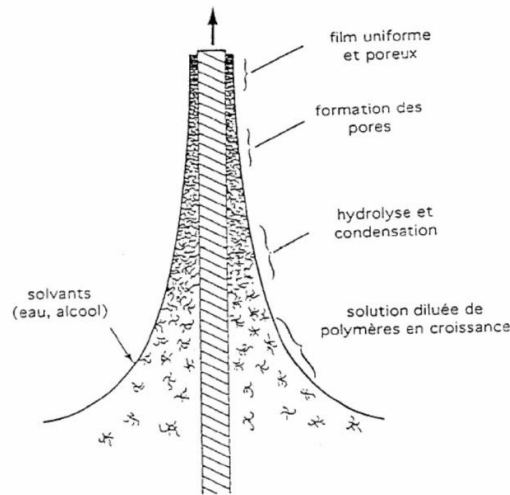


Figure 33 – Schéma représentant la formation de la couche « sol-gel » après dépôt par dip-coating et les phénomènes physico-chimiques qui se produisent simultanément [127]

L'épaisseur (e) du dépôt peut être estimée en fonction de différents paramètres physico-chimiques selon la relation de Landau et Levich [128], dans le cas de sols se comportant comme des fluides newtoniens :

$$e = 0,94 \times \frac{(v)^{2/3}}{\gamma_{LV}^{1/6} \times (\rho g)^{1/2}}$$

- Avec :
- v : la viscosité du milieu ;
 - v : la vitesse de retrait ;
 - γ_{LV} : la tension superficielle liquide/vapeur ;
 - ρ : la masse volumique du milieu ;
 - g : la constante gravitationnelle

On remarque ainsi que l'épaisseur du revêtement est d'autant plus importante que la vitesse de retrait est élevée.

A partir du sol, trois voies de dépôts par trempage-retrait sont possibles, et dépendent des propriétés que l'on souhaite apporter au revêtement final (figure 34).

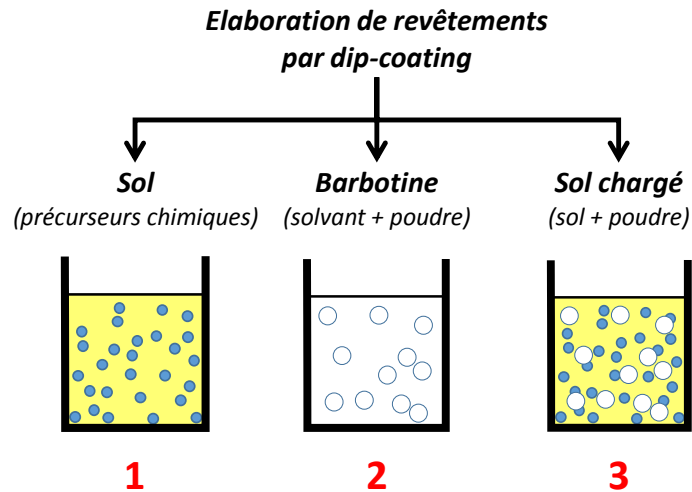


Figure 34 – Schéma des différentes voies de dépôts par trempage-retrait

- 1-** La première est largement utilisée dans les domaines de l'anticorrosion et de la tribologie, pour élaborer des couches minces à la surface de pièces. Le trempage-retrait se fait dans le sol et les épaisseurs atteintes sont de l'ordre de la centaine de nanomètres à quelques micromètres.
- 2-** La seconde consiste à disperser des particules dans un solvant pour obtenir une barbotine ; la poudre pouvant être issue d'une synthèse préalable par voie sol-gel. Après un traitement thermique de frittage, il en découle des dépôts plus épais que précédemment (quelques dizaines à une centaine de microns) suivant la concentration en poudre contenue dans le solvant.
- 3-** Enfin la dernière, qui est une combinaison des deux voies précédentes, consiste à disperser une poudre du matériau à déposer dans un sol, préférentiellement de même nature. Dans ce cas, le sol devient un agent actif lors du traitement thermique du dépôt, puisqu'il établit des ponts de frittage entre les particules et favorise ainsi la cohésion du revêtement final. Comme précédemment, l'épaisseur obtenue dépend de la charge en particules dans le sol et peut atteindre plus de 100 μm .

Que ce soit pour l'utilisation de barbotines (n°2 sur la figure 34) ou de sols chargés (n°3 sur la figure 34), l'équation de Landau et Levich n'est plus valide car les interactions dans le milieu deviennent beaucoup plus complexes, du fait de l'interaction entre les particules et le milieu.

c) La voie sol-gel appliquée aux dépôts de zircone yttrée pour des applications barrière thermique

Le protocole de mise en œuvre de revêtement YSZ pour l'application barrière thermique, a été défini dans un premier temps par C. Viazzi [3]. Au cours de ses travaux, elle a démontré la possibilité de synthétiser par voie sol-gel de la zircone partiellement stabilisée à l'yttrine avec des structures contrôlées. Elle montre que la phase métastable t' -YSZ peut être obtenue sur une large gamme de teneur en dopant [129]. La présence de cette phase à des températures relativement basses (700 °C) s'explique par l'homogénéité des précurseurs dans le sol initial et la faible taille des grains du xérogel. Dans ses travaux elle démontre également la faisabilité d'élaborer des revêtements YSZ épais par trempage-retrait.

J. Fenech [4] a par la suite poursuivi l'optimisation du procédé et a étudié l'influence du mode de séchage et du traitement thermique de consolidation des revêtements. Elle met en évidence que le séchage dans les conditions supercritiques du solvant permet d'obtenir un aérogel et une diminution de la taille des particules synthétisées. La stabilisation du sol chargé est ainsi facilitée et l'homogénéité des revêtements améliorée. Elle montre en parallèle la possibilité d'élaborer des revêtements épais, multicouches et fonctionnalisés par des terres rares dans le but d'apporter une ou plusieurs propriétés supplémentaires à la BT comme par exemple l'amélioration de l'isolation thermique [6].

L. Pin [5] a, quant à elle, développé des barrières thermiques issues de la voie sol-gel (BT_{SG}) présentant d'excellentes propriétés en termes de tenue en oxydation cyclique. Pour cela, elle fait évoluer la procédure de mise en œuvre des BT_{SG} par la mise en place d'une préoxydation de la couche de liaison avant dépôt. Elle montre l'intérêt d'effectuer une préfissuration contrôlée suivie d'un renforcement par colmatage de la couche YSZ par spray, puis de réaliser un frittage dans des conditions optimales. Ces optimisations ont conduit à l'élaboration de BT_{SG} dont la tenue en oxydation cyclique est semblable à celle des barrières thermiques EBPVD [8]. Au cours de ses travaux elle a également fonctionnalisé les BT_{SG} par l'ajout de traceurs thermiques (samarium et erbium) dans le but de déterminer la température par phosphorescence [7] au sein de la barrière thermique.

Au terme de ces précédents travaux, le protocole de synthèse pour l'élaboration de revêtements YSZ par voie sol-gel a été optimisé. Cependant, l'entrée en vigueur de nouvelles réglementations environnementales et l'arrêt de la fabrication du dispersant utilisé pour

stabiliser les suspensions, nous ont contraints à modifier la formulation des sols chargés. L'étude du remplacement de ce composé est présentée en annexe.

II.2. L'électrophorèse

Les premières observations du processus électrophorétique ont été faites au début du XIX^{ème} siècle par le scientifique russe F. F. Ruess qui se rendit compte que l'application d'un champ électrique entraînait le déplacement de particules d'argiles dispersées dans l'eau. Cependant, il fallut attendre 1933 pour que les premières applications voient le jour. C'est ainsi que E. Harsanyi [130] proposa au travers d'un brevet, d'utiliser cette technique pour le dépôt de particules de thorine et de tungstène sur une cathode de platine. Depuis, ce procédé suscite un intérêt grandissant du fait des nombreux avantages qu'il offre (flexibilité, rapidité, simplicité, faible coût d'investissement...) et de la diversité des applications visées. De nombreux matériaux peuvent être ainsi déposés tels que les polymères, les métaux ou encore les céramiques. C'est fort de ce constat que nous avons envisagé d'adapter le procédé d'électrophorèse à l'élaboration de revêtements de zircone yttrée en vue de la réparation de barrières thermiques EBPVD endommagées.

II.2.1. Les dépôts électrophorétiques

a) Principe

La technique de dépôt par électrophorèse (« Electrophoretic Deposition » abrégée EPD par la suite), est basée sur la migration d'espèces chargées (ions, particules, ADN...) au sein d'un gel ou d'une suspension stable (aqueuse ou organique) lors de l'application d'un champ électrique entre deux électrodes immergées dans le milieu. Les dépôts électrophorétiques se décomposent en deux étapes. La première est la migration des particules au sein de la suspension. Celles-ci développent une charge de surface lorsqu'elles sont dispersées dans un milieu liquide qui leur permet de migrer vers l'électrode de charge opposée sous l'action du champ électrique. La seconde étape est le dépôt des particules à la surface du substrat pour former le revêtement [131,132]. Deux types de dépôts électrophorétiques sont possibles suivant l'électrode où il se produit. Si les particules sont chargées positivement, l'application du champ électrique conduira à la formation du dépôt sur la cathode et on parlera alors de dépôt électrophorétique cathodique. En revanche, si les particules présentent une charge négative, elles se déposeront à l'anode. Dans ce cas, il

s'agira d'un dépôt électrophorétique anodique. En règle générale, la première méthode sera privilégiée afin d'éviter tout phénomène d'oxydation du substrat.

La figure 35 illustre une cellule utilisée pour les dépôts électrophorétiques lorsque la pièce à revêtir est placée à la cathode.

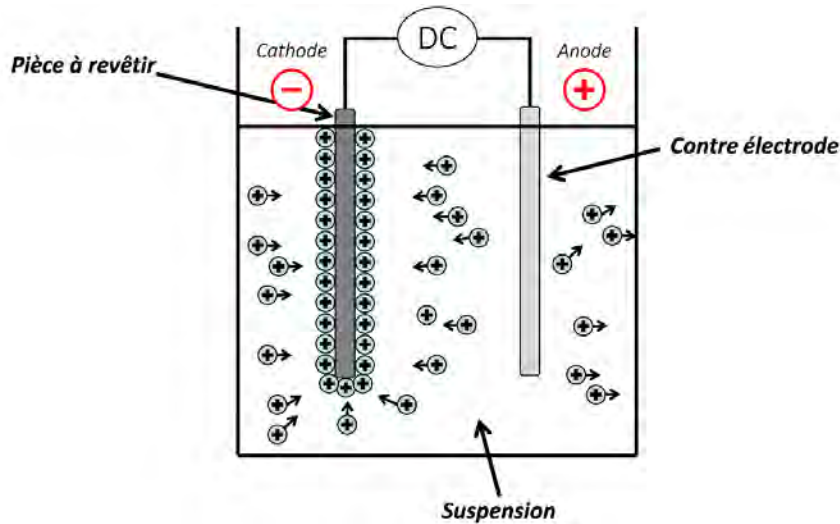


Figure 35 – Représentation schématique d'une cellule de travail utilisée pour un dépôt électrophorétique cathodique

Les solvants les plus utilisés en électrophorèse sont les solvants organiques car ils présentent une bonne stabilité chimique, une faible conductivité et permettent d'utiliser des tensions très élevées sans se décomposer, contrairement aux solutions aqueuses. Le principal inconvénient de ces dernières est lié aux réactions électrochimiques qui se produisent au niveau des électrodes [133]. En effet, l'électrolyse de l'eau apparaît à de très faibles tensions ($\sim 1,23$ V) et les dégagements gazeux (formation de bulles d' O_2 et d' H_2) associés à ce phénomène affectent grandement l'homogénéité et la qualité des dépôts. Des solutions peuvent cependant être mises en place pour réaliser des dépôts en milieu aqueux comme, par exemple, l'utilisation d'un courant pulsé [134,135] (voir figure 36). Néanmoins, les solvants organiques sont généralement préférés à l'eau pour former les suspensions.

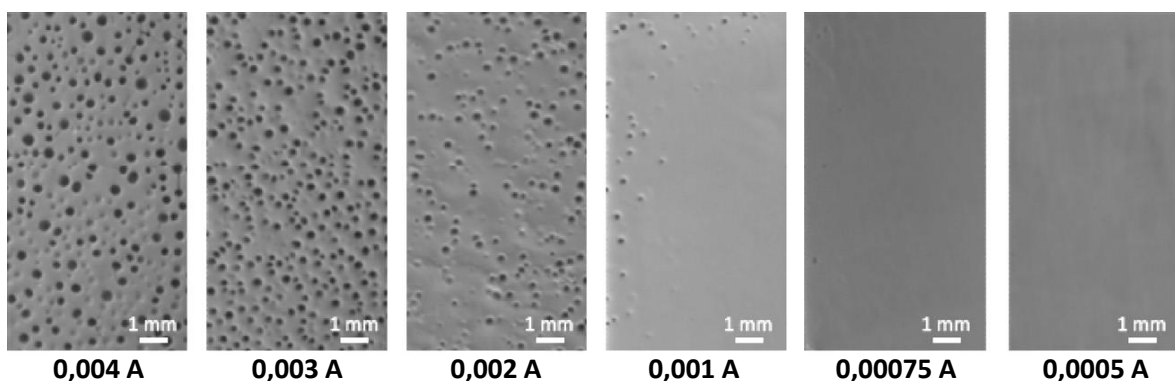


Figure 36 – Influence du courant pulsé lors de dépôts électrophorétiques en milieu aqueux [135]

b) Mécanismes de dépôt

Plusieurs mécanismes de dépôt ont été proposés [136–138] mais celui qui est désormais largement admis a été avancé par Sarkar et Nicholson [139] et complété par De et Nicholson [140] dans les années 1990. Ils suggèrent que l'application du champ électrique déforme la double couche électrique des particules lors de leur mise en mouvement, qui s'affine à l'avant et s'élargit à l'arrière (voir figure 37). Cette déformation réduit leurs distances minimales d'approche de telle sorte que les particules sont désormais suffisamment proches pour que les forces attractives de London Van der Waals prennent le dessus sur les forces répulsives, et facilitent ainsi la coagulation des particules à la surface de l'électrode.

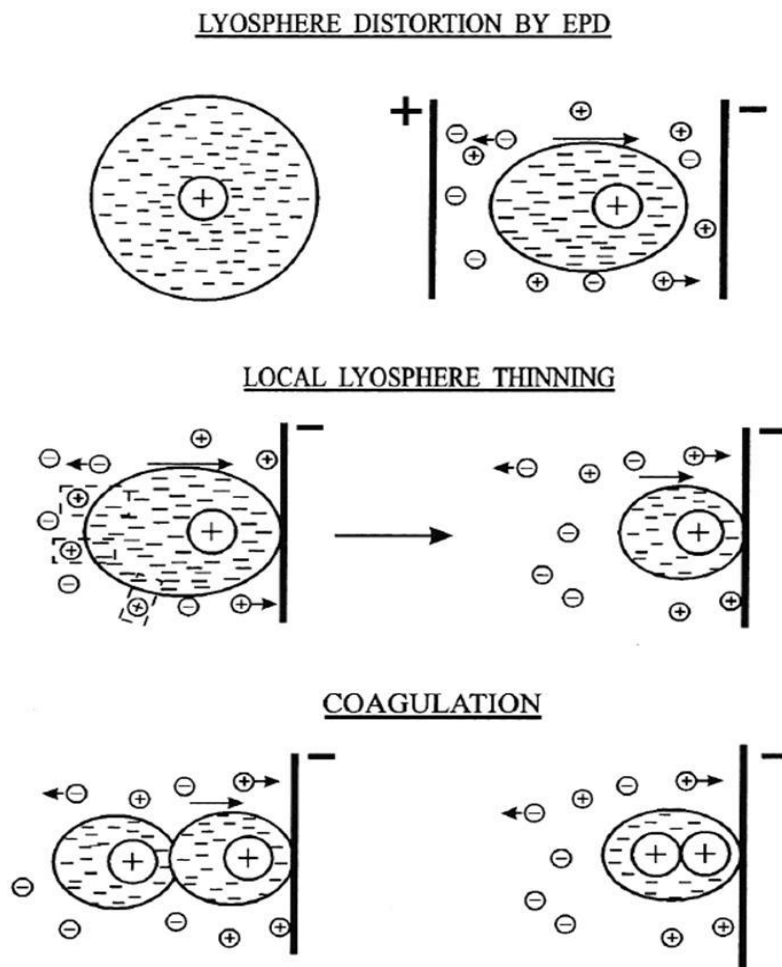


Figure 37 – Représentation schématique du mécanisme de coagulation des particules par la distorsion de la double couche électrique avancé par Sarkar et al. [139]

c) Cinétique des dépôts électrophorétiques

En 1940, Hamaker [141] met en évidence qu'il existe une dépendance linéaire entre la masse déposée et la quantité de charge dans le circuit électrique.

Il suggère alors que la masse déposée est proportionnelle à la surface du dépôt, au champ électrique appliqué, à la concentration de la suspension et au temps de dépôt, selon la relation :

$$m = \mu . A . E . C . t$$

Avec :

- m : masse déposée (g) ;
- μ : mobilité électrophorétique ($\text{cm}^2/(\text{V.s})$) ;
- A : surface du dépôt (cm^2) ;
- E : champ électrique appliqué (V/cm) ;
- C : concentration en particules de la suspension (g/cm^3)
- t : temps de dépôt (s)

Les dépôts électrophorétiques peuvent être réalisés soit à courant constant soit à tension constante avec une concentration en particules pouvant elle aussi être constante, ou non. Sarkar et al. [142] ont évalué, dans leur étude, l'évolution de la quantité de matière déposée en fonction du temps en jouant sur les paramètres « courant », « tension » et « concentration de la suspension ». Ils ont ainsi pu mettre en évidence quatre conditions de dépôt différentes (figure 38) :

- Courbe A : courant et concentration en particules constants
- Courbe B : courant constant mais diminution de la concentration en particules
- Courbe C : tension et concentration en particules constantes
- Courbe D : tension constante mais diminution de la concentration en particules

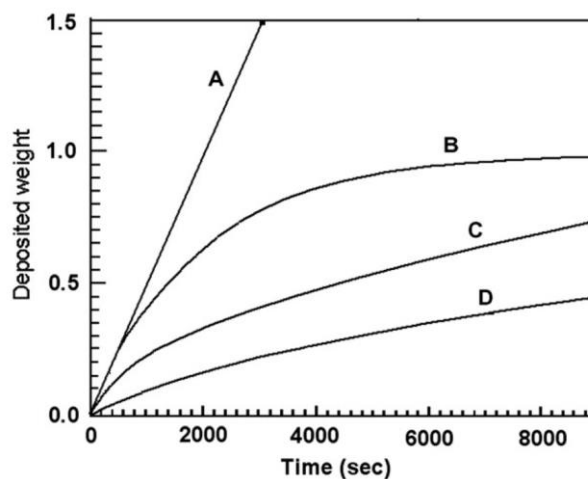


Figure 38 – Représentation des différentes cinétiques du procédé électrophorétique [142]

On remarque par exemple que dans les conditions associées à la courbe D (tension constante et diminution de la concentration en particules dans la suspension), que la vitesse de dépôt décroît en fonction du temps. Cette évolution peut être attribuée à l'apparition d'une résistance liée à la formation du dépôt céramique isolant à la surface de l'électrode (justifié par l'allure de la courbe C), à laquelle vient s'ajouter la consommation progressive des particules. La tension appliquée étant constante, ce phénomène entraîne une diminution de l'intensité de courant et conduit progressivement à l'arrêt du phénomène de dépôt. Une autorégulation du processus de dépôt électrophorétique se produit et permet ainsi de former des revêtements homogènes en épaisseur.

II.2.2. Facteurs influençant les dépôts électrophorétiques

Au premier abord, la technique de dépôt par électrophorèse peut paraître simple à mettre en œuvre pour élaborer des revêtements céramiques. Néanmoins, de nombreux facteurs influencent fortement la qualité et les propriétés finales des dépôts. Il est en effet nécessaire de maîtriser certains paramètres que l'on peut classer en deux catégories : ceux liés aux caractéristiques de la suspension et ceux rattachés au procédé de dépôt lui-même. Quelques-uns sont présentés ci-après.

a) Paramètres liés à la suspension

- Viscosité :

La mobilité électrophorétique des particules est directement reliée à ce paramètre. Il est généralement préférable d'élaborer des suspensions possédant une faible viscosité afin de limiter les forces de frottements qui s'opposent au déplacement et favoriser ainsi la mobilité des particules.

- Potentiel zêta :

Ce paramètre influe sur le sens et la vitesse de migration des particules au sein de la suspension. Plus la valeur du potentiel zêta est élevée (en valeur absolue), plus la répulsion entre les particules est grande et donc améliore la stabilité de la suspension. On estime qu'une suspension est stable à partir de ± 30 mV.

- Conductivité de la suspension :

Ferrari et Moreno [143,144] ont mis en évidence qu'il est indispensable de contrôler la conductivité de la suspension. En effet, ils ont démontré que pour élaborer des

revêtements par électrophorèse, ce paramètre doit se situer dans une certaine gamme dépendante des conditions opératoires (température, concentration en particules, densité de courant...). Ils ont montré que si la conductivité est trop élevée, les particules ont tendance à se déplacer plus lentement au sein de la suspension. Dans le cas contraire (suspension trop résistive), une accumulation de charge se produit au niveau des particules et la stabilité de la suspension n'est alors plus assurée.

- Stabilité de la suspension :

La stabilité des suspensions influe fortement sur la qualité des dépôts formés par EPD. Plus la dispersion est stable dans le temps, plus les revêtements seront homogènes. Une dispersion convenable permet aux particules de se déposer individuellement, sans agglomérats et leur réarrangement au sein de la couche formée permet de réaliser des couches céramiques denses (figure 39).

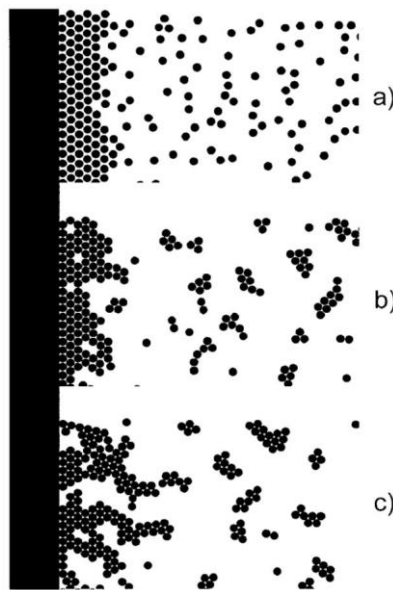


Figure 39 – Distribution des particules dans les dépôts suivant leur état de dispersion : a) état stable ; b) état flocculé et c) état agrégé [145]

b) Paramètres liés au procédé électrophorétique

- Tension appliquée :

Comme évoqué précédemment dans le cas de suspensions aqueuses, la tension appliquée doit rester dans la gamme de non dégradation du solvant pour éviter sa décomposition et l'altération de la qualité des dépôts. Dans leur étude, Negishi et al. [146] ont montré que la quantité de matière déposée est d'autant plus importante que la tension est élevée (figure 40).

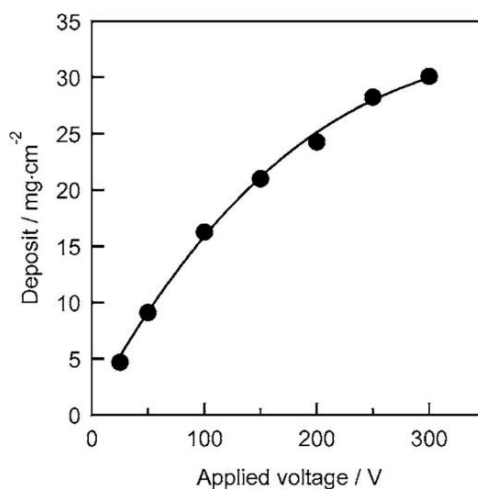


Figure 40 – Relation entre la quantité de matière déposée pendant 10 minutes et la tension appliquée [146]

Cependant, une autre observation cruciale a été mise en évidence lors de cette étude. En effet, la densité de courant au sein d'une solution de *n*-propanol (sans poudre) est proportionnelle à la tension appliquée mais a tendance à devenir instable lorsque cette dernière devient trop grande (figure 41). Les turbulences générées dans la suspension sont alors susceptibles de perturber le dépôt des particules et conduisent à des dépôts non uniformes.

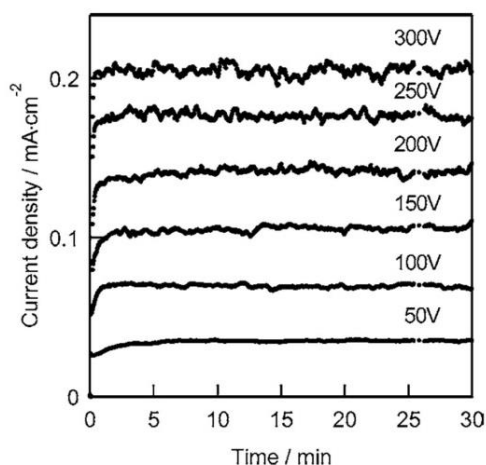


Figure 41 – Relation entre la tension appliquée et la densité de courant dans le *n*-propanol [146]

Par ailleurs, les particules soumises à des tensions trop élevées acquièrent une cinétique trop importante pour permettre leur arrangement en couche compacte.

- Temps de dépôt :

Comme précédemment énoncé dans la partie II.2.1.c), lors de l'application d'un champ électrique constant, la quantité de matière déposée décroît au cours du temps [147]. Ce phénomène est lié à la formation d'une couche céramique isolante à la surface de la pièce.

II.2.3. L'électrophorèse appliquée aux dépôts de zircone yttrée

Un des grands avantages de ce procédé est que toute particule permettant l'élaboration d'une suspension stable et développant une charge de surface, peut être utilisée pour réaliser des dépôts électrophorétiques. La grande flexibilité de l'EPD permet de déposer toutes sortes de matériaux tels que des polymères, des métaux ou encore des céramiques. Ces caractéristiques remarquables font que l'électrophorèse est utilisée dans une grande variété de domaines tels que les biomatériaux [148], l'automobile [149,150], les piles à combustible [151] ou encore les supraconducteurs [152]. En ce qui concerne les dépôts électrophorétiques de zircone yttrée, ces derniers sont principalement utilisés dans les applications de piles à combustible et l'élaboration de barrières thermiques.

a) Les piles à combustible SOFC (Solid Oxide Fuel Cell)

De nombreuses études [146,147,151,153–156] font état de l'utilisation de l'électrophorèse pour élaborer des électrolytes solides à base de zircone yttrée. Ce matériau est habituellement utilisé pour cette application du fait de sa stabilité chimique et thermique, ses propriétés mécaniques, son excellente conductivité ionique et sa faible conductivité électronique. Les nombreux avantages qu'offre l'EPD ont conduit au développement de ce procédé de dépôt dans le domaine des SOFC, afin d'élaborer des électrolytes solides YSZ (minces, denses et imperméables aux gaz) à moindre coût.

b) Elaboration de revêtements céramiques pour application barrière thermique

A notre connaissance, peu d'études ont été reportées dans la littérature concernant l'utilisation de l'électrophorèse pour l'élaboration de barrières thermiques.

En 2006, Van der Biest et al. [157] présentent une étude concernant l'élaboration de barrières thermiques YSZ par EPD. Pour cela, une suspension est élaborée à partir de particules de zircone partiellement stabilisée à l'yttrine (3 % mol.), dispersées dans un solvant constitué de 85 % vol. de méthyléthylcétone, 15 % vol. de *n*-butylamine et de 0,2 % en masse de nitrocellulose. Dans ces conditions, les particules YSZ présentent un potentiel zêta négatif ce qui impose un dépôt électrophorétique en polarisation anodique. Les dépôts sont réalisés sur acier bas carbone puis, après séchage à l'air, les couches céramiques sont consolidées par frittage micro-ondes. A l'issue de cette étude, ils démontrent qu'il est possible d'élaborer des revêtements YSZ poreux d'une épaisseur d'environ 300 μm .

Néanmoins, pour y parvenir, plusieurs étapes de dépôt/frittage sont nécessaires (11 au total), rendant ce procédé lourd à mettre en place et d'un faible intérêt en termes de rendement et de coût.

Maleki-Ghaleh et al. [158] ont, quant à eux, étudié l'influence du solvant utilisé (éthanol, acétone et acétylacétone) pour la préparation des suspensions sur la qualité des dépôts. Ils ont ainsi mis en évidence qu'il est possible d'élaborer des revêtements YSZ uniformes, lisses et sans fissure, d'une épaisseur de 120 μm à partir de suspensions contenant de l'acétylacétone et du diiode (I_2).

Plus récemment, Bai et al. [49] ont également évalué la potentialité de l'électrophorèse pour l'élaboration de barrières thermiques YSZ. L'originalité de cet article vient du fait, que les auteurs ont étudié l'influence de plusieurs paramètres, à savoir :

- La taille des particules YSZ sur la microstructure des dépôts,
- L'ajout de dopant (1 à 2 % molaire de Fe_2O_3) pour faciliter le frittage
- La mise en place d'un gradient de tension afin de contrecarrer la diminution de conductivité électrique de la pièce due à la formation du revêtement isolant à sa surface.

Les suspensions utilisées sont constituées de particules 8YSZ et d'oxyde de fer, dispersées dans un mélange éthanol/acétylacétone dont le ratio volumique est de 1:1, auquel sont ajoutées quelques gouttes d'acide nitrique (solution aqueuse à 0,1 mol/L). Les dépôts sont ensuite réalisés sur des alliages fer-chrome, pour des tensions de 50 V et 100 V pendant 3 à 15 minutes. Au terme de cette étude, les auteurs ont montré que la mise en place d'un gradient de tension au cours du temps, permet de maintenir la cinétique de dépôt des particules constante. Cette condition semble conduire à la formation d'une couche céramique uniforme et dense, contrairement à l'application d'une tension constante (figure 42).

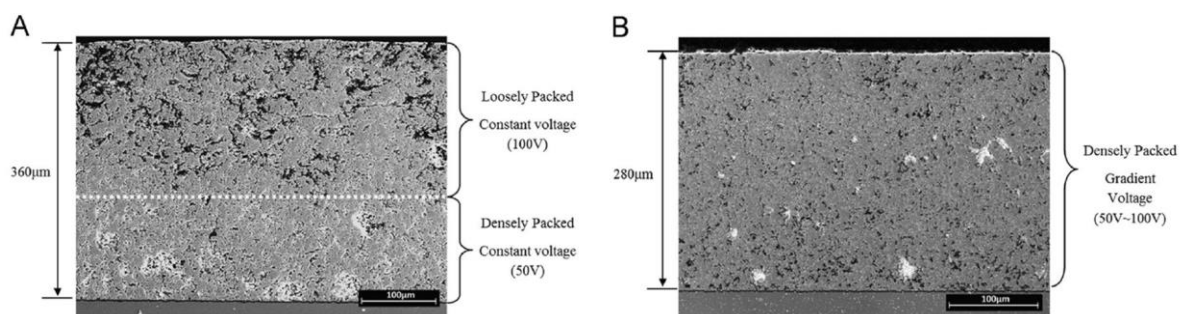


Figure 42 – Comparaison entre les dépôts électrophorétiques réalisés sous (A) tension constante : 50 V pendant 5 minutes puis 100 V pendant 5 minutes ; (B) gradient de tension : de 50 V à 100 V pendant 10 minutes [49]

III. Vers mes travaux de thèse

III.1. Elaboration de systèmes « anti-CMAS » par voie sol-gel

Le premier volet de mes travaux de recherche s'inscrit dans la continuité des travaux de thèse initiés par Céline Viazzi [3], Justine Fenech [4] puis par Lisa Pin* [5] au sein de l'Institut Carnot CIRIMAT (*et de l'ICA d'Albi). Au cours de ces différentes études, la potentialité d'utiliser le procédé sol-gel pour des applications « barrière thermique » a été démontrée. L'optimisation des conditions de synthèse et de dépôt de la zircone yttrée synthétisée par voie sol-gel, ont permis d'élaborer par trempage-retrait ou par pulvérisation, des revêtements épais, à microstructures non-orientées et présentant des tenues en oxydation cyclique remarquables. Par ailleurs, la synthèse en milieu liquide assure le contrôle aisé de la composition chimique et de la stœchiométrie du matériau souhaité. Ainsi, la formulation du sol permet d'élaborer une multitude de matériaux suivant les propriétés d'usages attendues.

Le premier axe de recherche, consiste à mettre à profit le savoir-faire acquis au cours de ces dernières années sur la thématique des BT_{SG}, afin d'élaborer des systèmes « anti-CMAS ». Ceci passera par la fonctionnalisation de la surface de barrières thermiques YSZ élaborées par EBPVD, l'objectif étant d'améliorer leur résistance vis-à-vis de l'endommagement par les CMAS en exploitant les caractéristiques et les propriétés des matériaux issus de la voie sol-gel (haute réactivité, nanostructuration...). Dans un premier temps, la compréhension des mécanismes d'interaction entre un CMAS « modèle » et la zircone yttrée sera étudiée afin de déterminer les pistes à suivre pour réaliser un système « anti-CMAS » efficace. Les systèmes actuellement envisagés dans la littérature seront également abordés.

III.2. Réparation par électrophorèse de barrières thermiques EBPVD endommagées

Les « systèmes barrière thermique » sont des composants à haute valeur ajoutée sans lesquels les turbomachines ne pourraient pas atteindre les performances actuelles. Il est donc indispensable que ces pièces assurent leur fonction aussi longtemps que possible. Cependant, il est difficile d'estimer avec certitude leur durabilité du fait des nombreux facteurs d'endommagement qui entrent en jeu en service (érosion, corrosion/oxydation, écaillage, F.O.D...). L'inspection de ces systèmes est généralement réalisée lors de la maintenance des turbomachines afin de vérifier si ces composants présentent une intégrité suffisante pour assurer leurs fonctions. Les dégradations peuvent être générées en service mais également lors des étapes d'élaboration généralement dues à des dysfonctionnements des machines de dépôt ou d'une mauvaise manipulation des pièces. Si des défauts trop importants sont détectés, des opérations de restauration peuvent alors être mises en place avant d'envisager le remplacement par une pièce neuve.

En règle générale, la restauration d'une pièce revêtue d'une barrière thermique EBPVD dégradée, passe par l'élimination de l'intégralité de la couche céramique de la surface de la pièce, même si le défaut est localisé sur une zone restreinte. La suppression de la BT peut être réalisée par de nombreux procédés mécaniques et/ou chimiques, mettant en jeu de nombreuses étapes onéreuses [159–161]. L'enjeu économique majeur se situe dans le développement d'un procédé permettant de limiter les coûts liés à la restauration de barrières thermiques endommagées.

L'objectif de cette étude est donc de mettre en place une méthode de réparation locale sans avoir à supprimer le revêtement EBPVD sur l'intégralité de la pièce. Pour cela, plusieurs techniques ont été envisagées (retouches locales au pinceau, tampon, aérogaphe) mais ces techniques nécessitent une opération manuelle de grande précision. Le contrôle de la répétabilité et de la reproductibilité des réparations est donc délicat. A partir de ce constat, notre choix s'est porté sur le développement d'une technique de dépôt en voie liquide : l'électrophorèse, qui présente l'avantage de pouvoir déposer sélectivement de la matière dans les zones où le dépôt céramique a été dégradé ou ôté par une ablation préalable.

Jusqu'à présent, quelques études ont été reportées dans la littérature quant à l'utilisation de l'électrophorèse pour l'élaboration de barrières thermiques à base de zircone yttrée [49,157,158]. En revanche, à notre connaissance, aucune n'avancait la potentialité de cette technique pour effectuer des opérations de réparation locale de barrières thermiques endommagées. Notre connaissance de la technique, nous permet cependant de l'envisager, contrairement aux procédés conventionnels qui ne permettent pas ce genre d'intervention. Par ailleurs, son développement industriel dans de nombreux domaines tels que l'automobile pour le dépôt de peintures chargées [149,150], la facilité de contrôle des paramètres opératoires et son faible coût d'investissement, font de l'électrophorèse un bon candidat pour simplifier considérablement les étapes et diminuer significativement les frais de maintenance.

Chapitre II - Techniques expérimentales

Ce chapitre présente les moyens mis en œuvre, au cours de ces travaux de thèse, pour élaborer et caractériser les matériaux développés. Dans un premier temps, les différents paramètres utilisés pour l'élaboration de revêtements issus de la voie sol-gel et issus de la voie électrophorétique seront présentés. Par la suite, les différentes méthodes de caractérisation des propriétés physiques, structurales et microstructurales seront décrites.

I. Méthodes d'élaboration

I.1. Dépôts issus de la voie sol-gel

I.1.1. Protocole de synthèse de la zircone yttrée

Dans un premier temps, l'acétylacétone et le 1-propanol sont mélangés puis le précurseur de zirconium est introduit. Il peut arriver qu'un précipité se forme lors de l'ajout du propoxyde de zirconium. Dans ce cas, il est nécessaire d'agiter la solution jusqu'à disparition de celui-ci avant d'ajouter la solution d'yttrium. Enfin, le mélange « eau ultra pure/1-propanol » est versé lentement dans le mélange sous agitation.

Au cours de ses travaux de thèse, J. Fenech [4] a mis en évidence l'intérêt d'utiliser le séchage dans les conditions supercritiques du 1-propanol ($P_c = 51 \text{ bar}$; $T_c = 263 \text{ °C}$) pour former la poudre d'aérogel YSZ. Pour cela, après 30 minutes d'agitation, le sol est placé dans le récipient de l'autoclave puis mis à l'étuve à 50 °C jusqu'à gélification complète. Le gel de zircone yttrée obtenu est ensuite mis sous pression par chauffage (étape 1 sur la figure 31) à 270 °C . Après 30 minutes de maintien à cette température, le solvant est évacué par dépressurisation lente et isotherme afin de ne pas recondenser une phase liquide dans le solide (étape 2 sur la figure 31). Enfin, la température de l'autoclave est ramenée à la température ambiante (étape 3 sur la figure 31). L'aérogel de zircone yttrée ainsi formé est récupéré puis traité thermiquement à haute température ($700 \text{ °C} - 2 \text{ heures}$, 100 °C/h) afin d'éliminer les résidus organiques qui peuvent subsister à l'issue du séchage. La poudre est ensuite broyée pendant 60 minutes à 350 tours/min dans un broyeur à boulet. Les étapes de synthèse de la poudre d'aérogel de zircone yttrée sont décrites sur la figure 43.

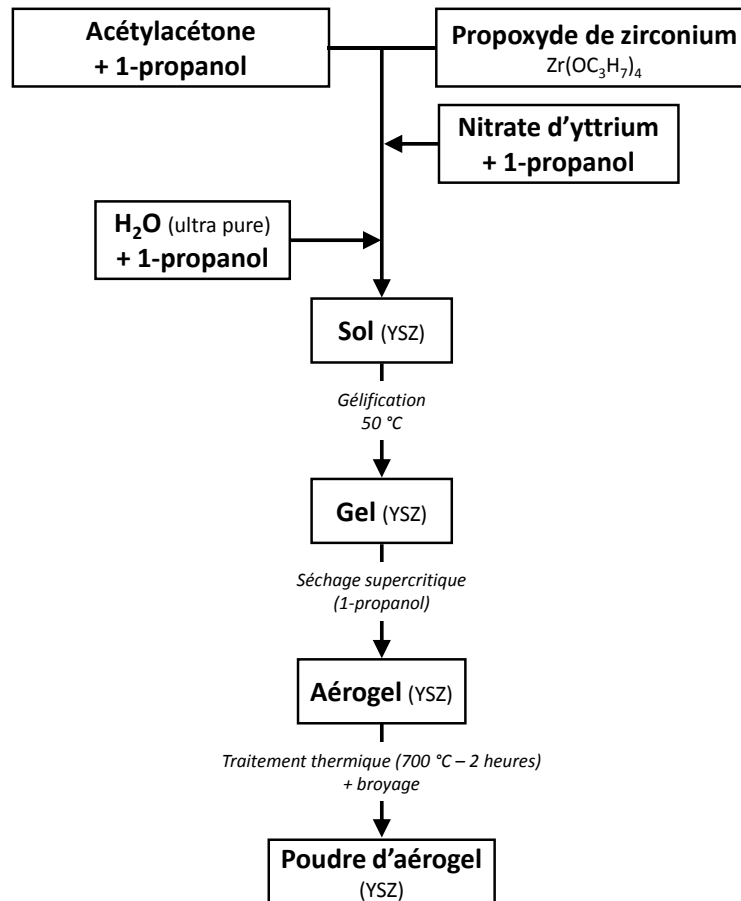


Figure 43 – Protocole d'élaboration de la poudre d'aérogel YSZ

I.1.2. Elaboration du sol chargé YSZ

Le protocole optimisé a été mis en place au travers des travaux de C. Viazzi, J. Fenech et L. Pin. Celui-ci a notamment permis d'élaborer des revêtements YSZ_{SG} présentant d'excellentes propriétés en termes de tenue en oxydation cyclique. Cependant, la rupture d'approvisionnement du dispersant anciennement utilisé (Beycostat C213) nous a contraints à rechercher un composé alternatif. L'étude de différents dispersants, susceptibles d'apporter des propriétés similaires ou supérieures aux revêtements YSZ_{SG} élaborés avec le Beycostat C213, est décrite en annexe de ce manuscrit.

Le sol chargé peut être défini comme un milieu actif, issu du mélange d'un sol YSZ avec une barbotine contenant les particules d'aérogel YSZ. Pour la mise en œuvre de la barbotine, le dispersant (PVP 3500) est tout d'abord dissous dans le solvant (1-propanol). La poudre d'aérogel YSZ_{SG} issue du séchage du gel YSZ dans les conditions supercritiques du 1-propanol, est ensuite lentement ajoutée au mélange placé sous agitation pendant 12 heures. Le sol YSZ est finalement ajouté à la barbotine juste avant de procéder aux dépôts,

pour former le sol chargé. Les différentes étapes suivies pour l'élaboration d'un sol chargé YSZ_{SG}, sont détaillées sur la figure 44.

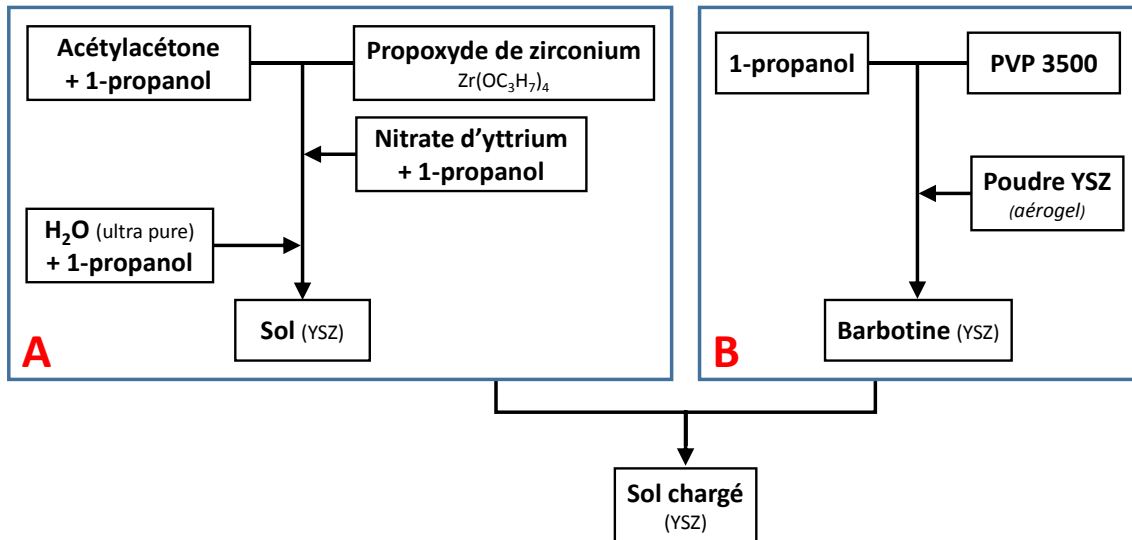


Figure 44 – Protocole d'élaboration du sol chargé YSZ – A : formulation du sol YSZ ; B : élaboration de la barbotine YSZ

I.1.3. Conditions de dépôts

Une fois le sol chargé élaboré, les dépôts sont réalisés par dip-coating. La première étape consiste à déposer une couche de sol YSZ non chargé à la surface de la pièce afin de favoriser l'affinité chimique entre le substrat métallique et la future couche céramique issue des sols chargés. Les immersions et les retraits sont réalisés à une vitesse contrôlée de 250 mm/min avec un temps d'immersion de 10 secondes. Plusieurs séries de trempage/retrait sont nécessaires pour atteindre des épaisseurs supérieures à 100 μm . Afin de limiter la fissuration, les revêtements sont séchés avant le dépôt de la couche suivante. Un premier séchage à température ambiante est réalisé jusqu'à disparition visuelle de l'auréole de séchage. Par la suite, une étape d'évaporation des solvants à l'étuve (50 °C pendant 5 minutes) est effectuée afin de s'assurer que la couche céramique est suffisamment « sèche » avant le dépôt de la suivante. A l'issue des dépôts, le revêtement est consolidé par frittage en suivant le cycle thermique représenté sur la figure 45.

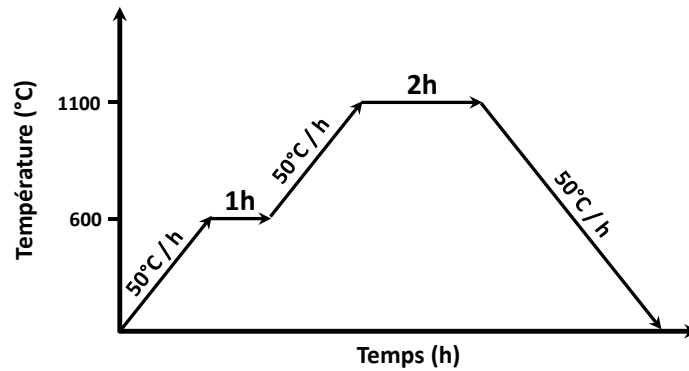


Figure 45 – Cycle thermique du traitement de consolidation des revêtements YSZ_{SG}

I.2. Dépôts électrophorétiques

I.2.1. Protocole d'élaboration des suspensions

Chacune des suspensions utilisées dans le chapitre IV, a été élaborée en suivant les étapes représentées sur la figure 46.

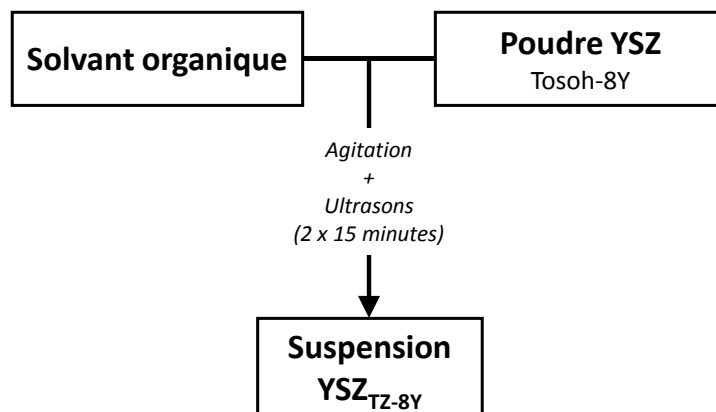


Figure 46 – Schéma de mise en œuvre des suspensions pour les dépôts électrophorétiques

I.2.2. Conditions de dépôts électrophorétiques

Les dépôts électrophorétiques sont réalisés à température ambiante dans une cellule de 200 mL. Les particules YSZ_{TZ-8Y} présentent une charge de surface positive lorsqu'elles sont dispersées dans le milieu. Les substrats à revêtir sont donc placés à la cathode(-). L'anode(+), constituant la contre électrode inerte, est une plaque en platine possédant une surface totale de 15,4 cm². La distance entre les deux électrodes est fixée à 1 cm et les dépôts sont réalisés à tension constante fournie par un générateur Keithley 2611A. La réponse en courant au cours du temps est mesurée et récupérée grâce au logiciel TSP Express Software Tool. La figure 47 représente le schéma du montage.

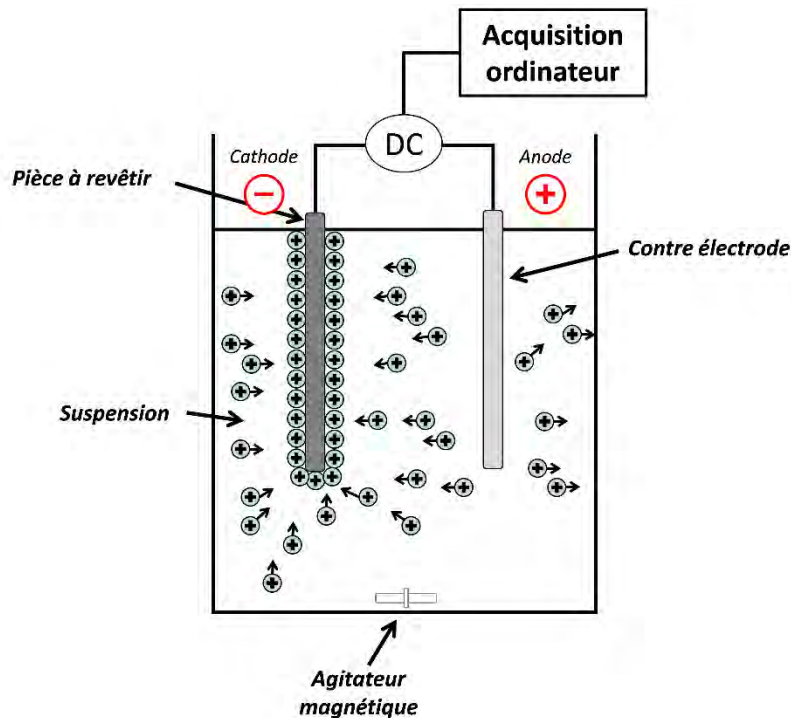


Figure 47 – Schéma du montage des dépôts par électrophorèse

La suspension est maintenue sous légère agitation durant toute la durée des dépôts afin de favoriser un approvisionnement constant en particules, aussi bien sur la face avant qu'arrière de la pièce. Le barreau aimanté utilisé, est placé à une distance suffisamment éloignée des électrodes pour ne pas perturber de façon trop importante la formation du revêtement. A l'issue du dépôt, l'échantillon est retiré de l'enceinte par dip-coating à faible vitesse pour limiter une éventuelle surépaisseur lors du retrait de la pièce. Après séchage à la température ambiante (jusqu'à disparition de l'auréole de séchage), permettant d'évaporer la plus grande partie du solvant, les échantillons sont soumis à un traitement thermique de consolidation par frittage à 1100 °C pendant 2 heures avec une montée et une descente en température contrôlée de 50 °C/h (figure 45).

II. Techniques de caractérisations

II.1. Observations microscopiques

II.1.1. Préparation métallographique des échantillons

Afin d'observer les revêtements en coupe, les substrats sont préalablement enrobés dans une résine époxy possédant un temps de réticulation lent (résine EPOFIX-STRUERS) afin de ne pas les endommager lors de la découpe. Puis, ils sont polis avec différents grades de disques de polissage.

II.1.2. Microscopie électronique à balayage

Pour améliorer l'écoulement des charges électroniques, les échantillons sont dans un premier temps métallisés à l'argent avant d'être observés. La caractérisation microstructurale des revêtements est ensuite réalisée à l'aide d'un microscope électronique à balayage *JEOL JSM6400*. Les observations des échantillons sont effectuées soit en mode électrons secondaires afin d'obtenir un contraste topographique, soit en mode électrons rétrodiffusés pour révéler le contraste chimique. Ce dernier mode est sensible au numéro atomique des atomes atteints par le faisceau et permet ainsi de mettre en évidence des différences de composition chimique.

Pour les observations à des grossissements plus importants, un microscope électronique à canon à effet de champ *JEOL JSM6700F* a été utilisé.

II.1.3. Microscopie optique numérique

L'état de surface des revêtements est caractérisé par microscopie optique à l'aide du microscope numérique *KEYENCE VHX-1000*. Cet appareil possède une profondeur de champ largement supérieure à celle des microscopes optiques conventionnels et permet d'observer avec précision la topographie de surfaces présentant une rugosité importante (pics et vallées marqués). Grâce à l'utilisation d'un diffuseur, il est possible d'ajuster l'angle d'incidence de l'éclairage afin d'accentuer ou atténuer les caractéristiques surfaciques des revêtements.

II.2. Analyses structurales

II.2.1. Diffraction des rayons X

L'identification des phases cristallines a été réalisée par diffraction des rayons X. L'acquisition des signaux est effectuée grâce au diffractomètre *Bruker D4 ENDEAVOR* automatisé en configuration θ - 2θ . Les rayons X sont générés par une anticathode de cuivre ($\lambda(\text{Cu}_{K\alpha 1}) = 0,15406 \text{ nm}$; $\lambda(\text{Cu}_{K\alpha 2}) = 0,15444 \text{ nm}$). Les diffractogrammes sont réalisés à température ambiante dans le domaine angulaire de 10° à 100° , avec un pas de mesure de $0,016^\circ$ et un temps de comptage de $0,15 \text{ s}$ par pas. L'identification des phases est faite à l'aide du logiciel EVA.

II.2.2. Affinement structural par la méthode de Rietveld

L'affinement structural par la méthode de Rietveld [162] permet de déterminer les paramètres de maille des poudres synthétisées ainsi que la proportion des différentes phases en présence. Ceci nécessite l'utilisation des logiciels Fullprof & WinPLOTR [163,164].

Cette méthode d'affinement structural utilise une technique de minimisation par la technique des moindres carrés permettant de faire converger un modèle structural vers le diffractogramme expérimental.

$$\Delta = \sum_i (Y_{i(Obs)} - Y_{i(Calc)})^2$$

Avec : Y_i : intensité au point i ;

$Y_i(Obs)$ et $Y_i(Calc)$: 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...)
- la structure de l'échantillon (paramètres de maille, positions atomiques, facteur d'agitation thermique, taux d'occupation des différents sites cristallographiques...)
- la fonction de profil des pics, qui représente la distribution d'intensité de part et d'autre de la position de Bragg (largeur à mi-hauteur, forme...)

Dans notre cas, une fonction Pseudo-Voigt (somme d'une fonction Gaussienne et Lorentzienne) a été choisie. L'affinement par la méthode Rietveld, appliqué aux composés biphasés, a nécessité l'affinement de tous les paramètres présentés ci-dessus. Pour les phases tétragonale et monoclinique de la zircone, les groupes d'espaces utilisés sont $P4_2/nmc$ (137) et $P2_1/C$ (14) respectivement.

II.3. Mesures rhéologiques

La viscosité des suspensions a été mesurée à 20 °C à l'aide du viscosimètre à cisaillement *ANTON PAAR Physica MCR 301* à géométrie cône-plan. Cet appareil est

constitué d'un cône mis en rotation et en léger contact avec un plan fixe placé perpendiculairement à l'axe du cône (figure 48). L'angle de cône θ est très faible ($0,5^\circ \leq \theta \leq 5^\circ$) afin d'obtenir un taux de cisaillement pratiquement constant dans le volume de mesure. La suspension est placée entre ces deux parties. Un des avantages de cet appareil est qu'il nécessite peu de liquide pour effectuer les mesures et donne directement accès à la viscosité apparente des suspensions pour des vitesses de cisaillement comprises entre 10 s^{-1} et 1000 s^{-1} .

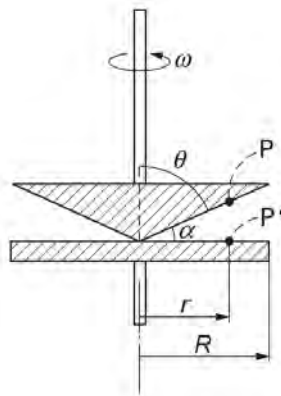


Figure 48 – Schéma d'un viscosimètre cône-plan [165]

II.4. Mesures de surface spécifique

La mesure de la surface spécifique des poudres a été réalisée par la méthode dite de Brunauer-Emmett-Teller (BET). Elle est basée sur la mesure du volume gazeux (ici N_2 à 77 K) adsorbé à la surface de l'échantillon. Les poudres sont préalablement dégazées à 250°C pendant 3 heures avant les mesures. L'appareil utilisé est le *Micromeritics Tristar II*.

Chapitre III - Développement de systèmes « anti-CMAS » par voie sol-gel

Le développement des barrières thermiques autorise les turbomachines actuelles à atteindre, en service, des températures très élevées tout en améliorant leurs performances et la durée de vie des superalliages. Néanmoins, du fait de l'augmentation toujours plus importante de la température de fonctionnement des moteurs, de nouveaux phénomènes de dégradation sont apparus et en particulier l'endommagement par des composés de type CMAS.

Dans ce chapitre, il sera dans un premier temps question d'étudier les mécanismes de dégradation de la zircone yttrée (issue de la voie sol-gel) par les CMAS avant de comparer cet endommagement à celui retrouvé sur les systèmes EBPVD actuels. Ceci passera par la mise en place d'une méthodologie « étape par étape ». Par la suite, des matériaux connus dans la littérature pour avoir des propriétés « anti-CMAS » seront brièvement présentés et testés en présence de CMAS modèle. Enfin, un effort particulier a été porté sur l'étude de l'interaction entre les CMAS et l'oxyde d'yttrium Y_2O_3 . Ceci fera l'objet de la dernière partie de ce chapitre.

I. Etude de l'interaction entre une poudre de CMAS modèle et la zircone yttrée

L'endommagement de barrières thermiques déposées par APS ou EBPVD a largement été reporté dans la littérature [2,78–85,87–97,166]. Néanmoins, à notre connaissance, aucune étude n'a été réalisée sur la dégradation de matériaux élaborés par voie sol-gel. Les propriétés caractéristiques obtenues grâce à ce procédé (revêtements nanostructurés, à porosité non-orientée et à haute surface spécifique) permettent d'envisager des mécanismes d'interaction différents vis-à-vis des CMAS.

I.1. Démarche de l'étude

La complexité de la dégradation par les CMAS, nous a conduits à décomposer notre étude afin de mettre en évidence différents niveaux d'interaction. Une démarche en plusieurs étapes a donc été mise en place [167]. Elle consiste à se placer dans un premier temps dans les conditions les plus sévères d'interaction (1^{ère} étape, figure 49) puis, à se rapprocher du cas le plus représentatif de la réalité, à savoir l'interaction entre les CMAS et un revêtement YSZ (3^{ème} étape, figure 49). La première partie de cette étude consiste à réaliser un mélange intime entre la poudre de CMAS modèle et une poudre d'aérogel YSZ (notée YSZ_{SG} par la suite). La surface spécifique élevée des particules d'aérogel permet d'accentuer la réactivité de ce matériau et entraîne une forte interaction avec les silicates. Grâce à cela, il est possible de mettre en évidence si de nouvelles phases cristallines sont susceptibles de se former après interaction. Avant de comparer le comportement des revêtements EBPVD et sol-gel vis-à-vis du CMAS modèle (3^{ème} étape, figure 49), une étape intermédiaire a été réalisée (2^{nde} étape, figure 49). Dans ce cas, des pastilles YSZ_{SG} à faible porosité sont exposées au silicate afin d'évaluer sa diffusion au sein d'une céramique dense et les transformations microstructurales qu'il induit. Cette étape permet d'observer l'interaction à l'interface entre ces deux matériaux tout en limitant les effets de capillarité qui entrent en jeu dans le cas des BTs poreuses. La figure 49 reprend les différentes étapes suivies.

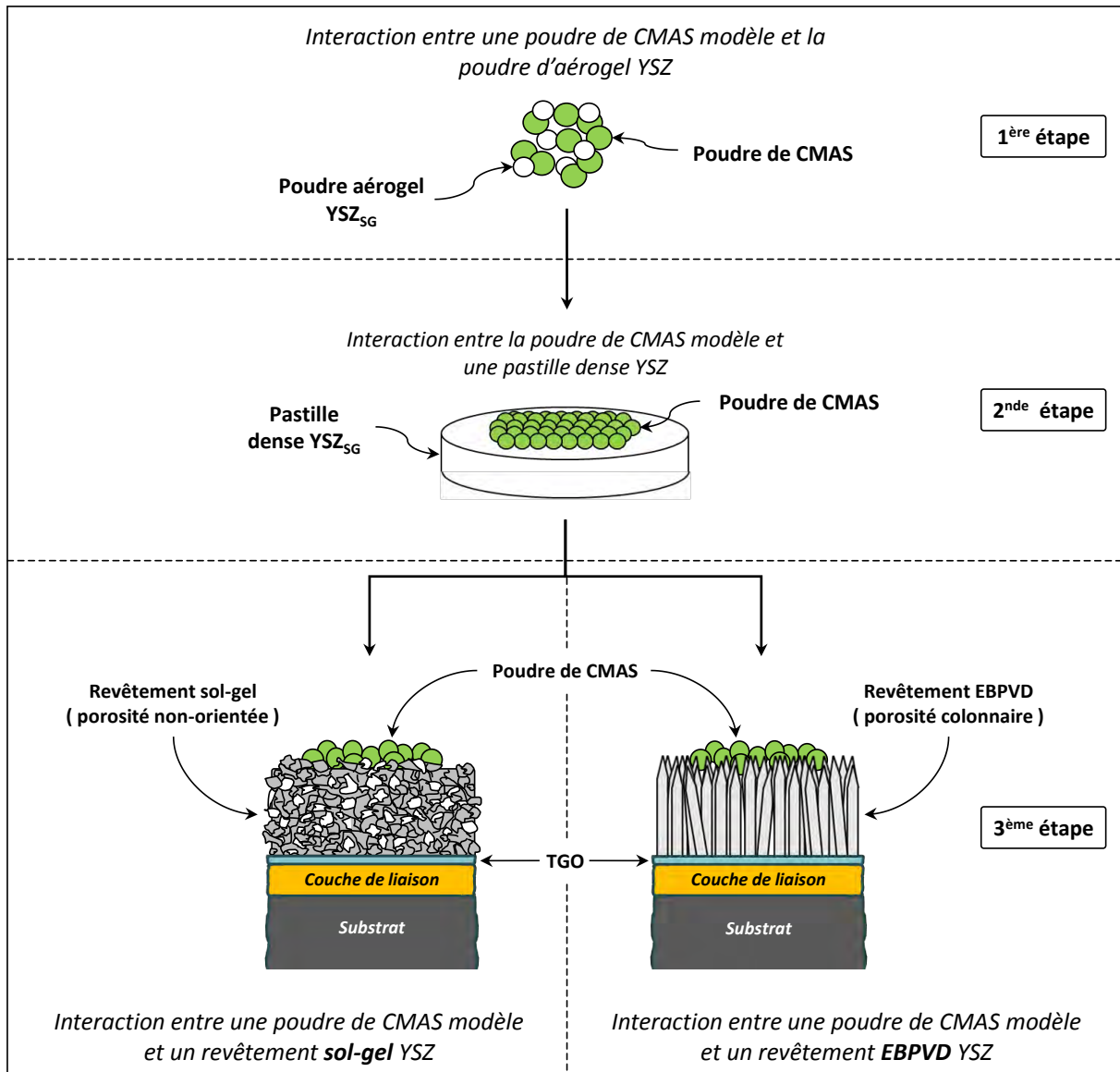


Figure 49 – Représentation schématique des différentes étapes suivies lors de l'étude d'interaction entre la poudre de CMAS modèle et la zircone yttrée

La zircone yttrée utilisée pour cette étude est élaborée par voie sol-gel. Le protocole d'élaboration est rappelé dans le chapitre 2 (§ I.1.1, figure 43). Pour les étapes 2 et 3, la poudre de CMAS est déposée à la surface des échantillons à une concentration surfacique de 10 mg/cm².

I.2. Mise en œuvre des matériaux et des systèmes utilisés

I.2.1. Elaboration d'un CMAS modèle

Les retours d'expertises de pièces endommagées par les CMAS ont montré qu'il n'existe pas de composition chimique unique pour ces composés. Néanmoins, il a été mis en évidence que, quelles que soient la région géographique ou la durée d'exposition aux

polluants, ce sont généralement des oxydes complexes à base de calcium (CaO), de magnésium (MgO), d'aluminium (Al_2O_3) et de silicium (SiO_2) qui sont retrouvés majoritairement à la surface des pièces. Seule la teneur de ces éléments peut varier. D'autres composés tels que les oxydes de fer Fe_2O_3/FeO et de nickel NiO sont également susceptibles d'être retrouvés mais en plus faibles proportions [84,85]. Ces derniers proviennent généralement de l'érosion de pièces situées dans les étages en amont de la turbine et dont les débris sont transportés par les gaz chauds. Ces composés n'ont pas été pris en compte dans notre étude afin de faciliter la compréhension des mécanismes d'interaction. Seuls les oxydes « majoritaires » CaO, MgO, Al_2O_3 et SiO_2 ont été considérés.

La composition chimique retenue pour cette étude est semblable à celle fréquemment utilisée dans la littérature [78,93,95,168] et s'avère être représentative de la composition chimique moyenne de CMAS retrouvés sur pièces réelles [83] (voir tableau 4).

	CaO	MgO	Al_2O_3	SiO_2
Composition molaire (%)	35,3	9,6	7,0	48,1
Composition massique (%)	33,2	6,5	11,9	48,4

Tableau 4 – Composition chimique du CMAS modèle utilisé pour cette étude

Le CMAS modèle a été élaboré à partir de poudres d'oxydes simples CaO (Aldrich, pureté 99 %), MgO (Sigma-Aldrich, pureté ≥ 99 %), Al_2O_3 (Sigma-Aldrich, pureté ≥ 99 %) et SiO_2 (Aldrich, pureté $\geq 99,9$ %). Ces composés sont mélangés en présence d'eau désionisée puis séchés et placés dans un creuset en platine. On procède ensuite à un traitement thermique à 1400 °C pendant 1 heure, suivi d'une trempe à l'eau afin d'obtenir un matériau vitreux. Un broyage mécanique final est effectué afin d'obtenir une fine poudre de CMAS. La figure 50 représente le diffractogramme du matériau obtenu après la trempe et met en avant le caractère amorphe de la poudre de CMAS synthétisée.

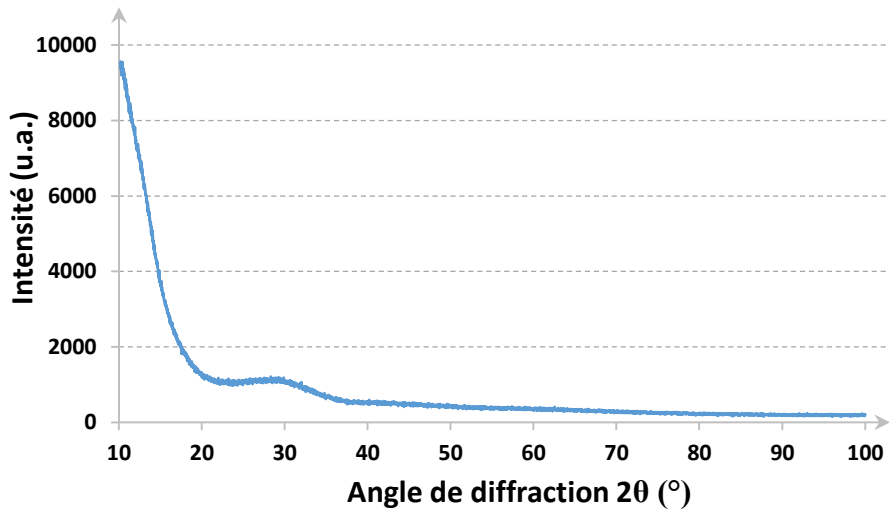


Figure 50 – Diffractogramme (θ - 2θ , K_{α} Cu) du CMAS modèle obtenu après trempe

La température de fusion du CMAS modèle est déterminée par analyse thermique différentielle (figure 51) et se situe vers 1200 °C.

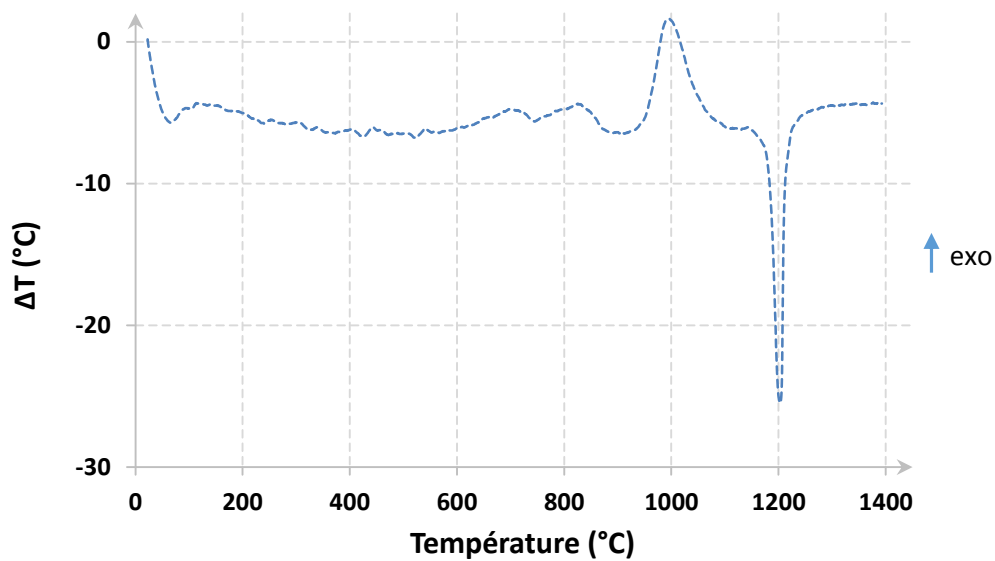


Figure 51 – Thermogramme du CMAS modèle

Pour la suite de l'étude, ce CMAS synthétique, de composition chimique 35,3 CaO – 9,6 MgO – 7 Al₂O₃ – 48,1 SiO₂, a toujours été utilisé.

I.2.2. Synthèse de la poudre d'aérogel de zircon ytriée (YSZ_{SG})

La synthèse par voie sol-gel de zircon ytriée (YSZ_{SG}) a largement été décrite dans les travaux de thèse précédents [3–5]. Le protocole de synthèse a néanmoins été modifié suite au remplacement du dispersant utilisé. Celui-ci est décrit en annexe. La poudre d'aérogel possède une microstructure poreuse constituée d'agglomérats de particules nanométriques

cristallisées (figure 52). La surface spécifique de cette poudre a été mesurée par la méthode BET et est de l'ordre de $88 \text{ m}^2/\text{g}$.

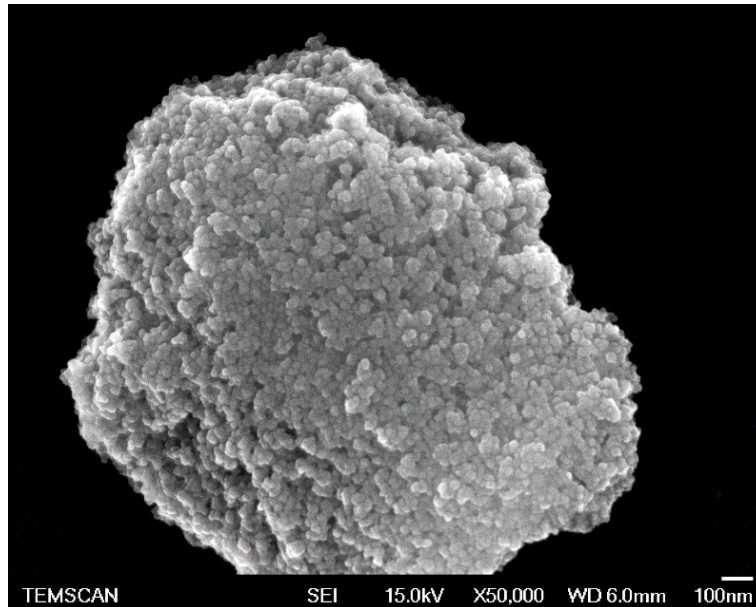


Figure 52 – Micrographie MEB de la poudre d'aérogel YSZ_{SG} obtenue après traitement thermique de 2 heures à $700 \text{ }^\circ\text{C}$

A l'issue de la synthèse par voie sol-gel, un premier traitement thermique à $700 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 2 heures est réalisé afin d'évacuer tous les composés organiques issus de la synthèse. La figure 53 représente les diffractogrammes de la poudre d'aérogel YSZ_{SG} à l'issue des différents traitements thermiques. Le diffractogramme du traitement thermique à $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 2 heures est également représenté puisque ce traitement est appliqué dans la suite de l'étude, notamment lors du frittage des revêtements YSZ_{SG} .

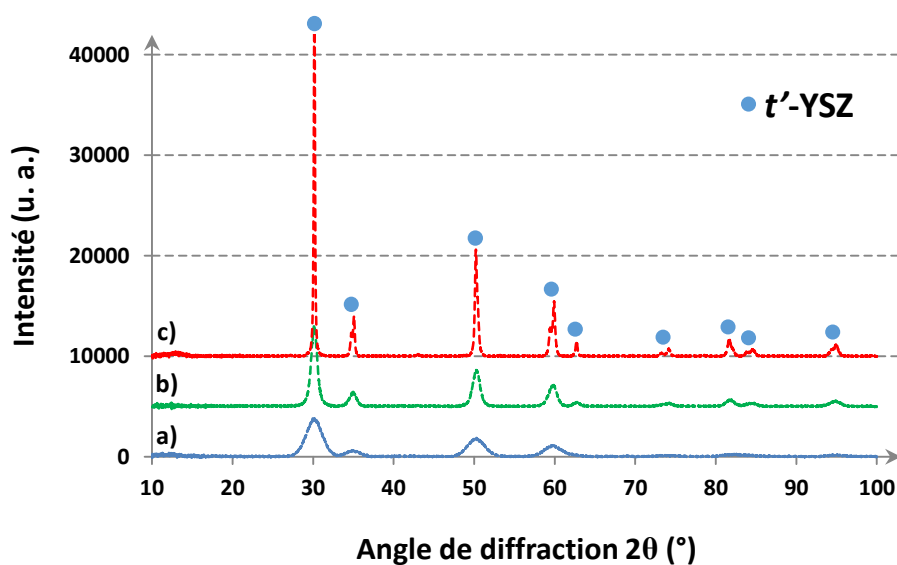


Figure 53 – Diffractogrammes (θ - 2θ , $K_\alpha \text{ Cu}$) de la poudre d'aérogel YSZ_{SG} : a) sortie d'autoclave ; b) après 2 heures à $700 \text{ }^\circ\text{C}$ et c) après 2 heures à $1100 \text{ }^\circ\text{C}$

On remarque la présence de larges pics situés au voisinage des positions angulaires correspondant à la zircone yttrée. Ceci révèle la présence d'une poudre déjà cristallisée à l'issue du séchage supercritique (270 °C – 80 bar). On observe également un affinement des pics de diffraction lorsque l'on augmente la température du traitement thermique ainsi que la conservation de la phase quadratique après retour à la température ambiante.

I.2.3. Elaboration des pastilles denses YSZ_{SG}

La première étape lors de l'élaboration des pastilles denses, consiste à mélanger la poudre d'aérogel YSZ avec une faible quantité de sol précurseur de zircone yttrée jusqu'à l'obtention d'une pâte homogène. Le sol joue le rôle de liant « actif » et favorise la cohésion entre les particules. Le mélange est séché à l'étuve puis broyé manuellement. Une étape de tamisage est ensuite réalisée afin de récupérer une poudre à faible granulométrie. La mise en forme des pastilles se fait par pressage uniaxial à froid (pression de 25 bar). Enfin, on procède à un traitement thermique à haute température afin d'éliminer les espèces carbonées résiduelles et densifier la céramique crue. Une densité de 92 % des pastilles est ainsi obtenue.

I.2.4. Elaboration des revêtements YSZ_{SG}

Les revêtements issus de la voie sol-gel sont réalisés en suivant le protocole détaillé dans le chapitre 2 (§ I.1). Rappelons que ce protocole correspond à celui développé dans le cadre de la thèse de L. Pin [5] pour lequel nous avons procédé à une modification du dispersant.

En considérant que la température d'utilisation de la zircone yttrée est généralement de 1100 °C, on procède à un traitement thermique à cette température pendant 2 heures avant d'exposer ces systèmes (poudre d'aérogel, pastilles et revêtements issus de la voie sol-gel) au CMAS modèle (figure 45). Dans la suite de l'étude, leur comportement vis-à-vis des contaminants est évalué en suivant la démarche étape par étape présentée précédemment.

I.3. Interaction entre la poudre de CMAS modèle et la poudre d'aérogel YSZ_{SG}

La première étape de cette étude consiste à réaliser un mélange intime entre le CMAS modèle et la zircone yttrée afin de mettre en évidence si de nouvelles phases cristallines sont susceptibles de se former. Pour cela, un mélange équimassique (poudre de CMAS synthétique et poudre d'aérogel YSZ_{SG}) est réalisé afin de se placer dans les conditions les plus sévères au niveau de l'interaction chimique.

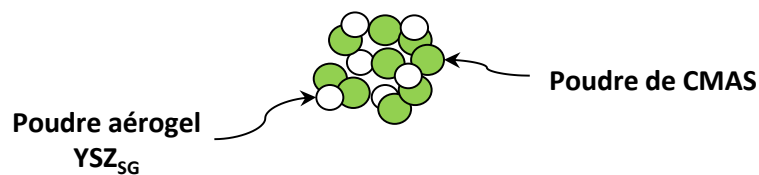


Figure 54 – Schéma représentant l'étape 1 de l'étude de l'interaction entre les CMAS synthétiques et la zircone yttrée

Le mélange est ensuite placé dans un creuset en platine puis inséré dans un four à sole élévatrice préchauffé à la température de l'essai (figure 55).



Figure 55 – Four à sole élévatrice

Les tests ont été réalisés pour différentes températures (1100 °C, 1250 °C et 1350 °C) et pour des temps d'exposition aux CMAS variables (30 minutes, 1 heure et 2 heures).

- **Essais à 1100 °C :**

La figure 56 représente les diffractogrammes de la poudre d'aérogel YSZ_{SG} de référence (1100 °C pendant 2 heures sans CMAS) ainsi que des mélanges de poudres CMAS/YSZ_{SG} après interaction à 1100 °C pendant des durées variables.

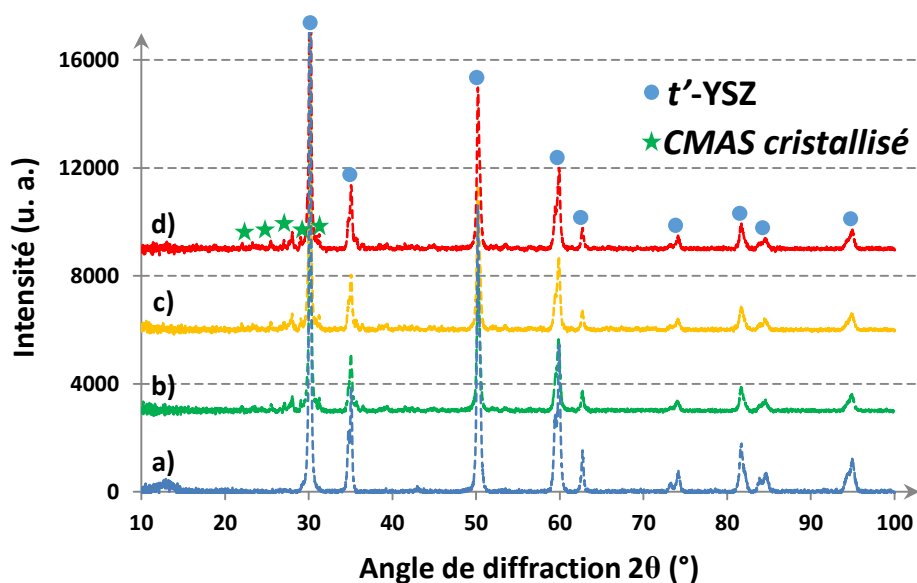


Figure 56 – Diffractogrammes (ϑ - 2ϑ , K_{α} Cu) des poudres YSZ_{5G} après traitement thermique à 1100 °C : a) 2 heures sans CMAS ; b) 30 minutes avec CMAS ; c) 1 heure avec CMAS et d) 2 heures avec CMAS

A l'issue du traitement thermique, l'analyse par diffraction des rayons X révèle que la phase t' - ZrO_2 est conservée. Elle met également en avant que de nouveaux composés cristallins se forment.

A cette température, le CMAS est présent à l'état « solide » limitant ainsi l'interaction possible avec la zircone yttrée. Le processus de dissolution/reprécipitation conduisant à la déstabilisation de la zircone quadratique métastable en phase monoclinique n'est donc pas susceptible de se produire. Les pics de diffraction supplémentaires peuvent donc être attribués à la cristallisation du CMAS. En effet, ce phénomène est clairement identifiable sur l'analyse thermique différentielle (figure 51), puisqu'un événement exothermique, caractéristique de la cristallisation des matériaux vitreux, se produit aux alentours de 1000 °C.

- **Essais à 1250 °C et 1350 °C :**

A ces températures, la fusion du CMAS facilite l'interaction chimique entre le silicate et la zircone yttrée. On peut observer sur la figure 57 que la poudre d'aérogel est « piégée » dans une matrice de CMAS solide après exposition à 1250 °C pendant 1 heure. Par ailleurs, la dimension nanométrique et la morphologie sphéroïdale des particules de zircone laissent à penser que le phénomène de dissolution/reprécipitation s'est produit.

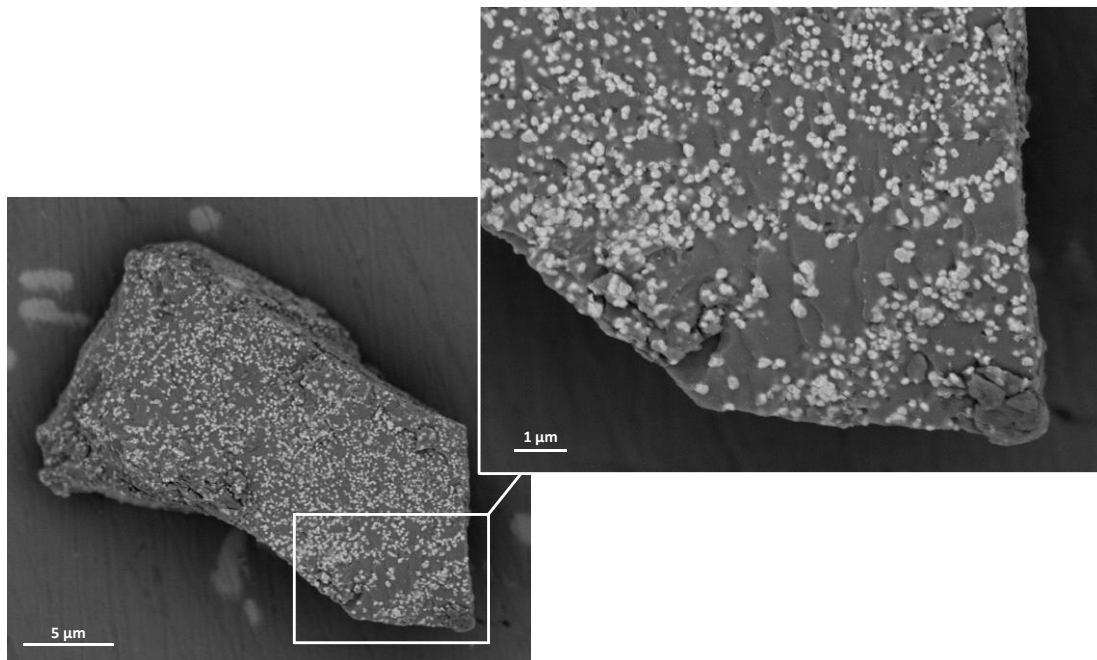


Figure 57 – Micrographie MEB des particules CMAS/YSZ_{SG} après interaction à 1250 °C pendant 1 heure

Il est connu que lorsque la limite de solubilité de la zirconie dans les CMAS est atteinte, elle reprécipite sous forme de grains appauvris en yttrium entraînant la formation de la phase $m\text{-ZrO}_2$ au refroidissement [78]. Afin de le vérifier, des analyses par diffraction des rayons X ont été réalisées et sont présentées ci-dessous.

Les diffractogrammes obtenus à 1250 °C et 1350 °C, présentent des caractéristiques similaires. En effet, aucune phase cristalline supplémentaire (autre que la zirconie) n'a été détectée par diffraction des rayons X et la cristallisation du CMAS modèle n'a pas été observée (figure 58 et figure 59).

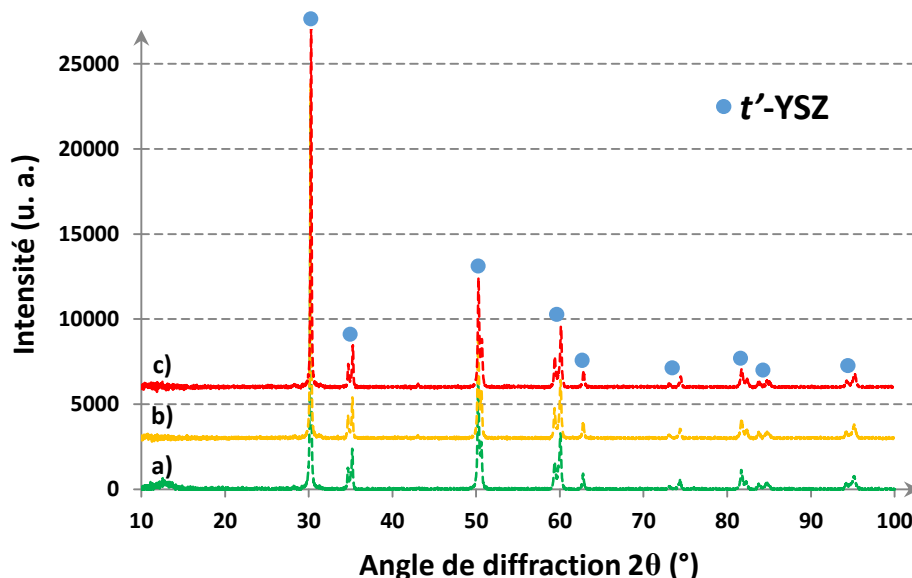


Figure 58 – Diffractogrammes (θ - 2θ , $K\alpha$ Cu) de l'interaction entre le CMAS synthétique et la poudre d'aérogel YSZ_{SG} après interaction à 1250 °C : a) 30 minutes ; b) 1 heure et c) 2 heures

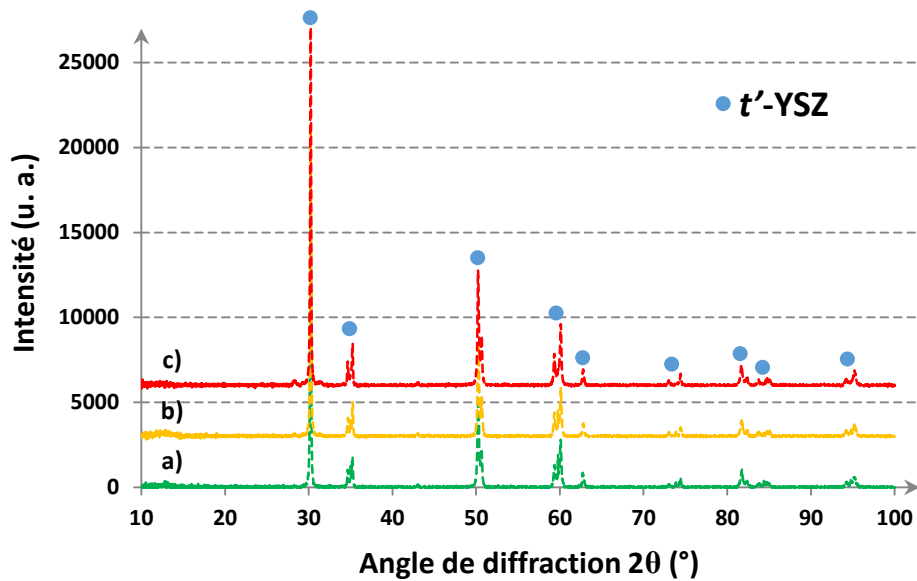


Figure 59 – Diffractogrammes (θ - 2θ , $K\alpha$ Cu) de l'interaction entre le CMAS synthétique et la poudre d'aérogel YSZ_{SG} après interaction à 1350 °C : a) 30 minutes ; b) 1 heure et c) 2 heures

Cependant, on remarque la présence de pics non indexables dans la phase tétragonale, situés de part et d'autre du pic de plus forte intensité. Ceci est particulièrement visible sur la figure 60 qui représente le diffractogramme de l'interaction entre la poudre d'aérogel YSZ_{SG} et le CMAS après 2 heures à 1350 °C. Le focus sur le domaine angulaire 25°–35° met en évidence la présence de ce composé intermédiaire.

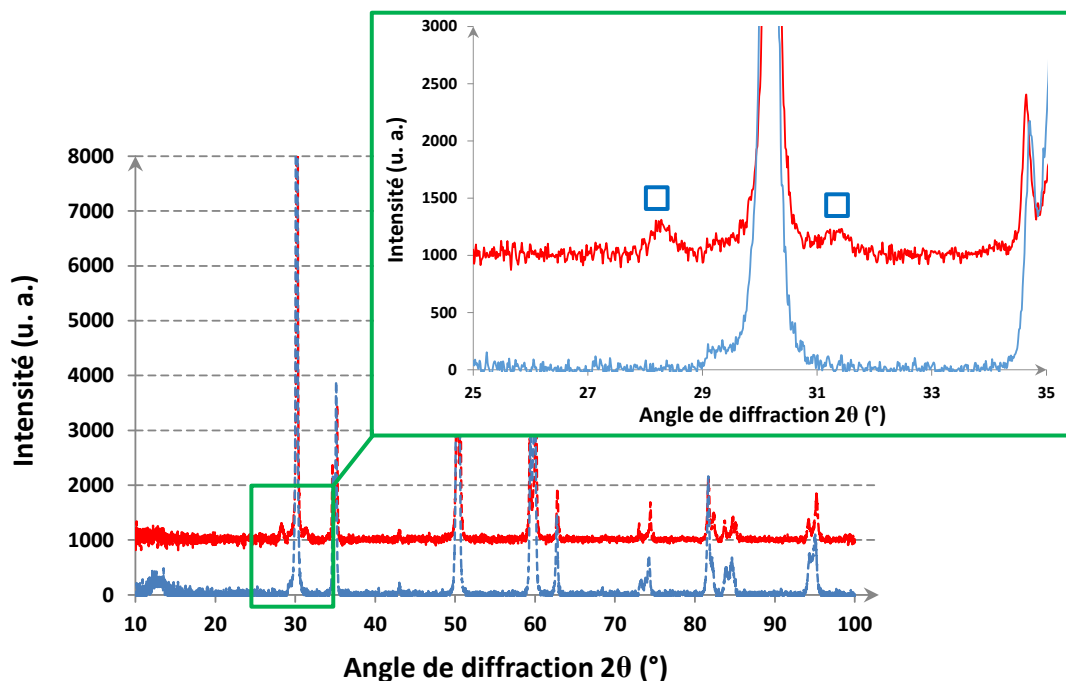


Figure 60 – Diffractogrammes (θ - 2θ , $K\alpha$ Cu) a) poudre d'aérogel YSZ_{SG} sans CMAS (1350 °C pendant 2 heures) ; b) interaction entre le CMAS synthétique et la poudre d'aérogel YSZ_{SG} après 2 heures à 1350 °C – Focus sur le domaine angulaire 25°–35°

Afin de déterminer le composé formé après interaction, un affinement structural par la méthode de Rietveld a été réalisé sur la poudre YSZ_{SG} exposée aux CMAS à 1350 °C pendant 2 heures (figure 61).

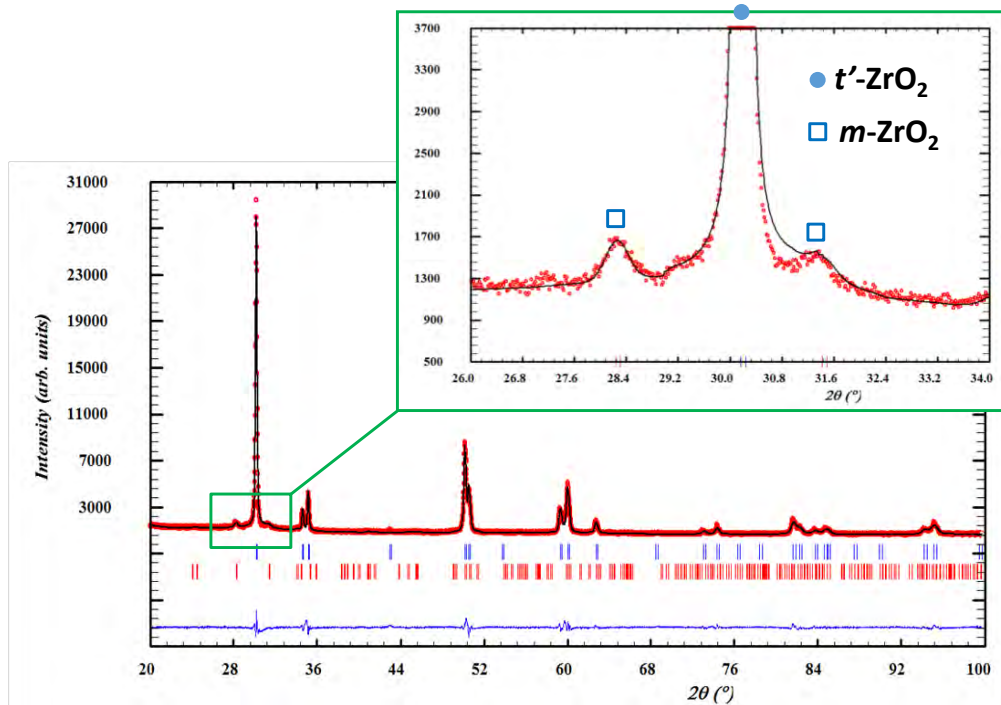


Figure 61 – Affinement structural par la méthode de Rietveld à l'issue de l'interaction entre le CMAS synthétique et la poudre d'aérogel YSZ_{SG} à 1350 °C pendant 2 heures

L'affinement structural a permis de faire converger les données théoriques d'un mélange biphasé (*t*-YSZ/*m*-ZrO₂) vers le diffractogramme expérimental obtenu pour le mélange de poudres CMAS/YSZ_{SG} traité à 1350 °C pendant 2 heures. Grâce à cela, il a été possible de mettre en évidence la présence de zircone à structure monoclinique à l'issue du traitement thermique de cet essai.

Dans la partie suivante, la zircone yttrée synthétisée par voie sol-gel et mise sous forme de pastilles denses est exposée aux CMAS.

1.4. Interaction entre la poudre de CMAS modèle et les pastilles denses YSZ_{SG}

Dans cette seconde étape, le CMAS modèle est mis en interaction avec les pastilles denses YSZ_{SG}. La poudre de silicate est déposée à la surface telle que la concentration surfacique soit proche de 10 mg/cm². L'ensemble est ensuite placé dans un four préchauffé à la température de l'essai. L'objectif est ici d'évaluer l'endommagement à l'interface entre

le CMAS et la zircone yttrée en s'affranchissant des phénomènes de capillarité qui entrent en jeu avec des systèmes poreux de types barrières thermiques.

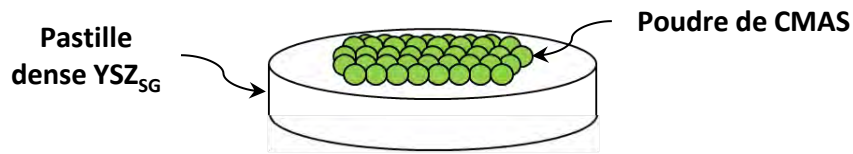


Figure 62 – Schéma représentant l'étape 2 de l'étude de l'interaction entre le CMAS synthétique et la zircone yttrée

A l'issue du traitement thermique, une fracture est réalisée sur la pastille (figure 63) afin d'observer le faciès de rupture.

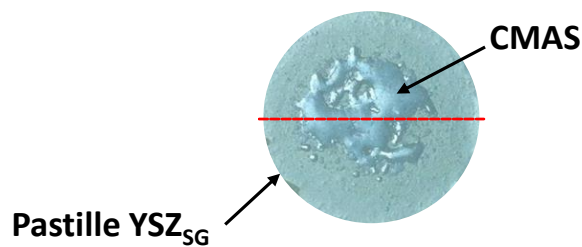


Figure 63 – Photographie d'une pastille YSZ_{SG} exposée au CMAS pendant 15 minutes à 1250 °C

Comme précédemment, l'influence des paramètres « temps » et « température d'exposition » a été étudiée. Les différents échantillons présentent des microstructures semblables. La figure 64 représente le résultat de l'interaction à 1250 °C pendant 15 minutes entre une pastille YSZ_{SG} et le CMAS. Une importante dégradation microstructurale est révélée.

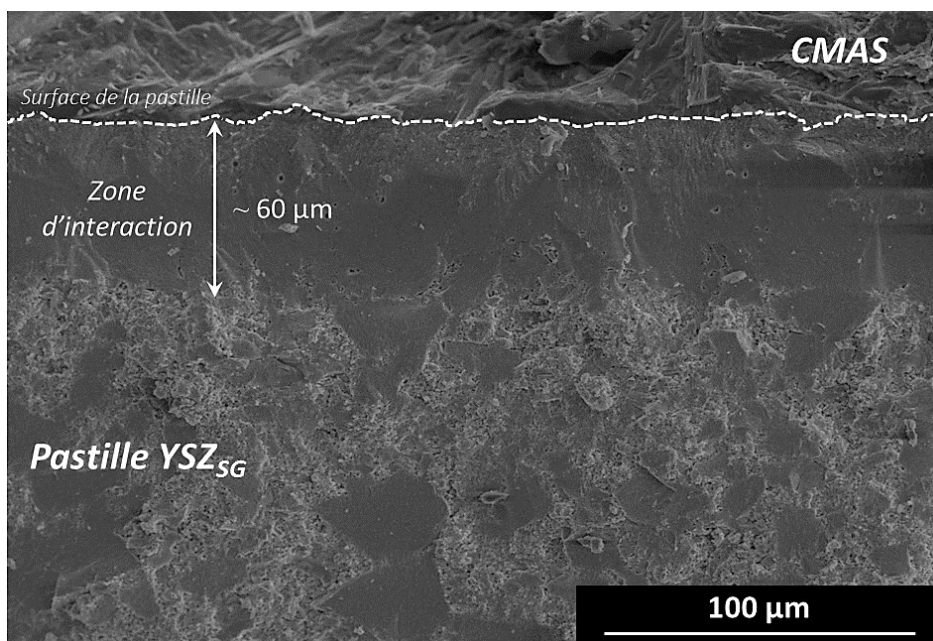


Figure 64 – Faciès de rupture d'une pastille YSZ_{SG} exposée au CMAS à 1250 °C pendant 15 minutes

La zone d'interaction s'étend jusqu'à environ 60 μm en dessous de la surface de la pastille. La micrographie à plus fort grandissement (figure 65) permet de mettre en évidence trois zones de microstructures très différentes.

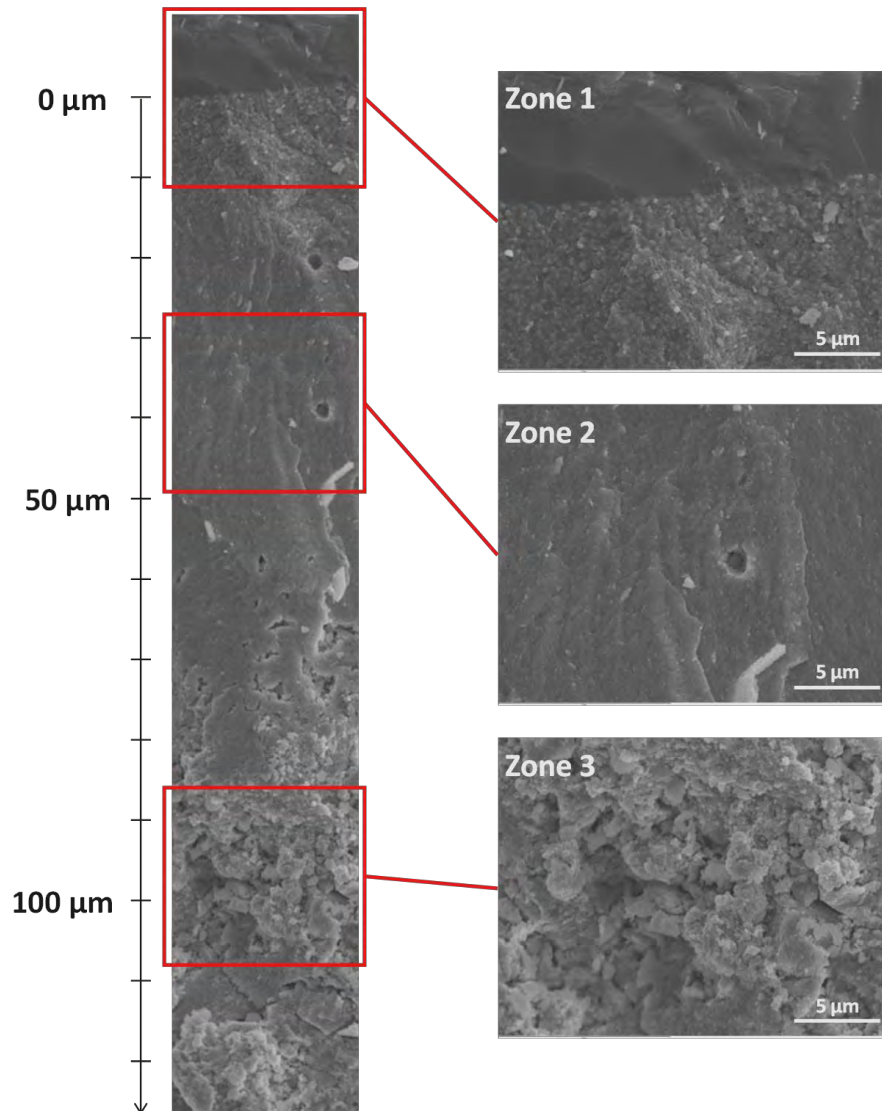


Figure 65 – Faciès de rupture à plus fort grandissement de la pastille exposée au CMAS à 1250 °C pendant 15 minutes

- **Zone 1** : elle est en contact direct avec le CMAS modèle. Elle est constituée de grains à morphologie sphérique et de taille nanométrique comme le montre la figure 66. Cette zone témoigne du phénomène de dissolution/reprécipitation qui s'est produit malgré la faible porosité de la pastille. Elle s'étend jusqu'à une profondeur d'environ 20 μm en dessous de la surface.

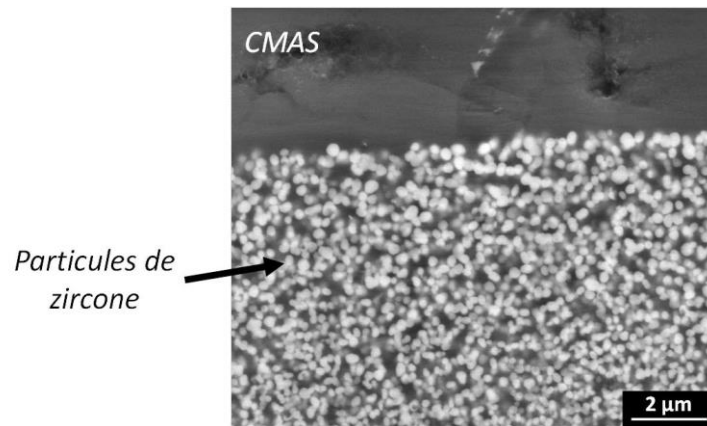


Figure 66 – Micrographie MEB de la zone 1 après polissage de la pastille exposée au CMAS à 1250 °C pendant 15 minutes

- **Zone 2** : elle met en évidence une importante diminution de la porosité et l'apparition locale de microcavités. Ceci indique que les CMAS, en provoquant une densification plus rapide de la zircone yttrée et l'apparition de défauts, sont susceptibles de conduire à une diminution des propriétés mécaniques et à des dégradations telles que la fissuration, parfois observée dans les revêtements YSZ élaborés par EBPVD.
- **Zone 3** : la dernière partie représente la microstructure aérée, caractéristique de la poudre d'aérogel YSZ_{SG} utilisée lors de la mise en œuvre de la pastille. Cette zone n'a donc pas été altérée par le CMAS.

Le même essai a été réalisé cette fois-ci sur une pastille YSZ_{SG} exposée au CMAS modèle à 1350 °C pendant 15 minutes. Le cliché MEB est représenté sur la figure 67. L'élévation de la température entraîne une nette augmentation de la profondeur de la zone d'interaction. Elle s'étend désormais jusqu'à environ 160 µm en dessous de la surface et présente les mêmes caractéristiques (3 zones distinctes) que dans l'essai précédent. La profondeur d'interaction entraînant le phénomène de dissolution/reprécipitation atteint, dans ces conditions, 80 µm.

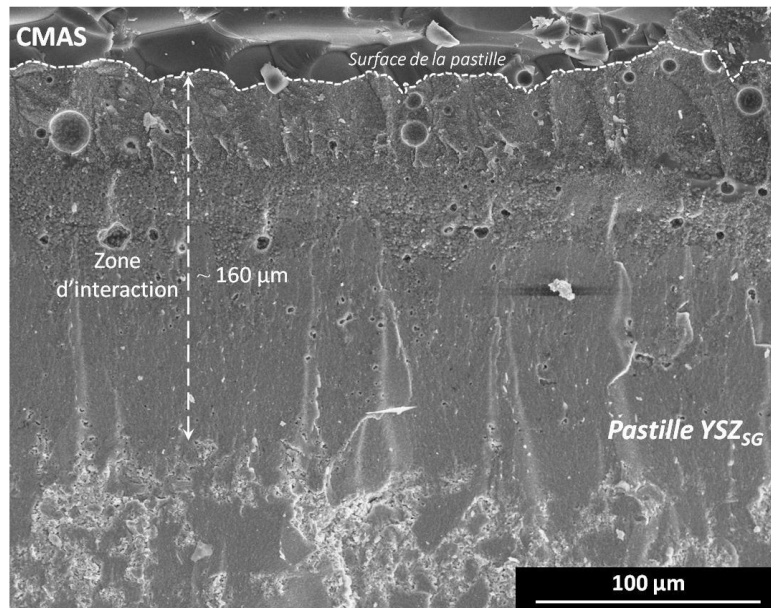


Figure 67 – Faciès de rupture d'une pastille YSZ_{SG} exposée au CMAS à 1350 °C pendant 15 minutes

La température joue donc un rôle crucial sur la réactivité des CMAS. La dégradation est d'autant plus importante que la température est élevée et ce, même en présence d'un matériau dense et avec un temps d'exposition relativement court. On imagine donc très bien les effets néfastes que peuvent avoir les CMAS sur des revêtements poreux de type barrière thermique. Ceci sera l'objet de la dernière partie de cette étude.

I.5. Interaction entre la poudre de CMAS modèle et les revêtements YSZ (EBPVD et issus de la voie sol-gel)

Dans la dernière étape, les comportements des revêtements YSZ_{SG} et YSZ_{EBPVD} vis-à-vis du CMAS modèle sont comparés. Dans chacun des cas, la poudre de CMAS est déposée en surface des échantillons à une concentration de $\sim 10 \text{ mg/cm}^2$ avant de subir un traitement thermique d'1 heure dans un four préchauffé à 1250 °C.

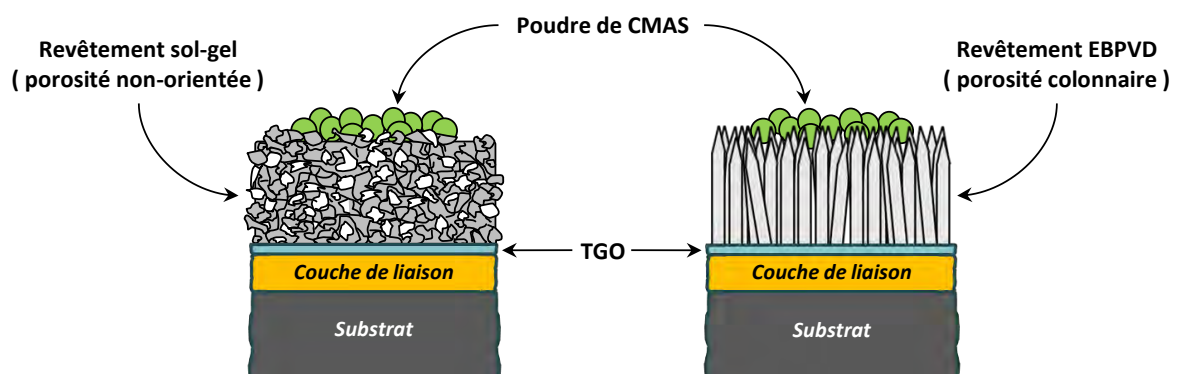


Figure 68 – Schéma représentant l'étape 3 de l'étude de l'interaction entre le CMAS synthétique et la zircone yttrée

I.5.1. Interaction entre le CMAS modèle et un revêtement YSZ_{SG}

Au terme du traitement thermique, une coupe de l'échantillon a été réalisée et polie afin d'être observée au MEB. La figure 69 représente le revêtement issu de la voie sol-gel avant (figure 69, a) et après interaction (figure 69, b) avec le CMAS pendant 1 heure à 1250 °C.

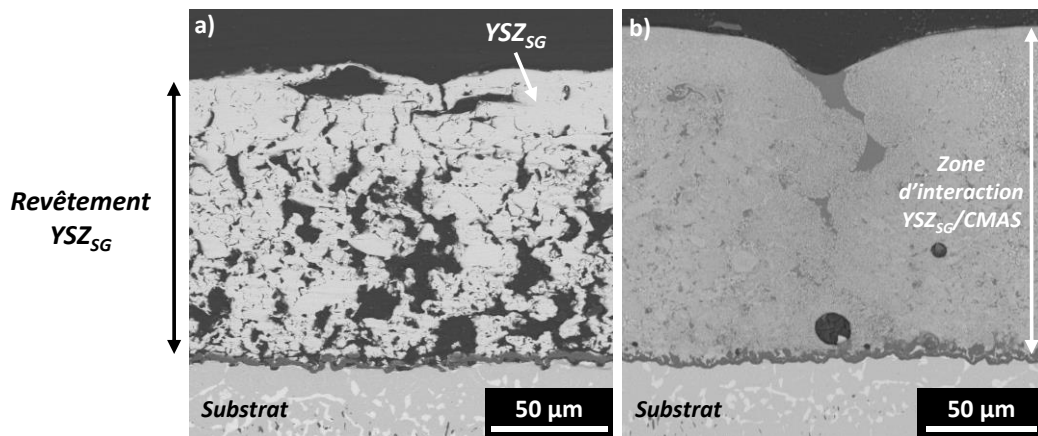


Figure 69 – Micrographie MEB du revêtement YSZ_{SG} après 1 heure à 1250 °C : a) sans CMAS ; b) en présence de CMAS

Dans ce cas, l'interaction avec le CMAS modèle conduit à une importante diminution de la porosité. Le revêtement nanostructuré YSZ_{SG} est désormais constitué de particules sphériques de zircono enrobées dans une phase vitreuse de CMAS (figure 70).

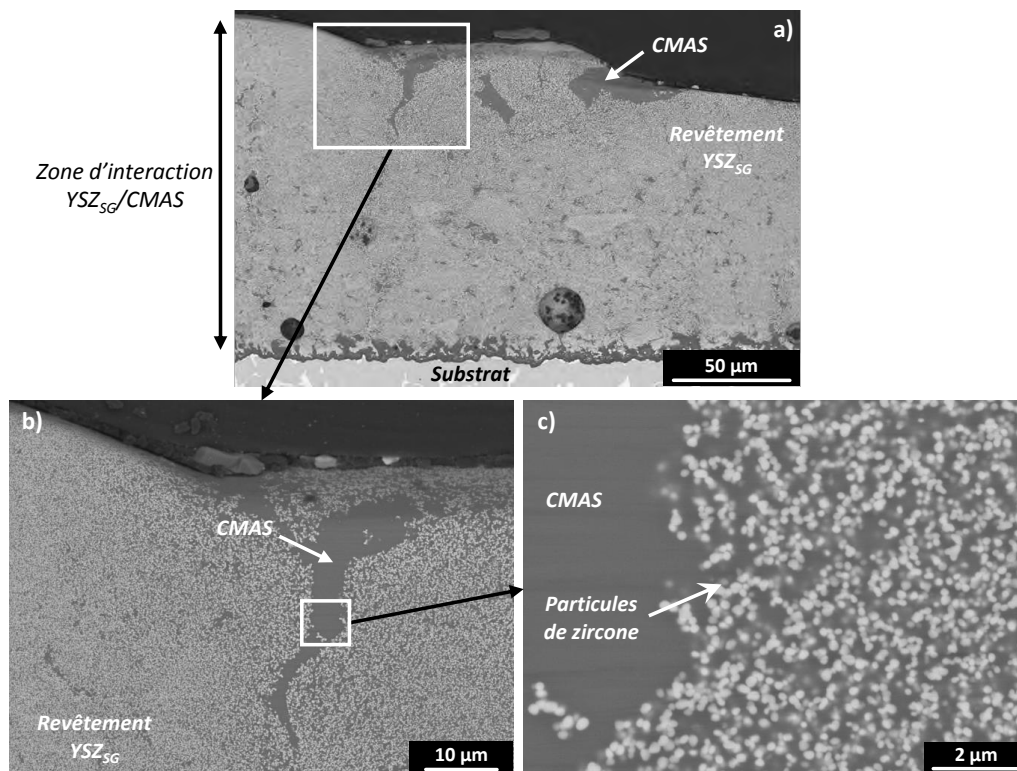


Figure 70 – a) Vue en coupe d'un revêtement YSZ_{SG} exposé aux CMAS à 1250 °C pendant 1 heure ; b) et c) focus sur la zone d'interaction

Ces clichés montrent que le phénomène de dissolution/reprécipitation a eu lieu dans l'intégralité du revêtement. La surface spécifique élevée du revêtement sol-gel a entraîné une interaction importante menant à l'infiltration totale de ce dernier. L'analyse chimique élémentaire révèle que le flux s'est propagé uniformément dans toute l'épaisseur du dépôt sol-gel (figure 71). Le CMAS (Ca, Mg, Si et Al) est retrouvé jusqu'à l'interface YSZ_{SG}/TGO.

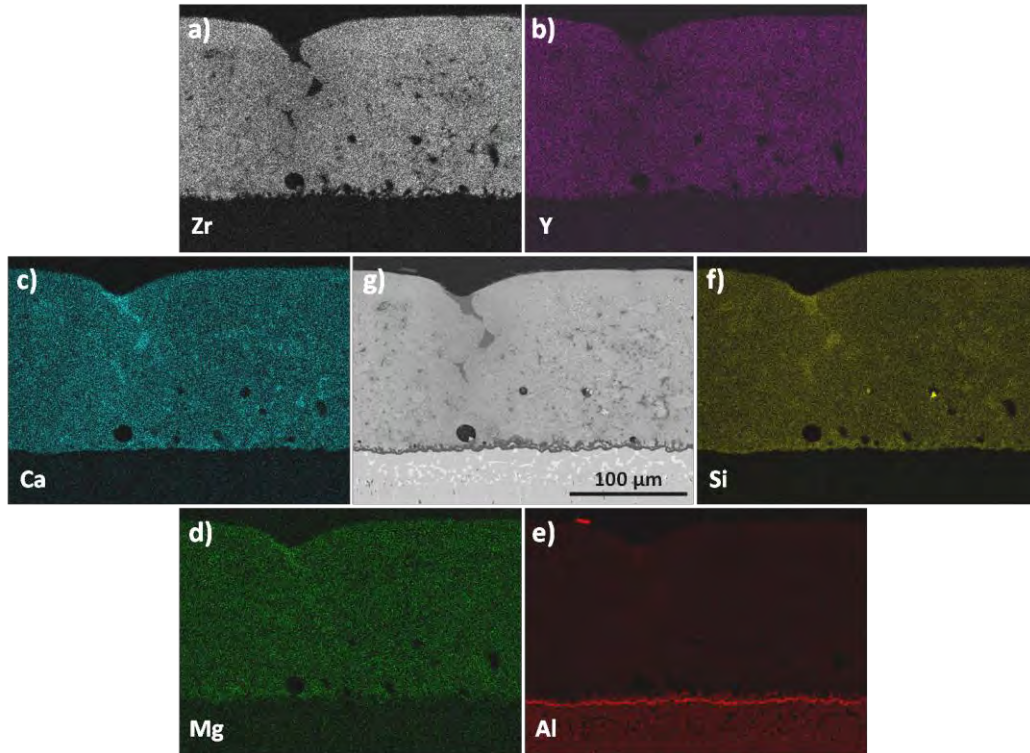


Figure 71 – Cartographie des éléments chimiques : a) Zr ; b) Y ; c) Ca ; d) Mg ; e) Al ; f) Si et g) micrographie du revêtement YSZ_{SG} après interaction avec le CMAS modèle à 1250 °C pendant 1 heure

Afin de comparer le mode de dégradation du système YSZ_{SG} à un revêtement YSZ_{EBPVD}, une barrière thermique réalisée par EBPVD est exposée au CMAS modèle dans les mêmes conditions opératoires. Les résultats sont présentés dans le paragraphe suivant.

I.5.2. Interaction entre le CMAS modèle et un revêtement YSZ_{EBPVD}

L'échantillon YSZ_{EBPVD} est soumis aux mêmes conditions d'interaction que précédemment. Après 1 heure d'exposition à 1250 °C, le haut des colonnes est fortement endommagé par le CMAS comme le montre la figure 72 b).

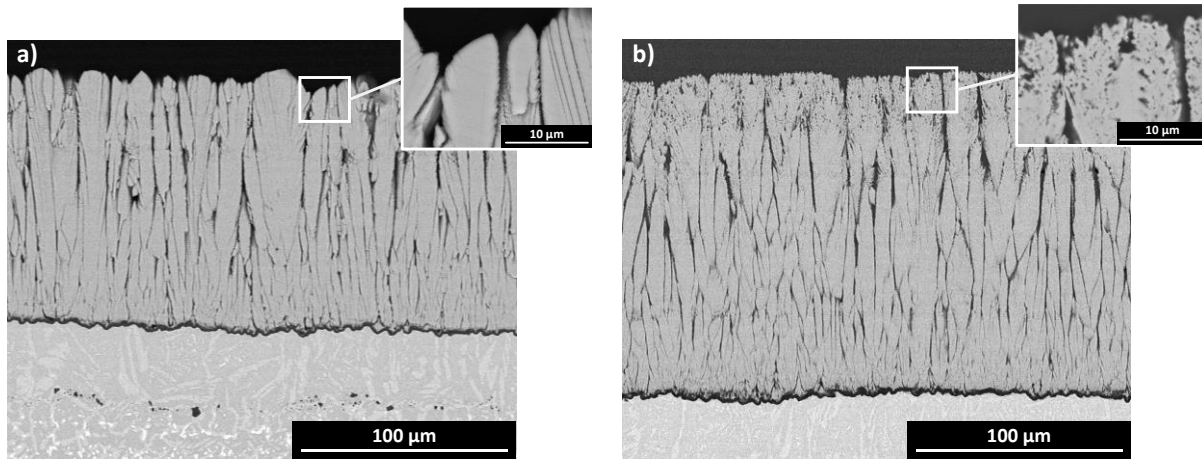


Figure 72 – Micrographie MEB du revêtement YSZ_{EBPVD} après 1 heure à 1250 °C : a) sans CMAS ; b) en présence de CMAS

Une importante dégradation microstructurale est visible sur les 50 premiers microns et la BT semble même avoir été, en partie, dissoute par le CMAS. Par ailleurs, l'analyse des éléments chimiques a permis de mettre en évidence que le silicate s'est infiltré dans la totalité de l'épaisseur de la BT. Cette infiltration est localisée principalement dans les espaces intercolonnaires.

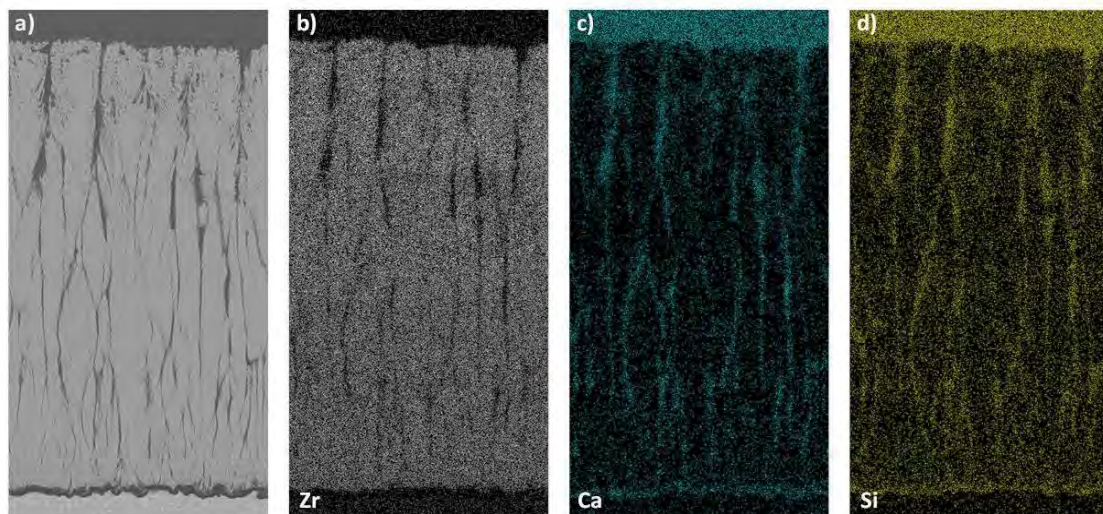


Figure 73 – a) Micrographie MEB du revêtement YSZ_{EBPVD} après interaction avec le CMAS synthétique à 1250 °C pendant 1 heure. Cartographie des éléments chimiques : b) Zr ; c) Ca ; d) Si

La comparaison entre les microstructures des revêtements YSZ_{SG} et YSZ_{EBPVD} après exposition au CMAS synthétique permet de mettre en évidence le rôle crucial que joue la microstructure initiale de la BT. En effet, la microstructure colonnaire d'une BT_{EBPVD} entraîne une infiltration préférentielle et directionnelle au sein de la porosité intercolonnaire. En ce qui concerne le revêtement sol-gel, la porosité non-orientée et la réactivité élevée de celui-ci provoquent une infiltration homogène, uniforme et conduisent à la formation d'une couche plus dense de type composite « YSZ-CMAS ».

Conclusion sur cette étude :

La méthodologie « étape-par-étape » suivie au cours de cette étude a permis de mettre en évidence les différents phénomènes qui entrent en jeu dans la dégradation de la zircone yttrée issue de la voie sol-gel par un CMAS modèle. Elle a révélé, que l'interaction entre le silicate et les systèmes YSZ_{SG} entraîne les mêmes phénomènes que lors de l'endommagement de BTs EBPVD ou APS reportés dans la littérature. Lorsque la température devient supérieure à la température de fusion du CMAS, le processus de dissolution/reprécipitation conduit bien à la déstabilisation de la phase t' - ZrO_2 et à la formation de phase m - ZrO_2 au refroidissement. Le CMAS est également apte à interagir fortement avec la zircone yttrée même sous forme de pastilles conduisant à une densification de la céramique. Par ailleurs, nous avons montré que la microstructure initiale des revêtements joue un rôle important. En effet, tandis que la microstructure orientée des BT_{EBPVD} conduit à une infiltration préférentielle dans les espaces intercolonnaires, la pénétration du CMAS au sein des revêtements sol-gel se fait de façon uniforme et homogène. Cette réactivité importante des matériaux issus de la voie sol-gel pourrait être exploitée et constituer un paramètre clé dans le développement d'une couche sacrificielle, possédant des propriétés barrières à la dégradation par les CMAS. Ce point sera développé ultérieurement.

II. Développement de systèmes « anti-CMAS » issus de la voie sol-gel

Dans la littérature, différents systèmes ont été envisagés pour limiter l'endommagement des barrières thermiques par les CMAS. Deux d'entre eux ont fait l'objet de nombreuses études car ils présentent un réel potentiel. Le premier consiste à élaborer des « systèmes barrière thermique » à base de zirconate de gadolinium $Gd_2Zr_2O_7$ (GZO) [1]. Le second, quant à lui, vise à incorporer les oxydes d'aluminium et de titane en solution solide au sein de la zircone yttrée ($YSZ+Al+Ti$) [2]. Lorsque les CMAS entrent en contact avec ces matériaux, des interactions chimiques vont s'amorcer conduisant à la modification de la composition chimique des silicates et/ou à la formation de nouvelles phases cristallines. Ce

sont ces produits d'interaction qui vont par la suite bloquer l'infiltration des CMAS au sein de la BT. Un schéma illustrant ces mécanismes est représenté sur la figure 24.

Dans cette partie, l'élaboration par voie sol-gel de ces deux systèmes et leur comportement vis-à-vis du CMAS modèle seront brièvement abordés. La majeure partie de l'élaboration de systèmes « anti-CMAS » par voie sol-gel portera en effet sur la mise en œuvre de l'oxyde d'yttrium.

II.1. Evaluation de solutions « anti-CMAS » issues de la littérature

II.1.1. Zirconate de gadolinium $Gd_2Zr_2O_7$ (GZO)

a) Principe d'interaction

A l'origine, les zirconates à structure pyrochlore $A_2Zr_2O_7$ (avec $A = Y, Nd, Gd, La, Sm$) ont été envisagés comme alternatives aux barrières thermiques 7YSZ dont le vieillissement à haute température conduit notamment à la transformation progressive de la phase t' en un mélange de phases tétragonale et cubique [68]. Ces composés possèdent en effet une conductivité thermique bien plus faible [169,170] que la zircone yttrée et présentent l'intérêt d'être stables à très haute température.

En 2008, Krämer et al. [1] publient une étude dévoilant les propriétés remarquables du zirconate de gadolinium $Gd_2Zr_2O_7$ pour lutter contre l'endommagement par les CMAS. Pour cela, un revêtement GZO élaboré par EBPVD est exposé à un CMAS modèle de composition 33 % CaO – 9 % MgO – 13 % $AlO_{1,5}$ – 45 % SiO_2 (% mol.) [83] pendant 4 heures à 1300 °C. Au terme de cet essai, ils observent que le CMAS a infiltré la porosité du revêtement uniquement sur 30 μm (figure 74), contrairement à un dépôt YSZ, où l'infiltration totale se produit après seulement quelques minutes.

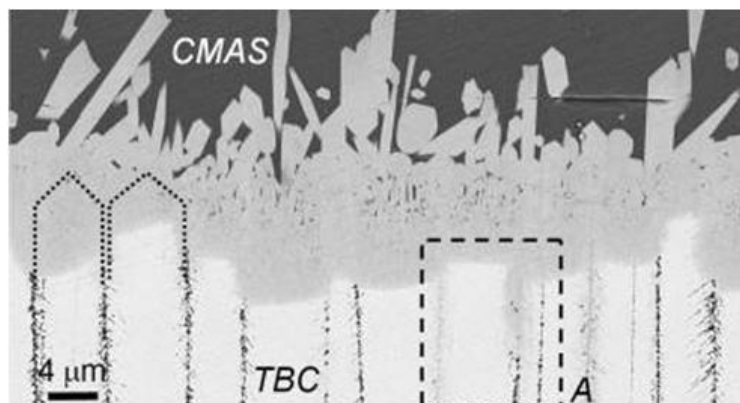


Figure 74 – Micrographie du revêtement $Gd_2Zr_2O_7$ élaboré par EBPVD après interaction avec un CMAS modèle à 1300 °C pendant 4 heures révélant la faible profondeur d'infiltration des silicates [1]

Un mélange de phases cristallines se forme après interaction et obstrue la porosité colonnaire du revêtement, empêchant ainsi les CMAS de s'infiltrer. Un schéma illustrant ce phénomène est représenté sur la figure 75.

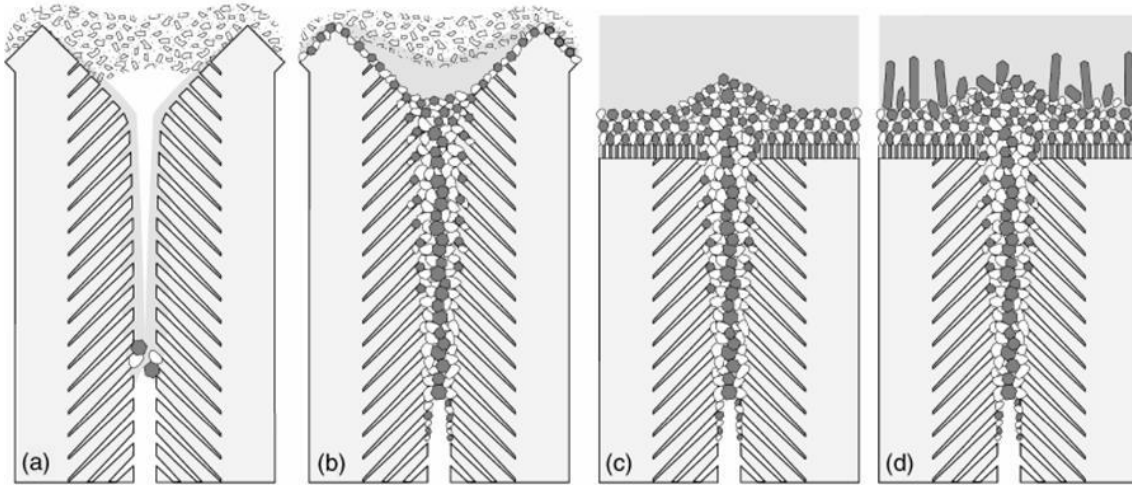


Figure 75 – Schéma représentant le mécanisme envisagé concernant la formation de la couche imperméable lors de l'interaction entre $Gd_2Zr_2O_7$ et les CMAS [1]

Dans un premier temps, les CMAS fondus se déposent sur la pièce et pénètrent en surface par la porosité et les fissures du revêtement. L'interaction entre ces deux composés mène à la dissolution de la phase pyrochlore $Gd_2Zr_2O_7$, et par conséquent à l'accumulation des éléments Gd^{3+} et Zr^{4+} dans la phase vitreuse. Le point clé assurant l'efficacité de ce système, repose ensuite sur la formation rapide d'une phase cristalline imperméable de type apatite $Ca_2Gd_8(SiO_4)_6O_2$ qui comble les espaces intercolonnaires et s'oppose ainsi à la future infiltration des CMAS. Des résultats similaires ont été obtenus dans le cas de revêtements GZO élaborés cette fois par APS [171,172].

Cependant, la phase pyrochlore $Gd_2Zr_2O_7$ possède une ténacité et un coefficient de dilatation thermique relativement plus faible ($9-10 \cdot 10^{-6} K^{-1}$) que la zircone yttrée [173] qui affectent de ce fait la tenue en oxydation cyclique de ces systèmes. De plus, celle-ci est connue pour être instable lorsqu'elle est en contact avec l'alumine Al_2O_3 [174–176]. Pour être viable, cette solution est donc généralement envisagée comme couche superficielle, déposée à la surface d'un revêtement YSZ standard [177].

b) Protocole de synthèse par voie sol-gel

Le zirconate de gadolinium $Gd_2Zr_2O_7$ est synthétisé par voie sol-gel afin d'évaluer ses propriétés vis-à-vis du CMAS modèle. Le protocole d'élaboration est présenté sur la figure 76.

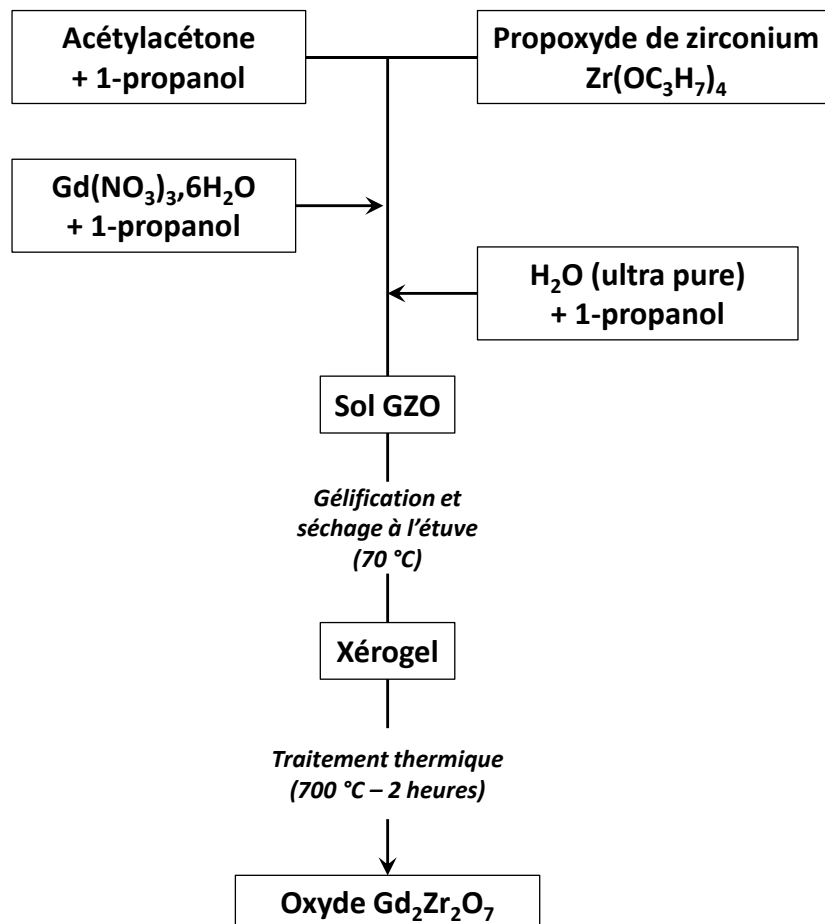


Figure 76 – Protocole d'élaboration de l'oxyde $Gd_2Zr_2O_7$ par voie sol-gel

Contrairement à l'élaboration de la zircone yttrée par voie sol-gel, le zirconate de gadolinium n'a pas été synthétisé en passant par l'étape de séchage supercritique. En effet, l'utilisation d'une quantité importante de nitrate de gadolinium au cours de la synthèse nous a imposé, pour des raisons de sécurité, de réaliser un séchage conventionnel à l'étuve. A l'issue de cette étape, un xérogel de ce matériau est formé.

La figure 77 représente la morphologie de la poudre GZO_{SG} obtenue après traitement thermique à 700 °C pendant 2 heures.

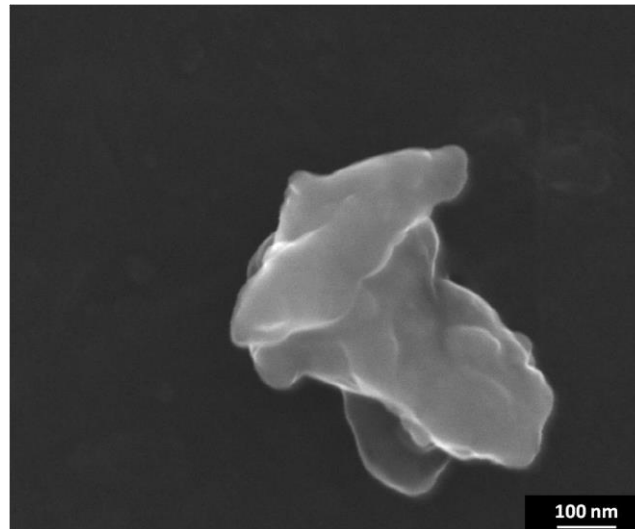


Figure 77 – Micrographie MEB de la poudre xérogel GZO_{SG} après traitement thermique de 2 heures à 700 °C

L'analyse par diffraction des rayons X permet de mettre en évidence que la phase $Gd_2Zr_2O_7$ est synthétisée sans aucune autre phase cristalline indésirable. A l'issue d'un traitement thermique à haute température (1250 °C – 4 heures), le matériau obtenu est cristallisé (figure 78).

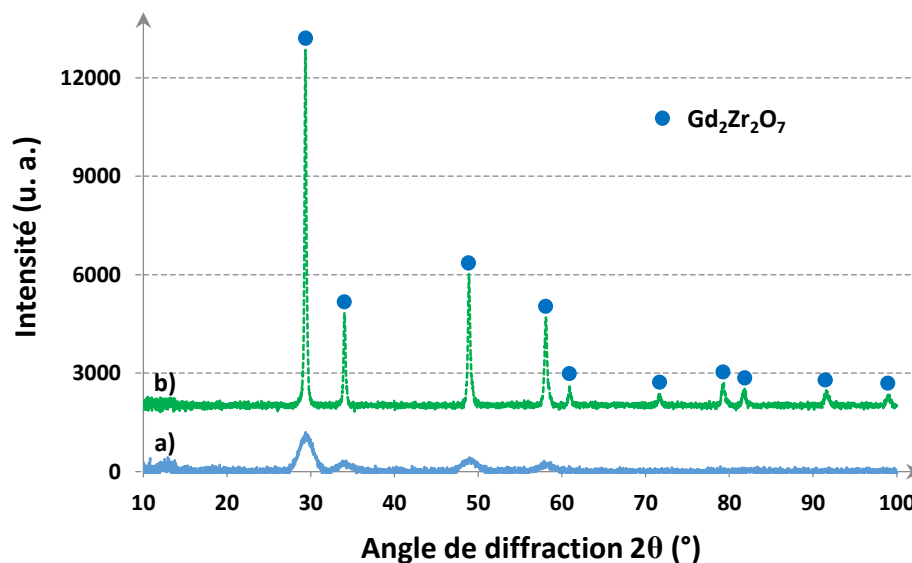


Figure 78 – Diffractogrammes (θ - 2θ , $K\alpha$, Cu) de la poudre xérogel GZO_{SG} : a) après 2 heures à 700 °C et b) après 4 heures à 1250 °C

c) Interaction entre la poudre de CMAS modèle et la poudre de xérogel GZO_{SG}

Les propriétés de ce matériau vis-à-vis du CMAS modèle ont été évaluées en suivant la première étape de l'étude de la réactivité entre le CMAS et la zircone yttrée (figure 49). Un mélange équimassique de poudre de CMAS synthétique et de poudre de GZO_{SG} (xérogel issu de la voie sol-gel) est réalisé afin de se placer dans les conditions extrêmes d'interaction

chimique. La poudre de zirconate de gadolinium est préalablement traitée thermiquement à 1250 °C pendant 4 heures afin d'obtenir un matériau cristallisé.

La figure 79 représente les diffractogrammes de la poudre GZO_{SG} de référence (figure 79, a) et après interaction avec le CMAS modèle à 1250 °C pendant 1 heure (figure 79, b).

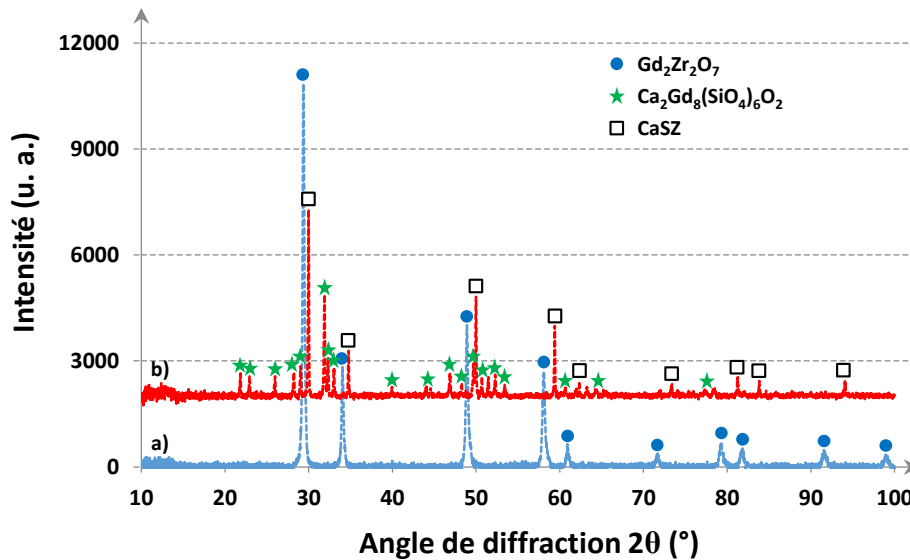


Figure 79 – Diffractogrammes (ϑ - 2ϑ , K_{α} Cu) des poudres GZO_{SG} après traitement thermique à 1250 °C : a) 4 heures sans CMAS ; b) 1 heure avec CMAS

Comme attendu, l'interaction entre le CMAS et $Gd_2Zr_2O_7$ conduit à la formation de la phase cristalline silicatée $Ca_2Gd_8(SiO_4)_6O_2$ ainsi qu'à la précipitation de zircone stabilisée au calcium. Les résultats d'autres essais réalisés à différentes températures et durées d'exposition ont conduit à des résultats similaires.

II.1.2. Aluminaire de titane en solution solide dans YSZ

a) Principe d'interaction

Ce type de système a été proposé par Aygun et al. [2,178] dans le but de modifier localement la composition chimique des CMAS et entraîner leur cristallisation. Ce système consiste en l'incorporation d'alumine et d'oxyde de titane en solution solide dans la zircone yttrée. La composition chimique de ce composé est la suivante : 71,4 % ZrO_2 – 3,6 % Y_2O_3 – 20 % Al_2O_3 – 5 % TiO_2 . Le revêtement élaboré par SPPS, joue alors le rôle de réservoir en aluminium et en titane et est exposé aux CMAS à 1121 °C [2]. Lorsque les CMAS interagissent avec cette couche, l'aluminium et le titane sont dissous dans les silicates. L'enrichissement en aluminium qui en résulte, modifie la composition chimique locale des CMAS, provoquant ainsi le déplacement du domaine pseudo-wollastonite vers le domaine

anorthite $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, connu pour cristalliser plus facilement (voir le diagramme ternaire $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ sur la figure 80). Par ailleurs, la présence de titane qui joue le rôle d'agent nucléant, facilite la recristallisation de cette phase. L'apparition de ce composé entraîne alors l'arrêt de l'infiltration des CMAS dans la porosité de la barrière thermique.

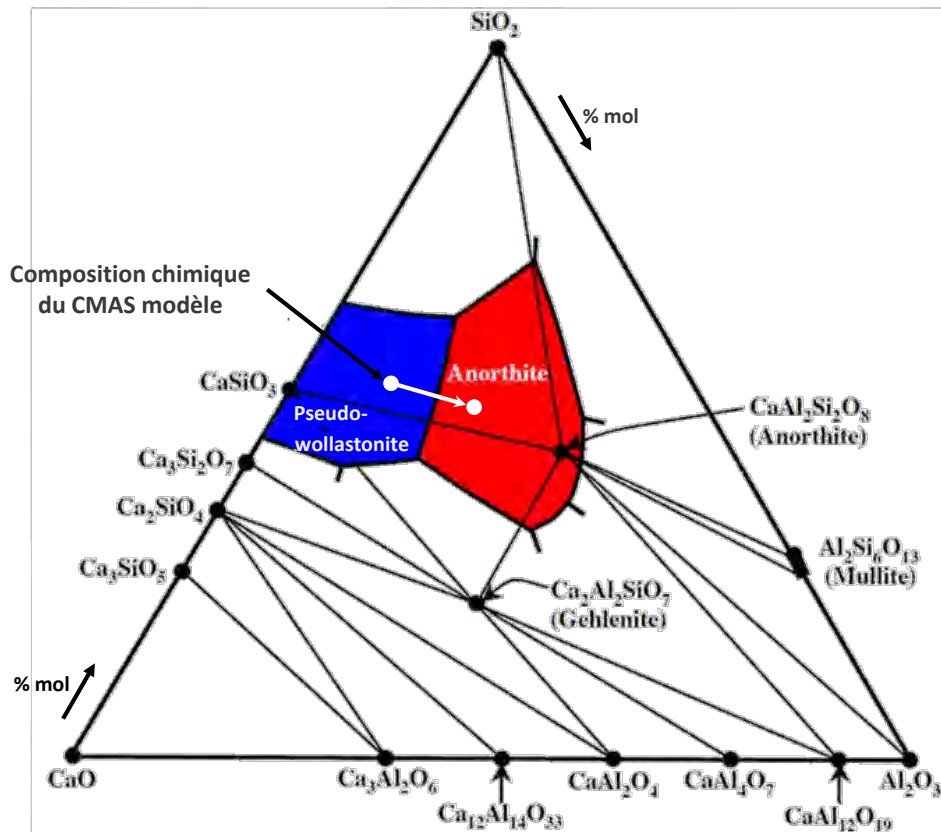


Figure 80 – Diagramme ternaire $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ [2]

Dans la partie suivante, nous étudierons uniquement le comportement d'un système mixte constitué d'oxyde d'aluminium et de titane ($\text{Al}_2\text{O}_3 - 5\% \text{TiO}_2$ noté A-5T_{SG} par la suite), vis-à-vis du CMAS modèle.

b) Protocole de synthèse par voie sol-gel

Ici encore le procédé sol-gel a été utilisé pour synthétiser ce matériau. Le protocole suivi pour son élaboration est représenté ci-après.

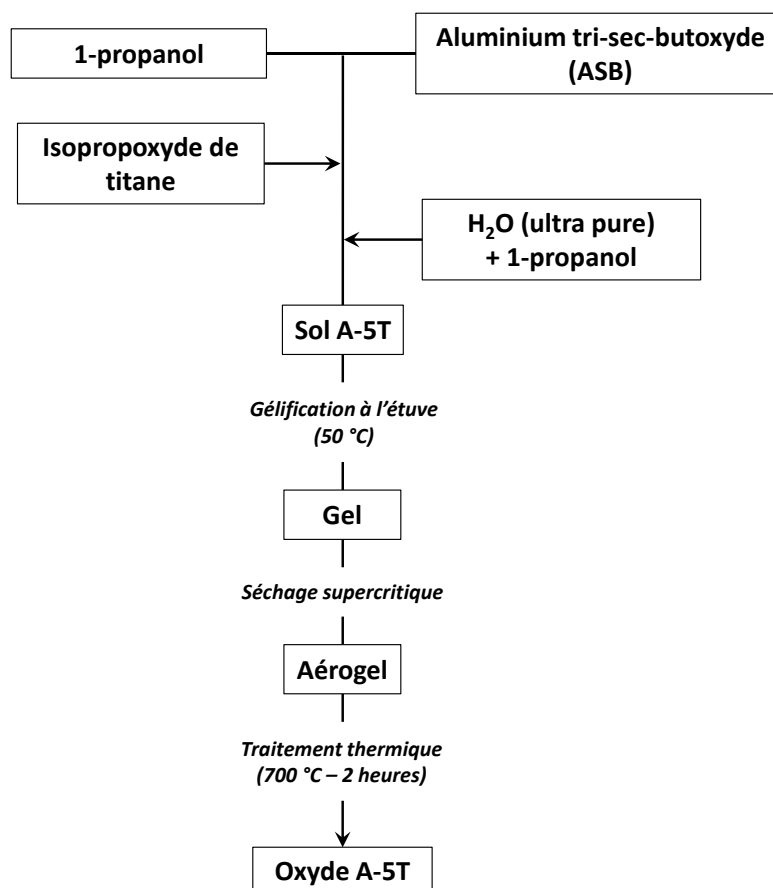


Figure 81 – Protocole d'élaboration du composé A-5T par voie sol-gel

Afin de favoriser la formation de particules de taille nanométrique, un séchage dans les conditions supercritiques du 1-propanol a été choisi. Les particules d'aérogel obtenues présentent une surface spécifique proche de 280 m²/g. Comme on peut le voir sur la micrographie (figure 82), la poudre synthétisée est constituée d'un mélange de particules nanométriques d'Al₂O₃ (aiguilles/plaquettes) et de TiO₂ (sphéroïdes) bien différenciées et non d'une solution solide Al₂O₃ – TiO₂.

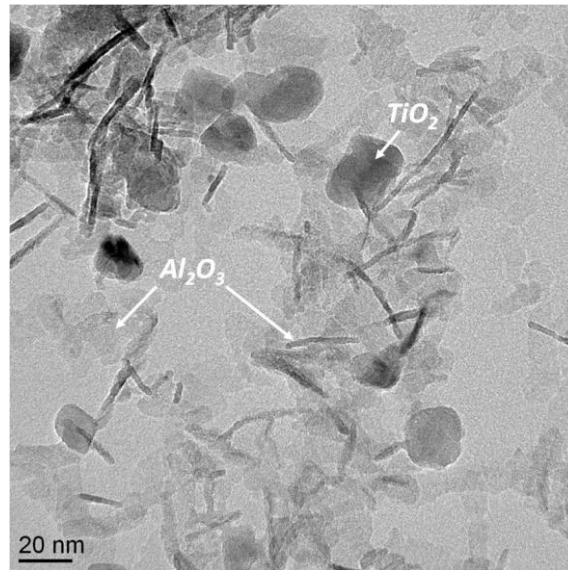


Figure 82 – Micrographie MET haute résolution des particules d'aérogel Al_2O_3 et TiO_2

La figure 83 représente les diffractogrammes de la poudre obtenue après traitements thermiques à 700 °C pendant 2 heures et à 1100 °C pendant 4 heures.

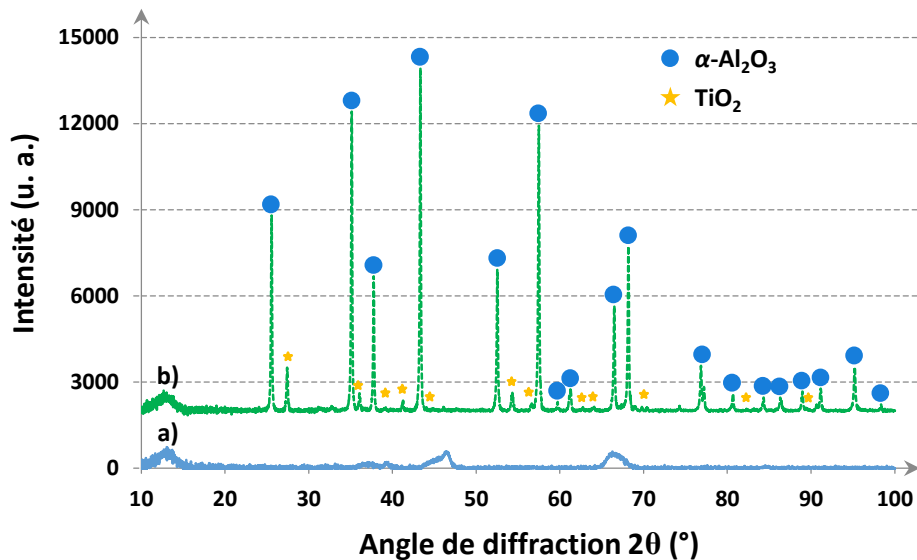


Figure 83 – Diffractogrammes (θ - 2θ , $K\alpha$ Cu) de la poudre d'aérogel A-5TSG : a) après 2 heures à 700 °C et b) après 4 heures à 1100 °C

L'analyse par diffraction des rayons X met en évidence la formation de corindon ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) et de rutile TiO_2 à l'issue du traitement thermique à 1100 °C pendant 4 heures.

c) Interaction entre la poudre de CMAS modèle et la poudre d'aérogel A-5TSG

Comme pour le système précédent, ce matériau a été mis en interaction avec le CMAS modèle en réalisant un mélange équimassique de poudre de silicates et de poudre d'aérogel A-5TSG (étape 1, figure 49) afin d'identifier les composés chimiques susceptibles de

se former. La figure 84 représente les diffractogrammes du matériau A-5T_{SG} avant et après exposition au CMAS à 1250 °C pendant 1 heure.

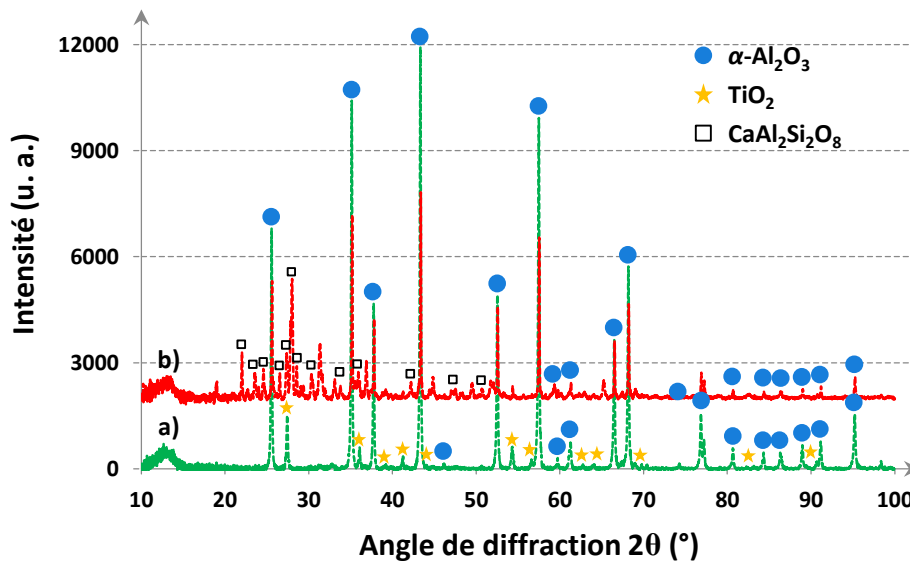


Figure 84 – Diffractogrammes (ϑ - 2ϑ , K_{α} Cu) des poudres A-5T_{SG} a) avant interaction avec les CMAS ; b) après 1 heure à 1250 °C en présence de CMAS synthétiques

L'interaction entre ces deux matériaux entraîne bien la formation de la phase anorthite $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ainsi que d'autres composés réactionnels. Le nombre important d'éléments chimiques rend l'identification de l'ensemble des composés cristallins formés après interaction difficile par diffraction des rayons X.

Les deux systèmes anti-CMAS exposés précédemment, ont fait l'objet de multiples études et sont soumis à de nombreux brevets actuellement déposés par divers acteurs académiques ou industriels. Cet aspect nous a conduits, après échange avec les partenaires impliqués dans cette thèse (SNECMA, DGA), à envisager le développement d'une solution alternative innovante.

II.2. Etude du comportement de systèmes architecturés sol-gel/EBPVD vis-à-vis du CMAS modèle

L'objectif est ici de tirer profit de la réactivité élevée et de la microstructure non-orientée des dépôts sol-gel, pour former une couche sacrificielle susceptible de limiter la dégradation des BTs industrielles. Dans cette partie, le comportement d'un revêtement sol-gel déposé par dip-coating sur BT_{EBPVD} (figure 85) sera donc étudié. Dans un premier temps, le comportement vis-à-vis du CMAS modèle d'une couche YSZ (issue de poudre commerciale Tosoh-8Y et notée YSZ_{TZ-8Y} ci-après) déposée sur une BT_{EBPVD} est évalué.

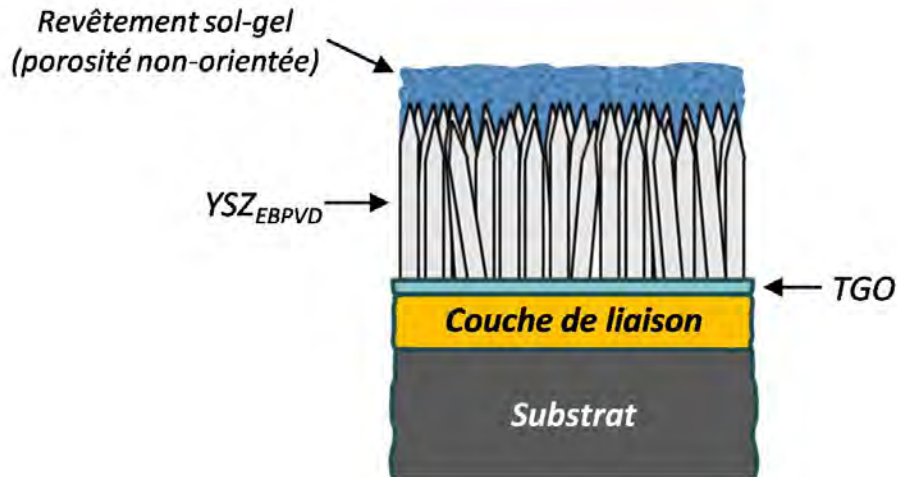


Figure 85 – Représentation schématique d'un système BT architecturé sol-gel/EBPVD

II.2.1. Elaboration d'un dépôt YSZ_{TZ-8Y} sur barrière thermique EBPVD

a) Elaboration des revêtements YSZ_{TZ-8Y}

Dans cette étude, le revêtement sol-gel est réalisé à partir d'un sol chargé contenant une poudre commerciale Tosoh-8Y dispersée dans un sol précurseur YSZ. Cette dernière présente une structure quadratique et une taille de particules monodisperse (~ 100 nm). Le protocole ainsi que les proportions des différents composés utilisés pour élaborer le sol chargé sont représentés sur la figure 86. Le dépôt de la couche YSZ_{TZ-8Y} sur la barrière thermique EBPVD est réalisé par dip-coating avec une vitesse de trempage-retrait de 250 mm/min.

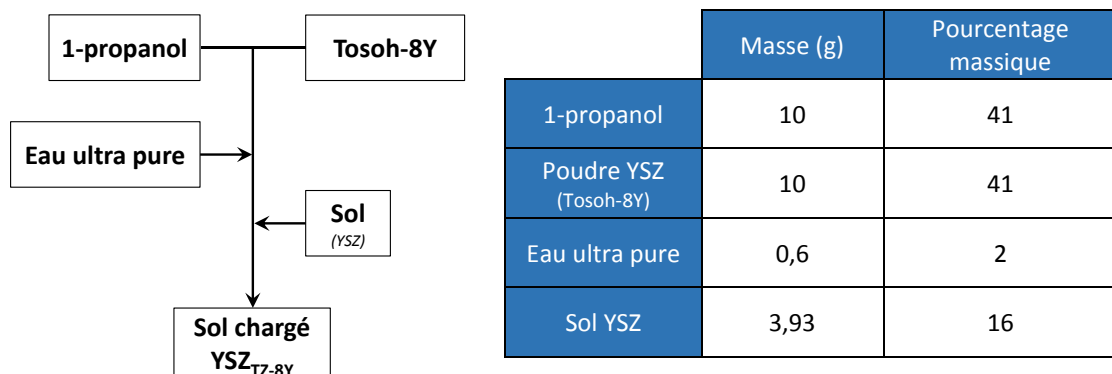


Figure 86 – Protocole d'élaboration du sol chargé de Tosoh-8Y et proportions des différents composés

Les substrats sur lesquels le dépôt sol-gel est réalisé sont constitués d'un superalliage base nickel AM1, d'une sous-couche de type (Ni,Pt)Al et sont revêtus d'une barrière thermique YSZ_{EBPVD} de 150 μm d'épaisseur. A l'issue du dépôt de la couche sol-gel YSZ_{TZ-8Y} , l'ensemble est traité thermiquement en suivant le cycle thermique décrit sur la figure 45.

L'observation en coupe de cet échantillon met en évidence une épaisseur d'environ 30 μm avec une porosité non orientée du dépôt sol-gel $\text{YSZ}_{\text{TZ-8Y}}$.

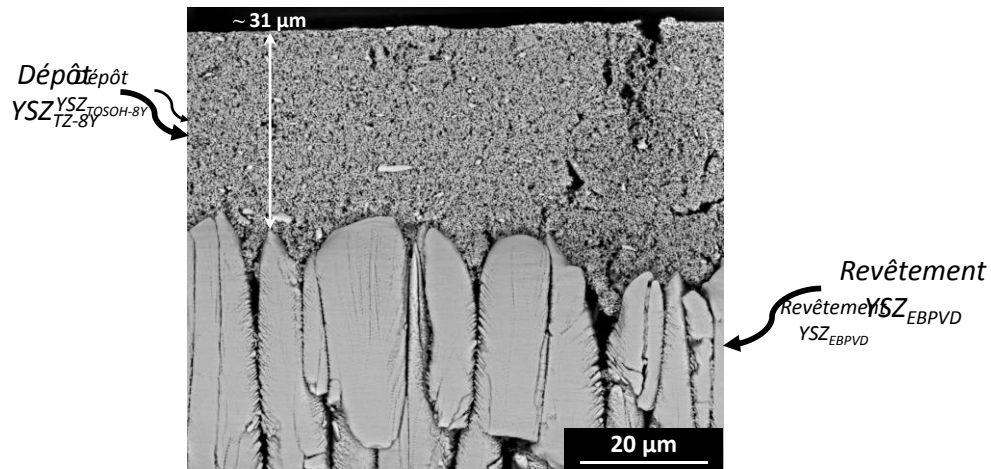


Figure 87 – Micrographie MEB du dépôt sol-gel sur revêtement EBPVD après traitement thermique à 1100 °C pendant 2 heures

La granulométrie fine de la poudre Tosoh-8Y utilisée facilite son infiltration dans les espaces intercolonnaires et apporte un effet nivelant au revêtement EBPVD. Par ailleurs, l'affinité entre les deux couches favorise la formation de ponts de frittage assurant ainsi la liaison entre les deux types de dépôts.

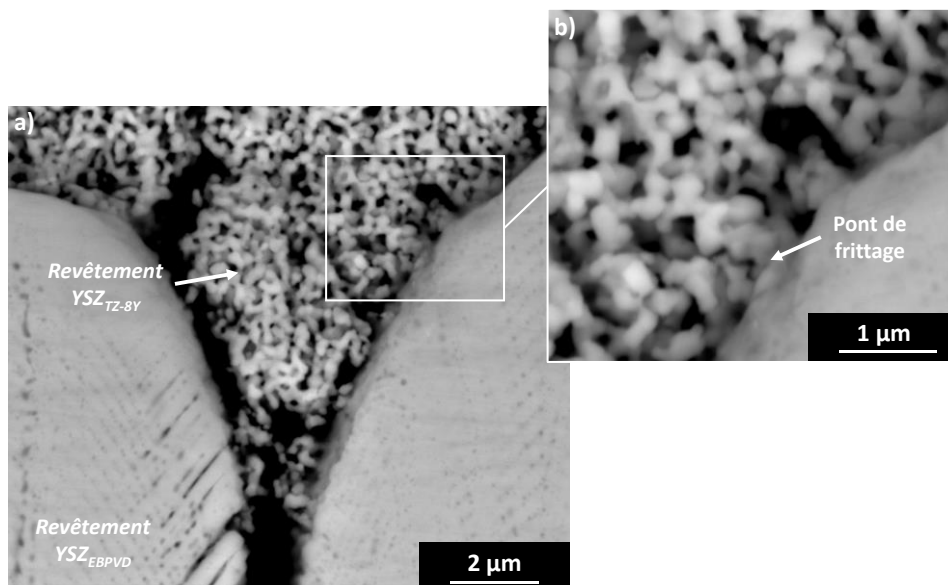


Figure 88 – Micrographie MEB représentant la formation de ponts de frittage entre les revêtements $\text{YSZ}_{\text{EBPVD}}$ et $\text{YSZ}_{\text{TZ-8Y}}$

b) Interaction entre le système $\text{YSZ}_{\text{TZ-8Y}}/\text{YSZ}_{\text{EBPVD}}$ et le CMAS modèle

Ce système a par la suite été exposé au CMAS modèle ($\sim 10 \text{ mg}/\text{cm}^2$) à 1250 °C pendant 1 heure afin de confirmer ou non l'influence du revêtement sol-gel déposé sur la BT_{EBPVD} (figure 89). L'échantillon est inséré dans le four préchauffé à la température de l'essai.

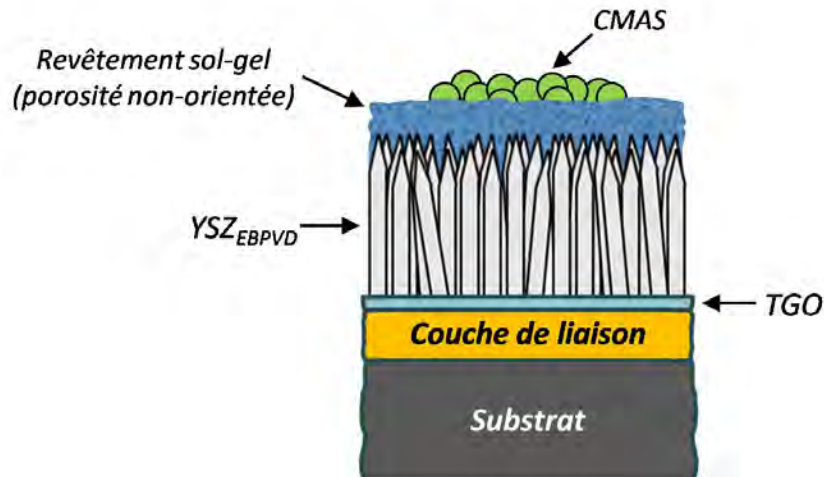


Figure 89 – Représentation schématique du système BT architecturé EBPVD/sol-gel exposé aux CMAS

A l'issue de cet essai, on remarque que le CMAS a fortement interagi avec le revêtement sol-gel (figure 90). Ce dernier présente désormais une microstructure constituée de particules sphériques de zircone, qui témoignent du phénomène de dissolution/reprécipitation de la couche YSZ_{TZ-8Y} initiale.

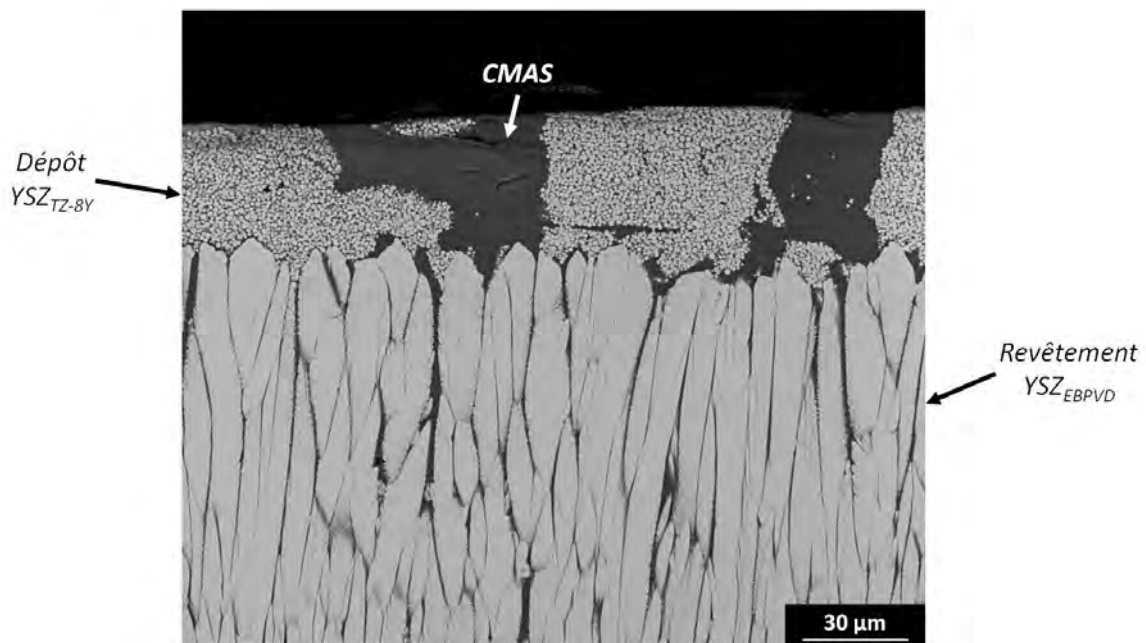


Figure 90 – Micrographie MEB du système architecturé YSZ_{TZ-8Y}/YSZ_{EBPVD} après exposition au CMAS modèle à 1250 °C pendant 1 heure

Par ailleurs, on distingue une accumulation du silicate dans le réseau de fissures de la couche sol-gel (figure 91) et l'analyse chimique révèle la présence de CMAS jusqu'à l'interface BT_{EBPVD}/TGO (figure 92).

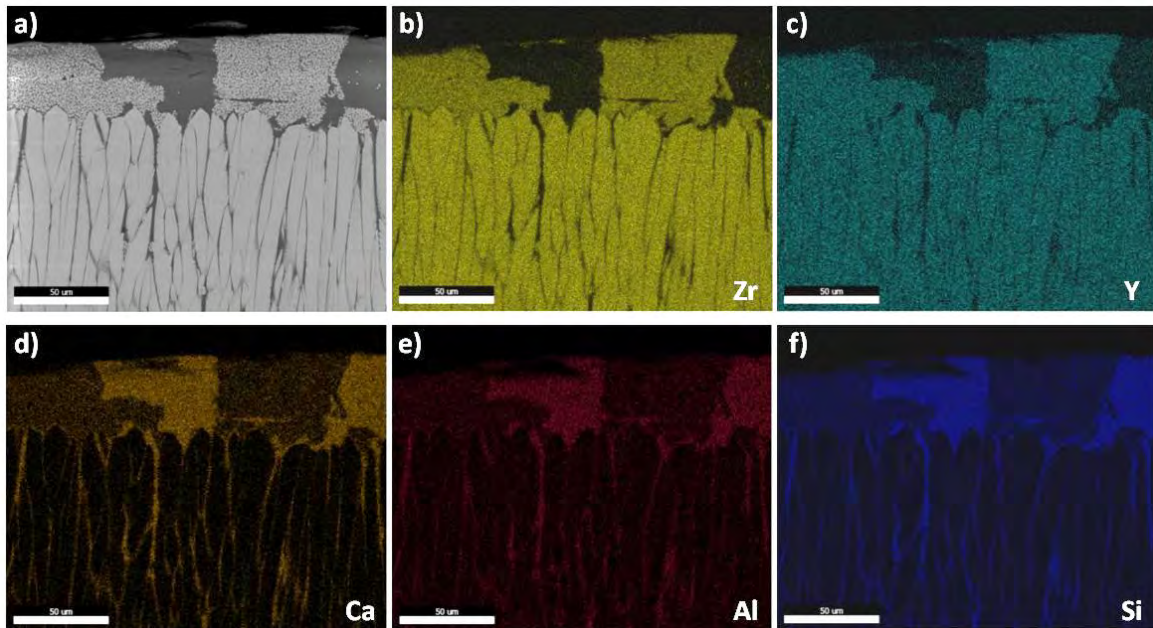


Figure 91 – a) Micrographie MEB du système YSZ_{TZ-8Y}/YSZ_{EBPVD} après interaction avec le CMAS modèle à 1250 °C pendant 1 heure ; Cartographie des éléments chimiques : b) Zr ; c) Y ; d) Ca ; e) Al ; f) Si

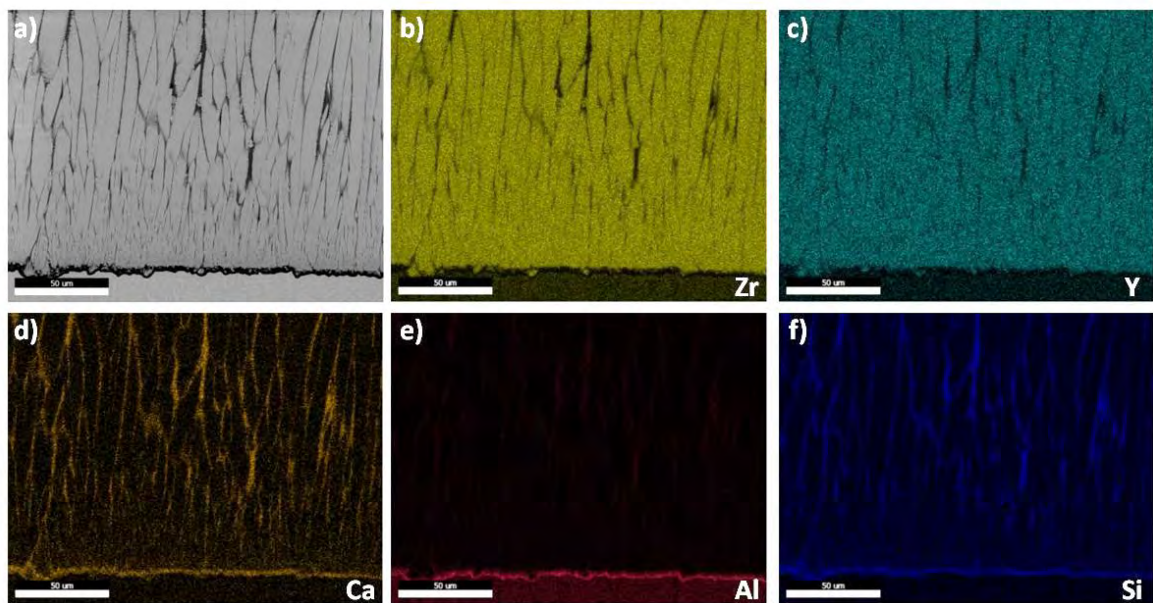


Figure 92 – a) Micrographie de l'interface $(YSZ_{TZ-8Y}/YSZ_{EBPVD})/TGO$ après interaction avec le CMAS modèle à 1250 °C pendant 1 heure ; Cartographie des éléments chimiques : b) Zr ; c) Y ; d) Ca ; e) Al ; f) Si

Bien que l'infiltration du CMAS modèle ne soit pas bloquée, on remarque une nette atténuation de la dégradation microstructurale de la BT_{EBPVD} . En effet, la présence du revêtement YSZ_{TZ-8Y} , a contraint le CMAS à interagir avec celui-ci avant d'entrer en contact avec la BT sous-jacente. La dissolution du dépôt superficiel YSZ_{TZ-8Y} et l'accumulation des éléments Y et Zr au sein du silicate semble donc avoir une influence sur la réactivité du CMAS.

Cette étude a permis de mettre en évidence qu'il est possible d'élaborer des systèmes architecturés YSZ_{SG}/YSZ_{EBPVD} . Au-delà de l'effet nivelant et de l'affinité importante du revêtement YSZ_{TZ-8Y} vis-à-vis de la BT_{EBPVD} , nous avons vu qu'il joue le rôle de couche sacrificielle. La dissolution de celle-ci par le CMAS modèle provoque une modification de la composition chimique locale du silicate qui se retrouve enrichi en Y et en Zr. Cette interaction préalable, avant d'atteindre le dépôt EBPVD, se traduit par une atténuation de la dégradation microstructurale de la BT_{EBPVD} .

L'influence de la composition chimique de la couche « anti-CMAS » a été démontrée dans le cas des composés $Gd_2Zr_2O_7$ et $YSZ+Al+Ti$ présentés précédemment dans la partie II.1. Dans notre étude, il semblerait que les éléments Zr et/ou Y de la couche superficielle YSZ_{TZ-8Y} aient apporté une contribution favorable à la limitation de l'endommagement de la BT_{EBPVD} sous-jacente. Cependant, l'étude de la dégradation des barrières thermiques YSZ_{EBPVD} montre que le zirconium (majoritairement présent dans ce composé) n'a pas d'influence notable sur la réactivité des CMAS, puisqu'une fois dissoute, la zircone reprécipite sous sa forme monoclinique, et la dégradation se poursuit. A partir de ce constat, nous avons donc envisagé de faire évoluer la composition chimique de la couche sol-gel superficielle en remplaçant la zircone yttrée (Tosoh-8Y) par l'oxyde d'yttrium Y_2O_3 .

Ce choix est conforté par l'article de Drexler et al. [105] dont l'étude porte sur l'influence de la teneur en solutés (tels que Y^{3+} , Gd^{3+} et Yb^{3+}) vis-à-vis de l'interaction avec les CMAS. Le terme « soluté » définit ici, tout cation, autre que Zr^{4+} , pouvant être incorporé dans la composition chimique de la barrière thermique. Ainsi, l'auteur remarque que l'infiltration d'une pastille $Y_2Zr_2O_7$ est fortement limitée après 24 heures d'exposition aux CMAS à 1200 °C. La profondeur de pénétration n'est que de $20 \pm 3 \mu m$ contre environ $263 \pm 12 \mu m$ pour une pastille 7YSZ exposée aux mêmes conditions. Ces travaux dévoilent par la même occasion, que le cation Y^{3+} est plus efficace que Yb^{3+} et Gd^{3+} pour stopper l'infiltration des CMAS dans la pastille céramique. Celui-ci réagit quasi instantanément avec les silicates pour former la phase apatite $Ca_4Y_6O(SiO_4)_6$ qui inhibe l'infiltration.

Dans la partie suivante, le revêtement sol-gel YSZ_{TZ-8Y} a donc été remplacé par un revêtement à base d'yttrine Y_2O_3 . Ce dernier, également synthétisé par voie sol-gel, sera par la suite dénommé YO_{SG} .

II.2.2. Elaboration d'un dépôt YO_{SG} sur barrière thermique EBPVD

Dans cette partie, il s'agit d'évaluer le comportement d'un revêtement à base d'yttrine déposé sur BT_{EBPVD} vis-à-vis du CMAS modèle. Cette couche jouera le rôle de revêtement sacrificiel afin d'enrichir le CMAS en yttrium.

a) Synthèse de l'oxyde d'yttrium par voie sol-gel

L'yttrine est synthétisée en suivant le protocole décrit par Dupont et al. [179]. Dans cet article, il est présenté l'influence de différents agents chélatants ainsi que l'effet de la température de traitement thermique sur la morphologie des particules d'yttrine synthétisées. Pour notre application, le choix s'est porté sur l'utilisation de l'acide malonique (ratio : $\frac{[\text{acide malonique}]}{[Y]} = 2$) afin d'obtenir des particules à morphologie sphérique. Dans ce cas, un phénomène d'auto-combustion est observé à 270 °C entraînant la formation d'un matériau ultra-poreux. La figure 93 représente le protocole d'élaboration de l'oxyde d'yttrium.

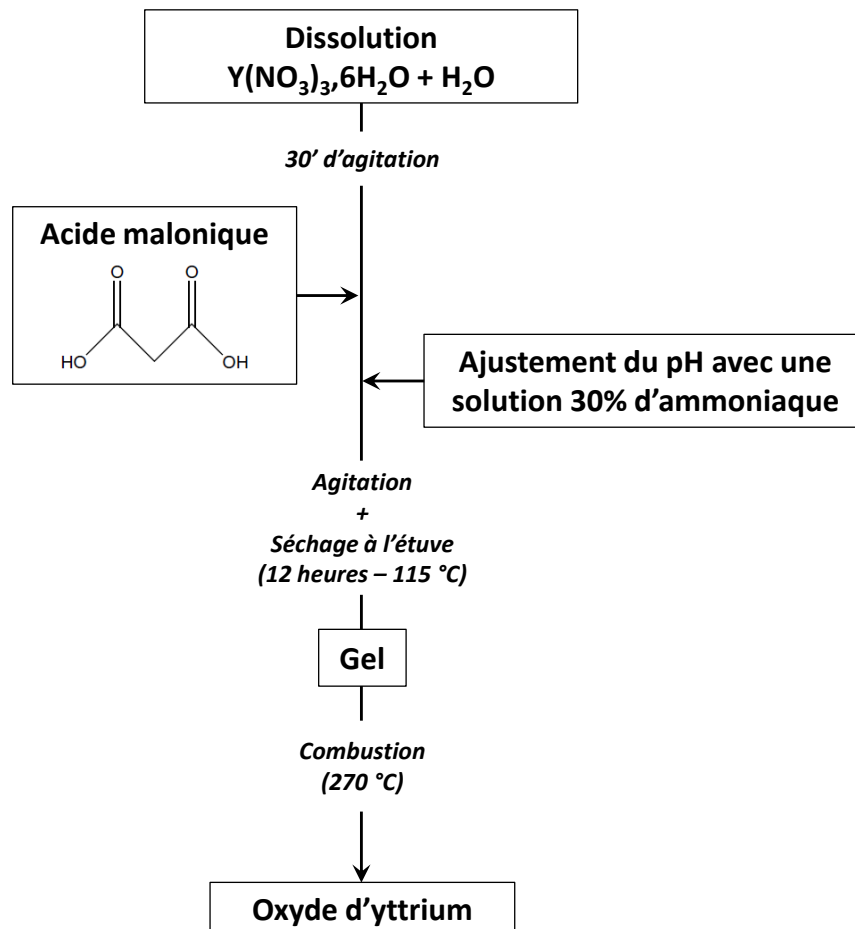


Figure 93 – Protocole de synthèse de l'oxyde d'yttrium par voie sol-gel

Le matériau se présente sous forme de « cendres » très volumineuses généralement de couleur grise après combustion. L'analyse par diffraction des rayons X (figure 94) montre que la poudre YO_{SG} est déjà cristallisée à l'issue de la combustion.

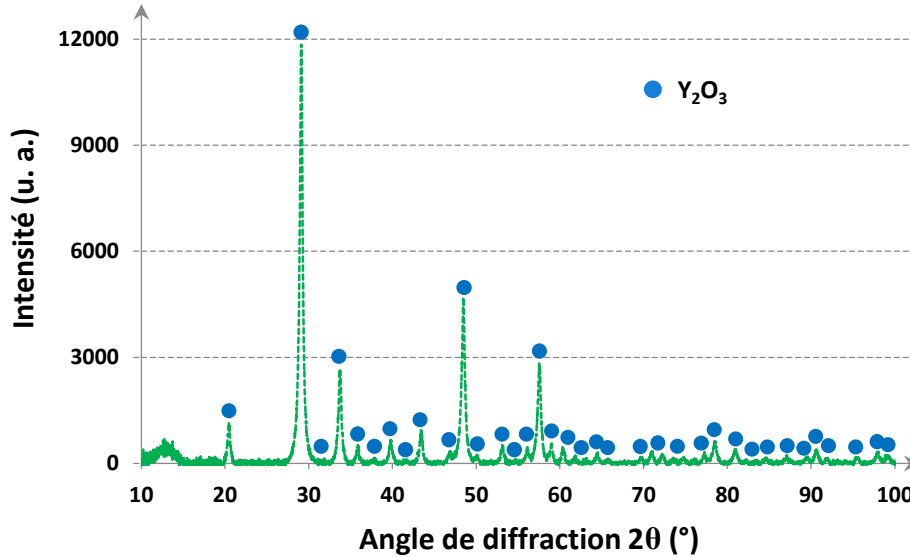


Figure 94 – Diffractogramme (θ - 2θ , K_{α} Cu) de la poudre YO_{SG} brut de combustion

Un traitement thermique à 700 °C pendant 2 heures est réalisé afin d'éliminer les résidus de composés organiques. La poudre YO_{SG} obtenue est extrêmement poreuse, aérée et constituée de particules nanométriques (figure 95).

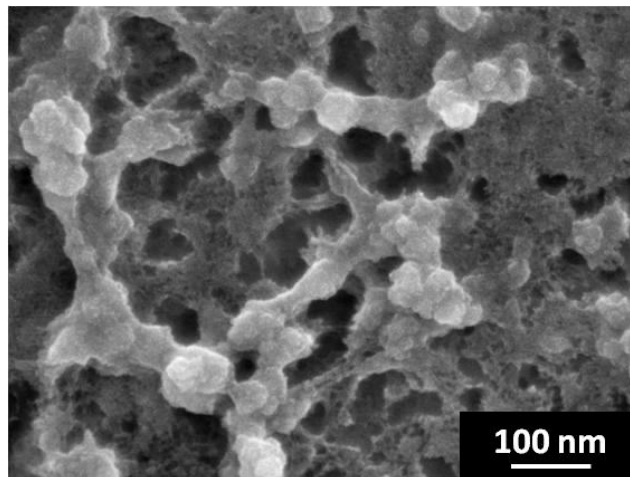


Figure 95 – Micrographie MEB de la poudre YO_{SG} à l'issue de la synthèse

L'yttrine est, par la suite, traitée thermiquement à 1100 °C pendant 2 heures selon le profil thermique exposé sur la figure 45, avant d'être exposée au CMAS modèle.

b) Interaction entre la poudre de CMAS modèle et la poudre YO_{SG}

La première étape suivie lors de l'étude de l'interaction entre le CMAS modèle et YSZ_{SG} (figure 49) est reprise ici. Un mélange équimassique des deux poudres est donc réalisé

et le comportement thermique de l'oxyde d'yttrium YO_{SG} vis-à-vis du CMAS est évalué en fonction du temps d'exposition et de la température.

- **Essai à 1100 °C :**

La figure 96 représente les diffractogrammes de la poudre YO_{SG} de référence avant (a) et après interaction avec le CMAS modèle (b) pendant 15 minutes à 1100 °C.

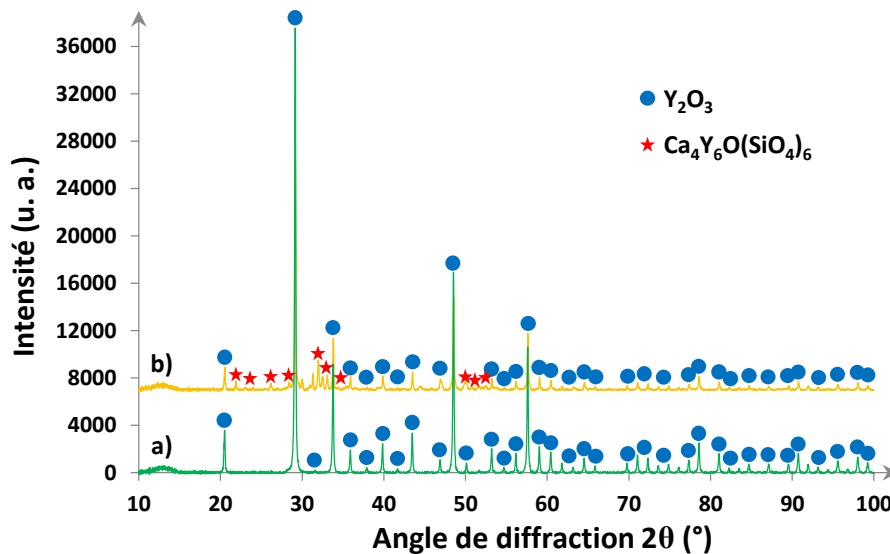


Figure 96 – Diffractogrammes (θ - 2θ , $K\alpha$ Cu) des poudres YO_{SG} après traitement thermique à 1100 °C : a) 2 heures sans CMAS ; b) 15 minutes avec CMAS

L'analyse par diffraction des rayons X montre que l'oxyde d'yttrium interagit rapidement avec le silicate même à basse température (1100 °C), ce qui était attendu. En effet, on remarque l'apparition de pics de diffraction, non attribuables à la cristallisation du CMAS comme c'était le cas lors de l'étude de l'interaction entre poudre de CMAS et poudre YSZ_{SG} (figure 49, étape 1). Au terme du traitement thermique, l'yttrium a été consommé par le CMAS modèle pour former un composé de type $Ca_4Y_6O(SiO_4)_6$. Par ailleurs, il est intéressant de noter que l'yttrine est toujours présente à la fin de cet essai.

- **Essais à 1250 °C :**

Dans ces conditions, le point de fusion du CMAS synthétique est dépassé et l'interaction avec l'yttrine est donc plus importante que dans le cas précédent. La figure 97 représente une particule du système CMAS/ YO_{SG} après interaction à 1250 °C pendant 1 heure.

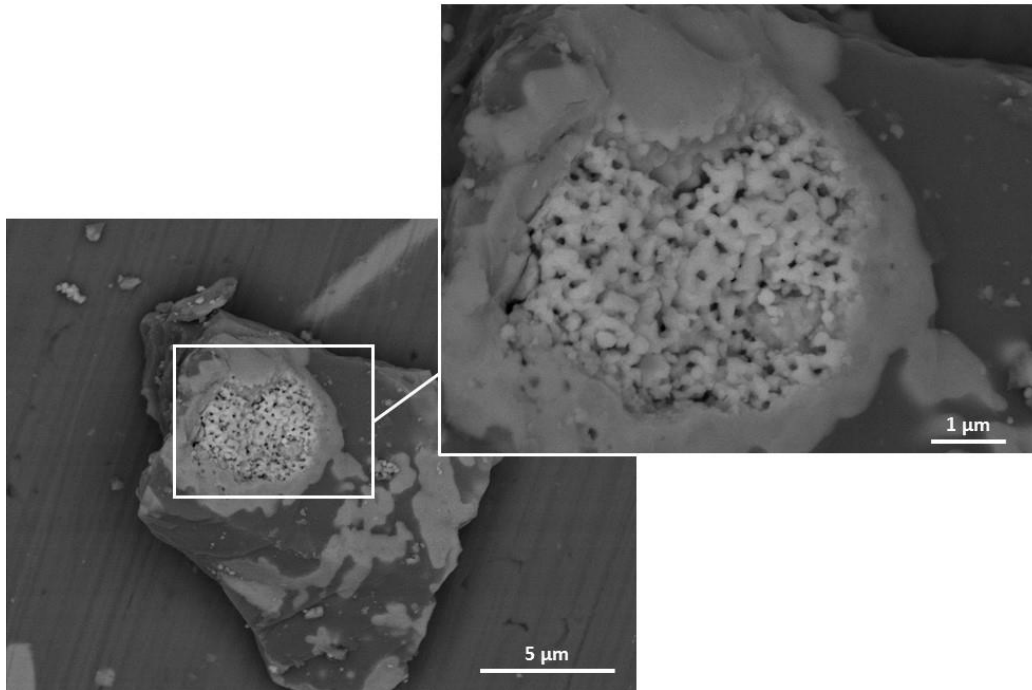


Figure 97 – Micrographie MEB d'une particule CMAS/YO_{5G} après interaction à 1250 °C pendant 1 heure

On peut voir sur cette micrographie que la particule présente des différences de contrastes chimiques qui traduisent la présence de composés chimiques différents selon la zone observée. Pour le vérifier, différents pointés ont été réalisés et analysés par EDS (figure 98).

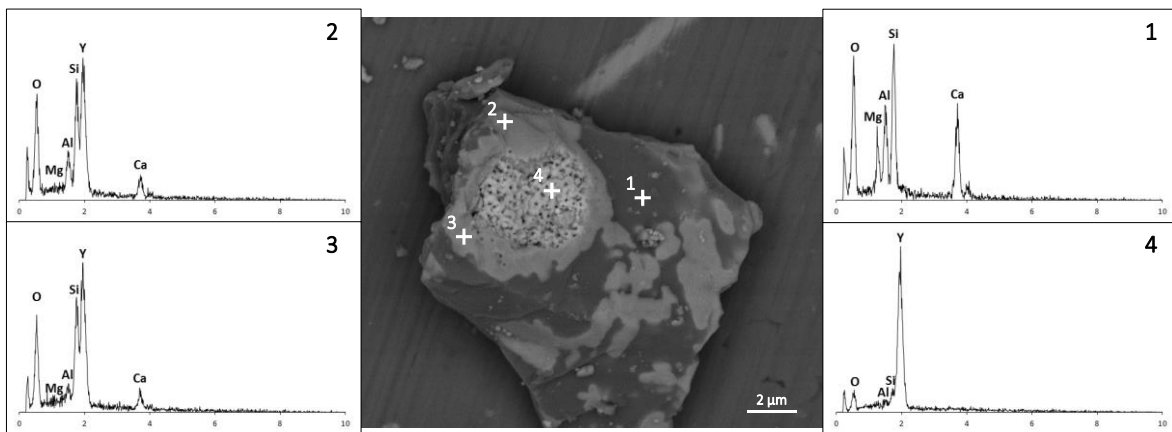


Figure 98 – Analyse EDS des particules CMAS/YO_{5G} après interaction à 1250 °C pendant 1 heure

On remarque que le « cœur » de la particule est composé majoritairement d'oxyde d'yttrium autour duquel s'est formé un composé mixte de réaction. L'analyse de cette poudre par diffraction des rayons X (figure 99) témoigne, comme pour l'essai précédent, de la formation de la phase apatite $\text{Ca}_4\text{Y}_6\text{O}(\text{SiO}_4)_6$ ainsi que de la conservation d'une partie de l'yttrine.

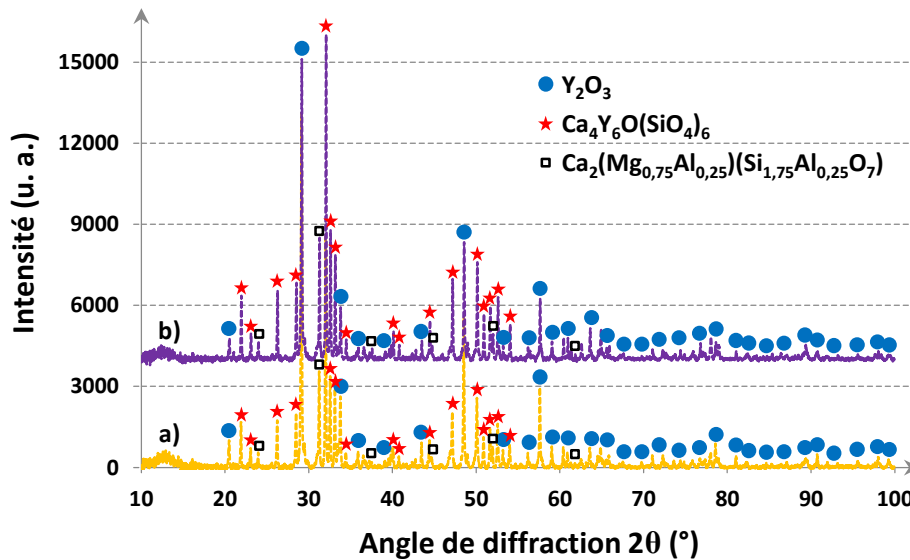


Figure 99 – Diffractogrammes (ϑ - 2ϑ , K_{α} Cu) des poudres CMAS/ YO_{SG} après interaction à 1250 °C a) pendant 15 minutes ; b) pendant 1 heure

On remarque que lorsque la température est suffisamment élevée pour permettre au CMAS modèle de fondre, il « enrobe » les particules YO_{SG} et interagit avec ces dernières. Cette interaction entraîne la dissolution partielle de l'yttrine. Dès lors que la quantité d'yttrium absorbée dans le CMAS est suffisante, la phase apatite $Ca_4Y_6O(SiO_4)_6$ est susceptible de se former. Ces observations nous confortent donc dans l'idée que l'yttrine se comporte comme un « réservoir » en yttrium et qui serait apte à annihiler l'effet des CMAS et par conséquent à limiter l'endommagement. Comme cela a été présenté pour les systèmes précédents, la consommation de calcium et silicium conduit à la modification de la composition chimique locale du silicate. Nous remarquons ici que cette évolution mène à la cristallisation du CMAS.

c) Elaboration des revêtements YO_{SG}

L'élaboration des revêtements YO_{SG} est réalisée par dip-coating sur pions AM1/(Ni,Pt)Al revêtus d'une barrière thermique YSZ_{EBPVD} . Pour cela, un sol chargé est élaboré et les différentes étapes suivies sont représentées ci-après.

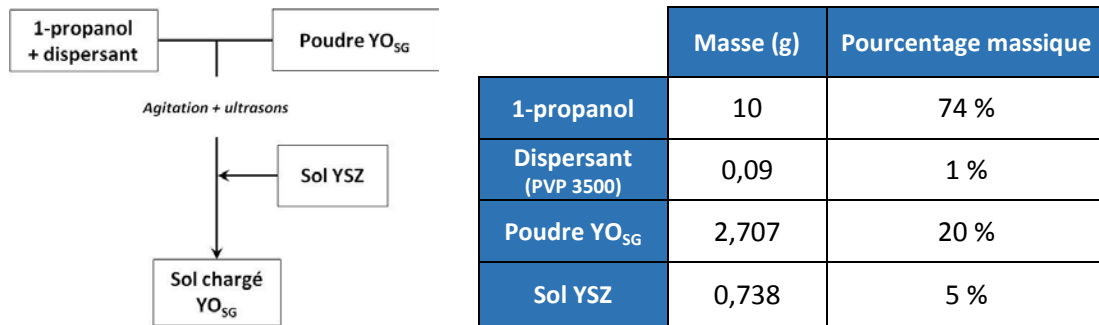


Figure 100 – Protocole d'élaboration du sol chargé YO_{SG} et les proportions des différents composés

Au préalable, un sol précurseur de zircone yttrée a été déposé afin de créer une affinité chimique entre les revêtements sol-gel et EBPVD. Les conditions opératoires de dépôt par dip-coating sont identiques à celles utilisées pour l'élaboration des couches YSZ_{SG} (voir chapitre 2, § I.1) et un traitement thermique de consolidation à 1100 °C pendant 2 heures est réalisé à l'issue des dépôts (figure 45). La figure 101 représente la surface du revêtement YO_{SG} sur BT_{EBPVD} observée par microscopie optique.

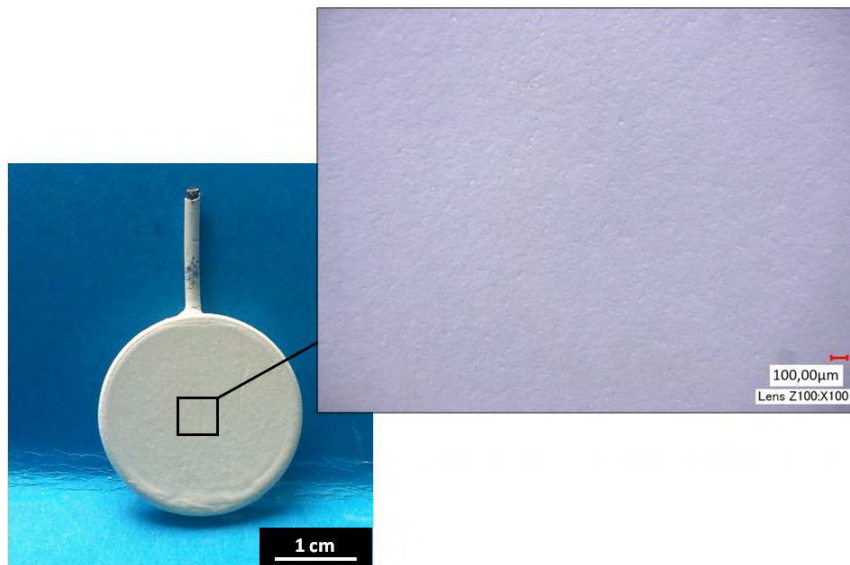


Figure 101 – Photo du dépôt YO_{SG} déposé sur BT_{EBPVD} après traitement thermique (1100 °C – 2 heures) et focus sur la partie centrale du revêtement

Le dépôt superficiel d'yttrine recouvrant la BT_{EBPVD}, présente un aspect homogène et sans fissuration apparente. Une vue en coupe de l'échantillon observée au MEB est représentée sur la figure 102.

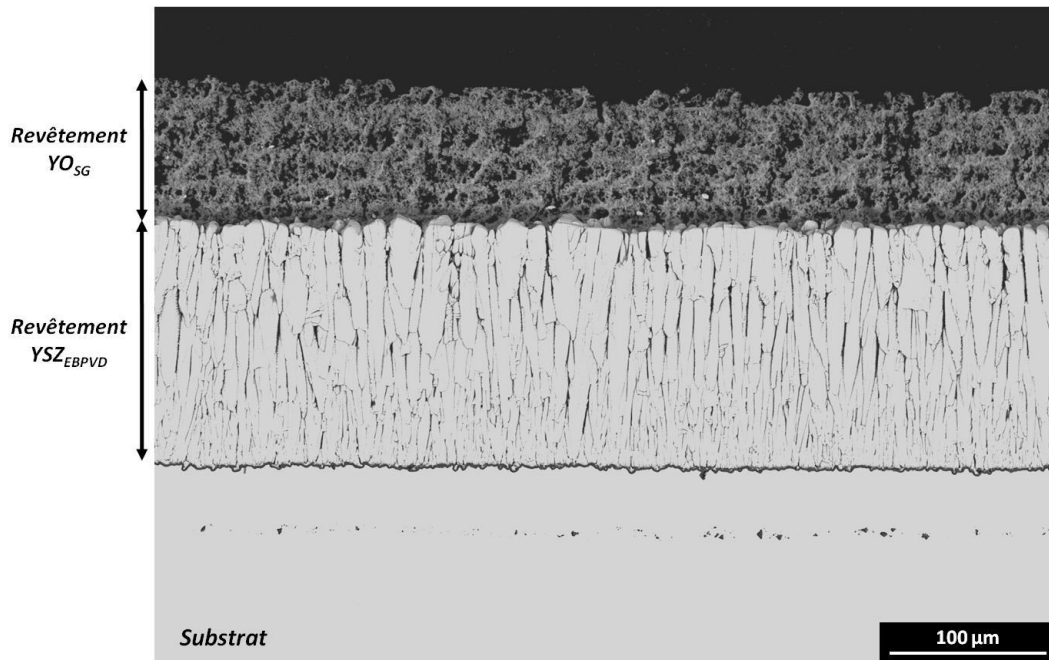


Figure 102 – Vue en coupe (MEB) du système YO_{SG}/YSZ_{EBPVD}

Nous pouvons constater que le revêtement d'yttrine, d'une épaisseur d'environ 90 μm , recouvre parfaitement la barrière thermique EBPVD. Il présente une microstructure non-orientée et une forte porosité. Nous remarquons que le dépôt sol-gel est relativement épais et présente une microstructure très aérée qui peut s'expliquer par la microstructure également très aérée des poudres d'yttrine issues de la combustion mais également par les paramètres de dépôts utilisés. En effet, nous pouvons penser que la vitesse de retrait élevée utilisée, ne permet pas l'organisation des particules de la façon la plus compacte, laissant ainsi une porosité importante. Par ailleurs, la surface sur laquelle est déposé le sol chargé en yttrine peut également jouer un rôle. La porosité et la rugosité de la couche EBPVD, peuvent induire un entraînement important de matière lors du retrait de la pièce et par conséquent, des épaisseurs de dépôts plus élevées que sur substrats lisses. Concrètement, pour élaborer un revêtement de 90 μm sur substrats métalliques, 9 étapes de trempage-retrait seraient nécessaires tandis que dans le cas présent, seuls 3 dépôts successifs ont été réalisés. Une étude des paramètres de dépôts par dip-coating sur revêtements poreux devra être entreprise afin d'optimiser les conditions opératoires (vitesse de retrait, charge du sol, peptisation...).

d) Interaction entre le système YO_{SG}/YSZ_{EBPVD} et le CMAS modèle

Ce système (YO_{SG}/YSZ_{EBPVD}) est exposé au CMAS modèle pendant 1 heure à 1250 °C afin d'évaluer son comportement vis-à-vis des silicates. Une vue en coupe est présentée sur la figure 103.

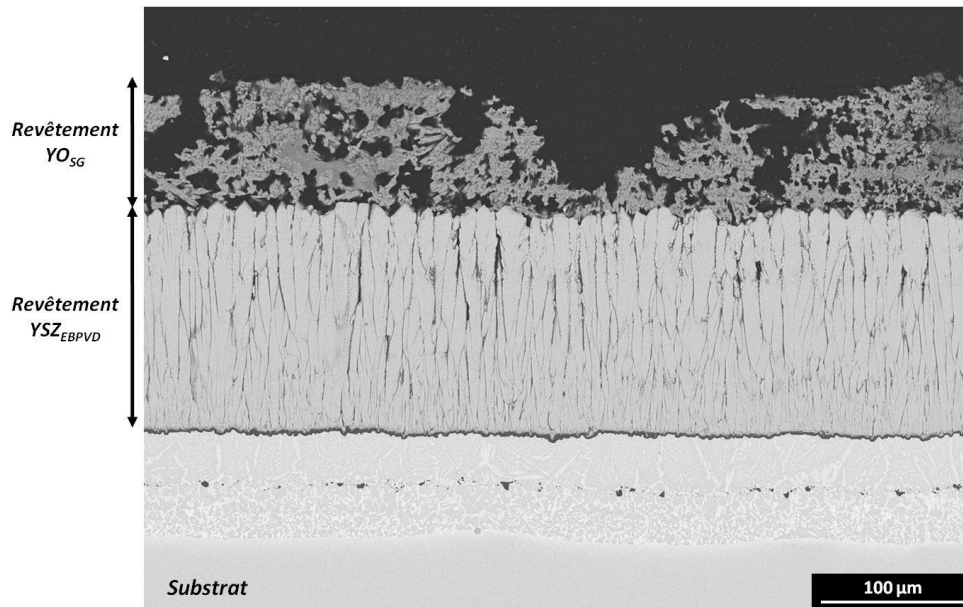


Figure 103 – Vue en coupe (MEB) du système YO_{SG}/YSZ_{EBPVD} après interaction avec le CMAS synthétique à 1250 °C pendant 1 heure

On observe que le CMAS a fortement interagi avec le revêtement YO_{SG} . Par ailleurs, l'analyse des éléments chimiques (figure 104 et figure 105) révèle la présence de calcium et de silicium jusqu'à l'interface BT_{EBPVD}/TGO .

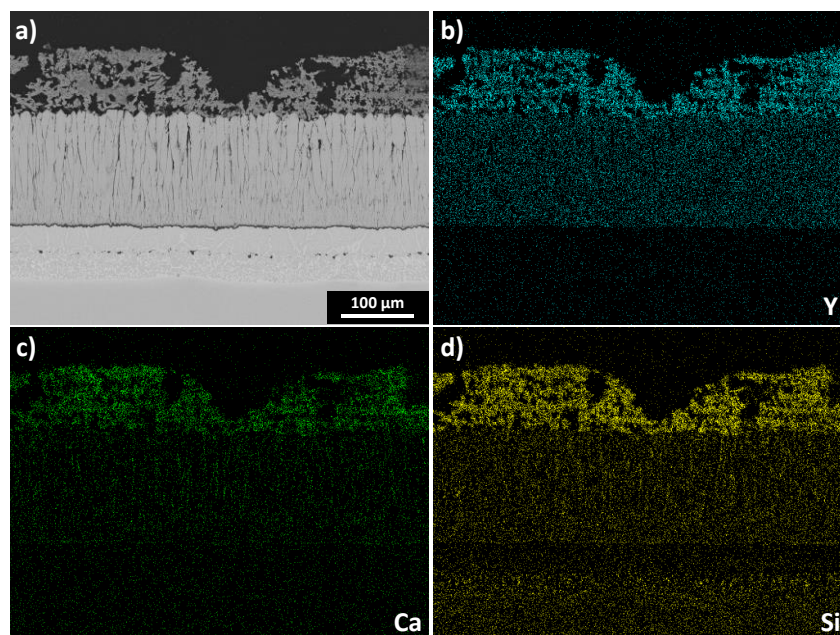


Figure 104 – a) Micrographie MEB du système YO_{SG}/YSZ_{EBPVD} après interaction avec le CMAS modèle à 1250 °C pendant 1 heure ; Cartographie des éléments chimiques : b) Y ; c) Ca ; d) Si

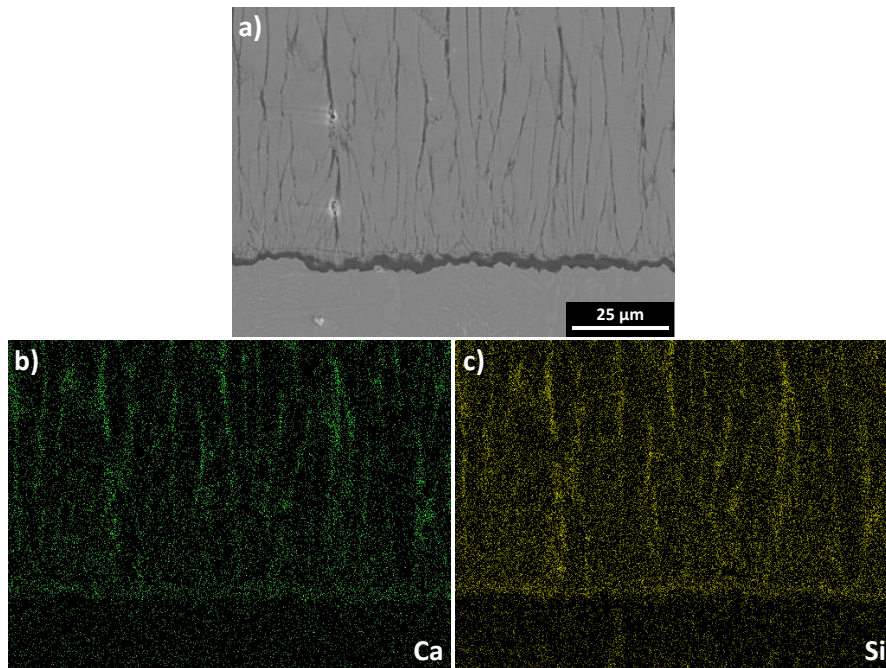


Figure 105 – a) Micrographie MEB du système YO_{SG}/YSZ_{EBPVD} après interaction avec le CMAS modèle à 1250 °C pendant 1 heure ; Cartographie des éléments chimiques : b) Ca ; c) Si

Compte tenu de sa microstructure trop poreuse, le revêtement YO_{SG} ne constitue visiblement pas une barrière à l'infiltration des silicates puisque ceux-ci ont traversé l'intégralité de la couche céramique. On peut cependant relever qu'une partie du CMAS est contenue dans la zone supérieure du système et que la dégradation microstructurale du revêtement YSZ_{EBPVD} a été fortement atténuée (figure 106), en particulier si l'on considère le sommet des colonnes.

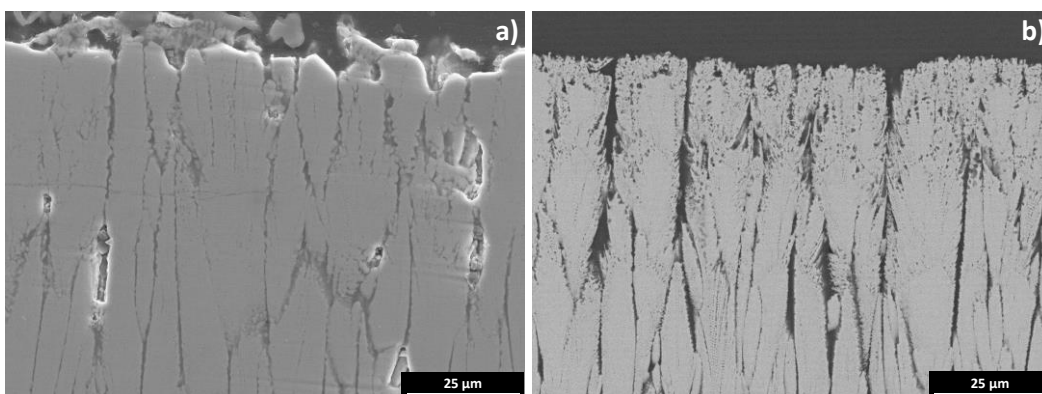


Figure 106 – Comparaison de la microstructure des revêtements a) YO_{SG}/YSZ_{EBPVD} et b) YSZ_{EBPVD} après exposition au CMAS synthétique à 1250 °C pendant 1 heure

II.2.3. Elaboration de systèmes tricouche : $YO_{SG}/20YSZ_{SG}/YSZ_{EBPVD}$

Dans cette dernière partie, seront présentés les premiers essais concernant l'élaboration de revêtements BT architecturés tricouche sol-gel/EBPVD. Dans ce cas,

l'objectif est de mettre en œuvre un revêtement présentant un gradient de composition afin de permettre une meilleure accommodation des coefficients de dilatation thermique.

Un revêtement sol-gel de zircone yttrée (20 %) est déposé à la surface de la barrière thermique EBPVD. Le revêtement superficiel est, quant à lui, composé d'yttrine. La figure 107 représente de façon schématique le principe de ce système.

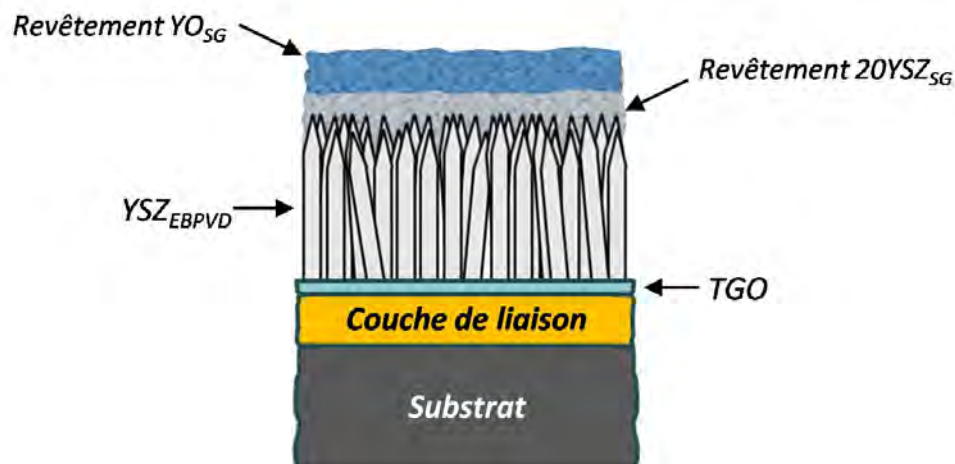


Figure 107 – Schéma représentant le système tricouche $YO_{SG}/20YSZ_{SG}/YSZ_{EBPVD}$

La zircone enrichie en yttrium est synthétisée par voie sol-gel en suivant le même protocole que celui présenté dans le chapitre 2 (§ I.1.1). Seules les proportions des réactifs ont été modifiées. Les paramètres de dépôts ont eux aussi été conservés. L'élaboration de ce système tricouche s'effectue en plusieurs étapes. Dans un premier temps, le dépôt $20YSZ_{SG}$ est réalisé puis traité thermiquement à 1100 °C pendant 2 heures. Par la suite, l'yttrine est déposée sur l'ensemble et un traitement thermique final de consolidation est effectué à 1250 °C pendant 1 h, en suivant les mêmes rampes de montée et descente en température que précédemment. Une vue en coupe de ce système est représentée sur la figure 108.

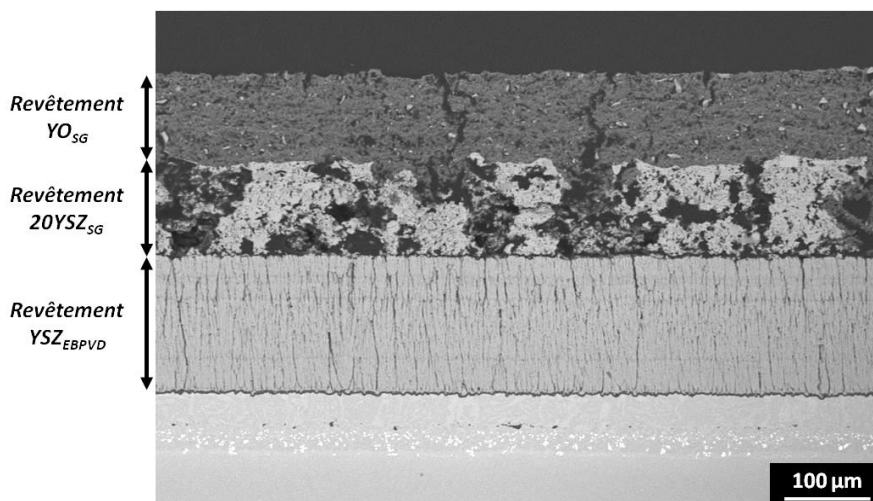


Figure 108 – Vue en coupe (MEB) du système $YO_{SG}/20YSZ_{SG}/YSZ_{EBPVD}$

Comme dans le cas du système YO_{SG}/YSZ_{EBPVD} présenté dans la partie précédente, les paramètres de dépôts sont à optimiser afin d'homogénéiser la microstructure et l'épaisseur des revêtements sol-gel déposés sur BT_{EBPVD} .

Ce système tricouche a par la suite été exposé au CMAS modèle à 1250 °C pendant 1 heure. La concentration surfacique en poudre de silicate est similaire à celle utilisée pour les essais précédents soit environ 10 mg/cm². Une vue en coupe de l'échantillon exposé au CMAS pendant 1 heure à 1250 °C est représentée sur la figure 109.

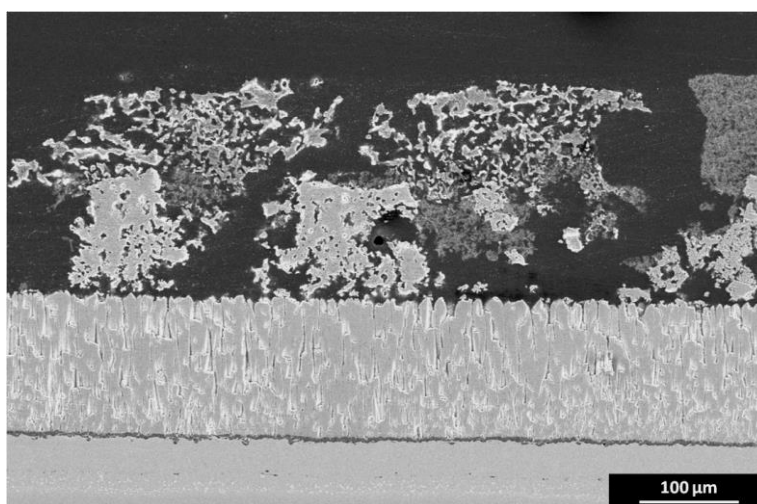


Figure 109 – Vue en coupe (MEB) du système $YO_{SG}/20YSZ_{SG}/YSZ_{EBPVD}$ après interaction avec le CMAS synthétique à 1250 °C pendant 1 heure

Comme pour le système précédent, malgré une épaisseur globale de 200 μm, les couches sol-gel, encore très poreuses, sont fortement dégradées. En revanche, l'analyse des éléments chimiques nous permet de confirmer qu'une grande proportion des éléments calcium et silicium a été retenue dans la couche supérieure d'yttrine (figure 110).

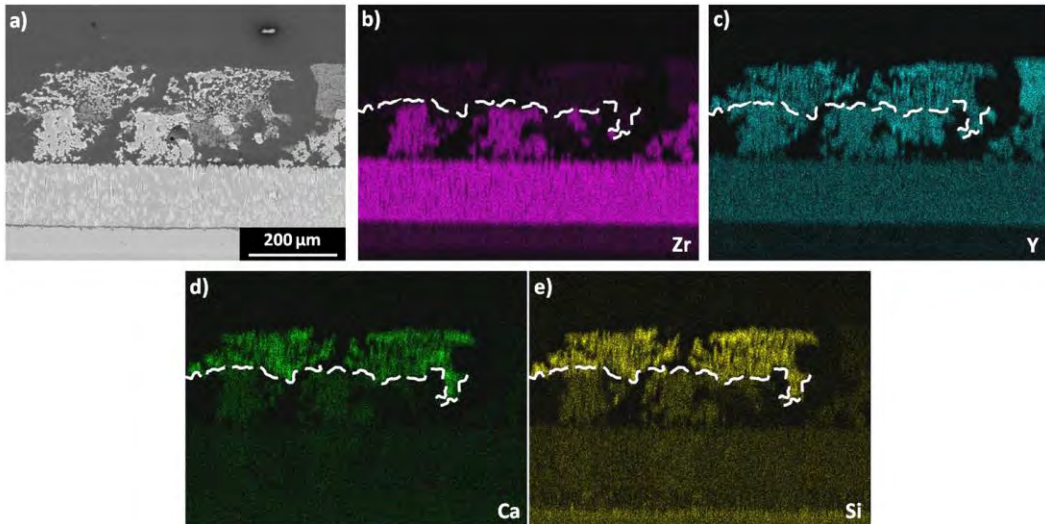


Figure 110 – a) Micrographie MEB du système $YO_{SG}/20YSZ_{SG}/YSZ_{EBPVD}$ après interaction avec le CMAS synthétique à 1250 °C pendant 1 heure ; Cartographie des éléments chimiques : b) Zr ; c) Y ; d) Ca ; e) Si

La dégradation microstructurale a également été grandement limitée dans ce cas comme le montre la figure 111 avec le cliché visualisant la partie haute des colonnes.

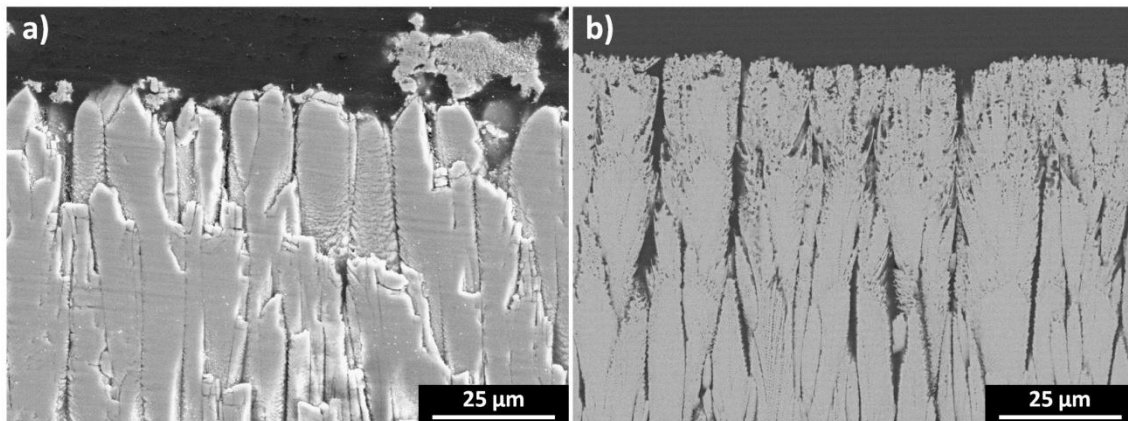


Figure 111 – Comparaison de la microstructure des revêtements a) $YO_{SG}/20YSZ_{SG}/YSZ_{EBPVD}$ et b) YSZ_{EBPVD} après exposition au CMAS synthétique à 1250 °C pendant 1 heure

Conclusion de ce chapitre :

L'ensemble de ces résultats a permis de mettre en évidence la faisabilité d'élaborer des revêtements architecturés qui combinent les avantages des procédés EBPVD et sol-gel. La versatilité de cette méthode de synthèse autorise l'élaboration et la mise en forme d'une grande variété de matériaux. Concernant l'application de protection des barrières thermiques YSZ_{EBPVD} , nous avons montré dans cette étude que la mise en œuvre d'un revêtement sacrificiel à base d'oxyde d'yttrium permet d'interagir avec les CMAS et génère un piégeage du calcium et silicium dans ce dernier. Dans les systèmes BT actuels, l'effet bénéfique de l'yttrium n'est pas observable car ils n'en contiennent qu'une très faible quantité. Néanmoins, une optimisation des paramètres de dépôts devra être faite afin de limiter la porosité des couches sol-gel. En effet, en présence de CMAS fondus, il existe une compétition entre cinétique d'interaction et infiltration au sein du revêtement poreux. Une porosité trop importante ou mal contrôlée pourra conduire à l'infiltration des silicates sans qu'ils aient eu le temps d'interagir avec le revêtement sacrificiel issu de la voie sol-gel.

Chapitre IV - Réparation par électrophorèse de barrières thermiques EBPVD endommagées

La réparation des systèmes complexes, tels que les aubes de turbines revêtues de barrière thermique, constitue un enjeu économique majeur pour les motoristes. En effet, lorsqu'une pièce est endommagée en service ou en sortie de chaîne de production, la restauration de celle-ci serait bien plus rentable que son remplacement par une pièce neuve. Cependant, le coût relativement élevé des procédés de réparation fait qu'à l'heure actuelle, les systèmes endommagés sont en général rebutés.

Dans ce chapitre, nous présentons les travaux de recherches menés en vue du développement d'une nouvelle méthode de réparation de « systèmes barrière thermique » endommagés. Dans un premier temps, le procédé de dépôt par électrophorèse sera exposé. L'étude des conditions opératoires ainsi que les dépôts réalisés sur pièces endommagées seront ensuite décrits. Enfin, la dernière partie portera sur les perspectives prometteuses concernant le dépôt par électrophorèse de zircone yttrée sur pièces complexes.

Comme il a été présenté dans le chapitre I (§ III.2), il existe un besoin de développement de méthodes de réparation peu coûteuses de pièces revêtues de barrières thermiques endommagées. L'objectif de ce chapitre est de présenter une nouvelle méthode de dépôt susceptible de répondre à ce besoin.

I. Etude des paramètres électrophorétiques

Avant d'envisager la réparation par électrophorèse de systèmes endommagés, il est nécessaire d'étudier l'influence des paramètres de dépôt électrophorétique accessibles à l'opérateur. Pour cela, une étude a été réalisée sur des substrats « standard ».

Les dépôts électrophorétiques réalisés en milieu aqueux présentent de nombreux avantages tels qu'un meilleur contrôle thermique lors de l'élaboration des revêtements, une cinétique de dépôt élevée et sont compatibles avec les exigences environnementales et économiques. Néanmoins, ils présentent aussi de nombreux inconvénients [133]. En effet, ce type de milieu impose de travailler à des tensions relativement faibles du fait de l'électrolyse de l'eau qui intervient à très basse tension ($\sim 1,23$ V) [134]. Les dégagements gazeux associés à ce phénomène entraînent la création de défauts au sein du revêtement. A de telles tensions, la vitesse de dépôt étant extrêmement faible, il n'est donc pas envisageable d'élaborer des revêtements épais dans ces conditions, à moins d'avoir recours à des conditions opératoires particulières, comme par exemple l'utilisation de signaux de courants pulsés [134,135].

Les solvants organiques sont les plus souvent utilisés pour élaborer des revêtements par électrophorèse du fait de leur bonne stabilité chimique et de leur faible conductivité. Ces derniers permettent de travailler à des tensions plus élevées et ainsi d'appliquer des champs électriques suffisants pour former des revêtements épais. Pour ces raisons, notre choix s'est porté ici sur l'utilisation de solvants organiques.

Les suspensions mises en œuvre dans ces travaux sont constituées des solvants 1-propanol et 2-propanol, largement cités dans la littérature scientifique [146,155,180,181]. La zircone yttrée est apportée par une poudre commerciale Tosoh-8Y (abrégée YSZ_{TZ-8Y} par la suite), dispersée dans ces solvants. La pièce à revêtir est placée à la cathode car les particules YSZ_{TZ-8Y} présentent une charge de surface positive lorsqu'elles sont dispersées

dans le milieu [146]. Lors de l'application du champ électrique, ces dernières migrent donc vers la borne négative du montage.

Le procédé de dépôt par électrophorèse est une technique relativement simple à mettre en œuvre. Néanmoins, il est nécessaire de considérer et optimiser plusieurs paramètres opératoires qui peuvent avoir des conséquences sur la qualité et les propriétés des revêtements [182]. Dans cette partie, nous avons étudié l'influence de paramètres liés aux conditions opératoires, telles que la tension appliquée et la durée du dépôt, mais également aux caractéristiques de la suspension, comme la nature du solvant et la teneur en particules.

I.1. Influence des paramètres liés au procédé

L'influence de la tension appliquée et du temps de dépôt a été étudiée, lors d'expérimentations menées sur les pions « standard ». Ces derniers sont en superalliage de nickel AM1 revêtus d'une sous-couche Ni(Pt,Al), préalablement sablés et préoxydés afin de former une couche d'alumine $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

I.1.1. Influence de la tension de travail

Comme nous l'avons vu dans l'étude bibliographique du chapitre I (§ II.2.2), la tension appliquée est un des paramètres clés à contrôler afin de former un revêtement uniforme à la surface de la pièce [146]. Généralement, la quantité de matière déposée (pour une durée fixée) est d'autant plus importante que la tension appliquée est élevée [182]. Ceci a pu être vérifié dans le cas présent par l'élaboration de dépôts à des tensions de 50 V, 100 V et 200 V pour une durée de 5 minutes dans le 2-propanol. La quantité de matériau déposé est déterminée par la pesée des échantillons avant et après dépôt. Le tracé du gain de masse de l'échantillon en fonction de la durée de dépôt pour chacune de ces tensions, représenté sur la figure 112, confirme bien cette tendance.

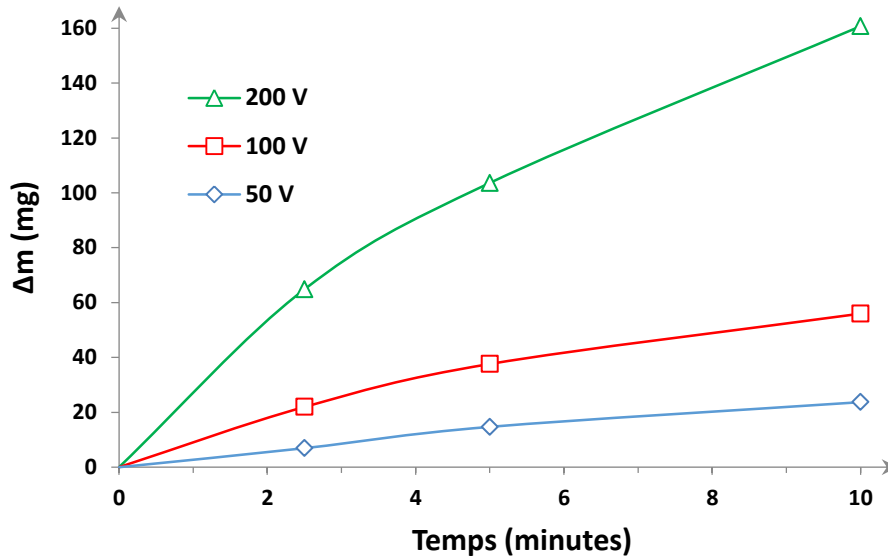


Figure 112 – Evolution de la masse déposée en fonction des différentes tensions appliquées. Concentration de la suspension $YSZ_{TZ-8Y} = 10$ g/L dans le 2-propanol

Ainsi, pour une tension de 200 V, le gain de masse est environ 3 fois plus important qu'à 100 V quel que soit le temps de dépôt. Ces résultats semblent donc en accord avec les travaux de Negishi et al. [146] dans lesquels les auteurs ont observé que la quantité de matière déposée est d'autant plus importante que la tension est élevée. Par ailleurs, nous pouvons remarquer que, quel que soit le temps de dépôt, dans le domaine de tension appliquée (50 à 200 V), la masse déposée n'est pas proportionnelle à celle-ci.

La figure 113 montre l'influence de la tension sur la morphologie des dépôts YSZ_{TZ-8Y} (10 g/L). Si l'augmentation de la tension permet d'accroître la quantité de matière déposée, la répartition de celle-ci semble également sensible à ce paramètre. En effet, le dépôt réalisé à 50 V présente des manques de matière aléatoirement répartis à la surface du substrat tandis que celui-ci est entièrement recouvert lors de l'application d'une tension de 100 V et 200 V.

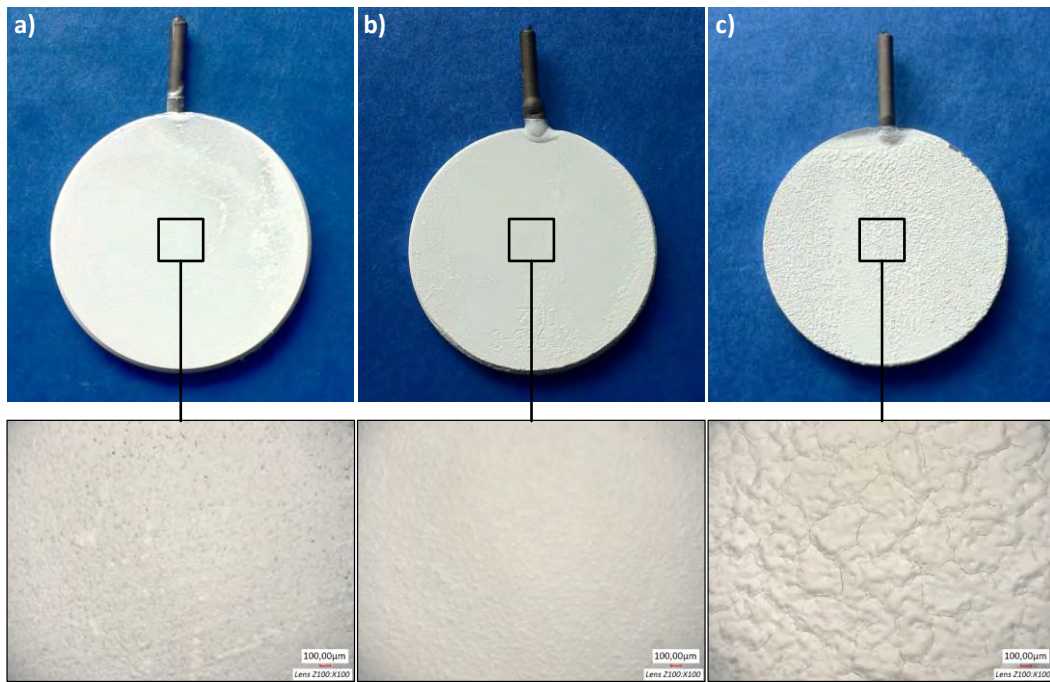


Figure 113 – Influence de la tension appliquée pour des dépôts YSZ_{TZ-8Y} élaborés par électrophorèse pendant 5 minutes dans le 2-propanol : a) 50 V ; b) 100 V et c) 200 V. Concentration de la suspension $YSZ_{TZ-8Y}=10$ g/L

En revanche, la surface des dépôts réalisés à une tension de 200 V présentent une rugosité et une fissuration importantes comparée aux échantillons élaborés à 50 V et 100 V. Comme nous l'avons montré dans le chapitre I (§ II.2.2, figure 41), la densité de courant au sein du n-propanol a tendance à devenir instable lorsqu'une tension de travail trop importante est appliquée, conduisant à la formation de revêtements inhomogènes. Nous pouvons donc supposer que des revêtements électrophorétiques réalisés à 200 V seraient préférables pour élaborer des revêtements épais avoisinant l'épaisseur moyenne d'un revêtement EBPVD ($150\ \mu\text{m}$). Néanmoins, l'utilisation d'une tension aussi élevée est susceptible d'influencer fortement la microstructure finale du revêtement et peut ainsi générer des difficultés pour élaborer des dépôts électrophorétiques uniformes.

➔ **A partir de ces considérations, la tension maximale de travail pour la suite des essais a été fixée à 100 V.**

I.1.2. Influence de la durée du dépôt électrophorétique

Dans l'étude précédente, nous avons constaté que lorsqu'une tension fixe est appliquée, la quantité de matière déposée diminue au cours du temps. Ainsi, nous pouvons supposer que la cinétique de dépôt électrophorétique n'est donc pas directement liée à ce paramètre mais plutôt à un paramètre résultant. En effet, le suivi de l'intensité de courant

au cours du dépôt électrophorétique permet d'illustrer ce phénomène (figure 114). L'évolution de l'intensité en fonction du temps pour les dépôts YSZ_{TZ-8Y} (10 g/L) élaborés dans le 1-propanol pendant 10 minutes, est tracée pour deux tensions appliquées, 50 V et 100 V.

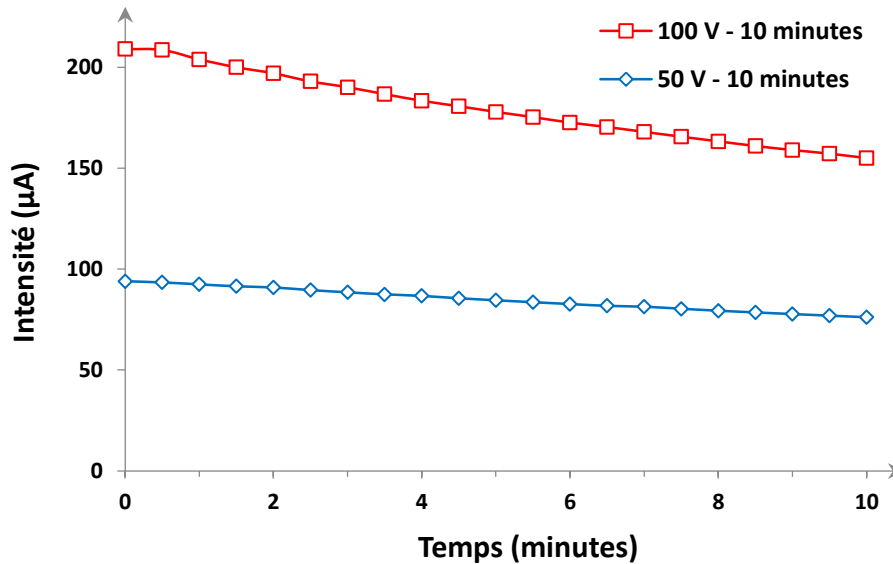


Figure 114 – Evolution de l'intensité en fonction de la durée de dépôt électrophorétique. Concentration de la suspension $YSZ_{TZ-8Y} = 10$ g/L, dans le 2-propanol

On remarque que les deux courbes présentent la même allure générale puisque l'intensité diminue quand la durée du dépôt augmente. Cette décroissance en fonction du temps est due à la formation du revêtement. En effet, bien que la tension aux bornes du montage soit maintenue constante, la conductivité électrique de l'interface substrat/suspension diminue à mesure que la couche céramique isolante se forme.

Des dépôts électrophorétiques ont été réalisés sur pions « standard » pour différentes durées, à 50 V et 100 V afin de mettre en évidence l'influence de la durée de dépôt sur la microstructure du revêtement final (figure 115).

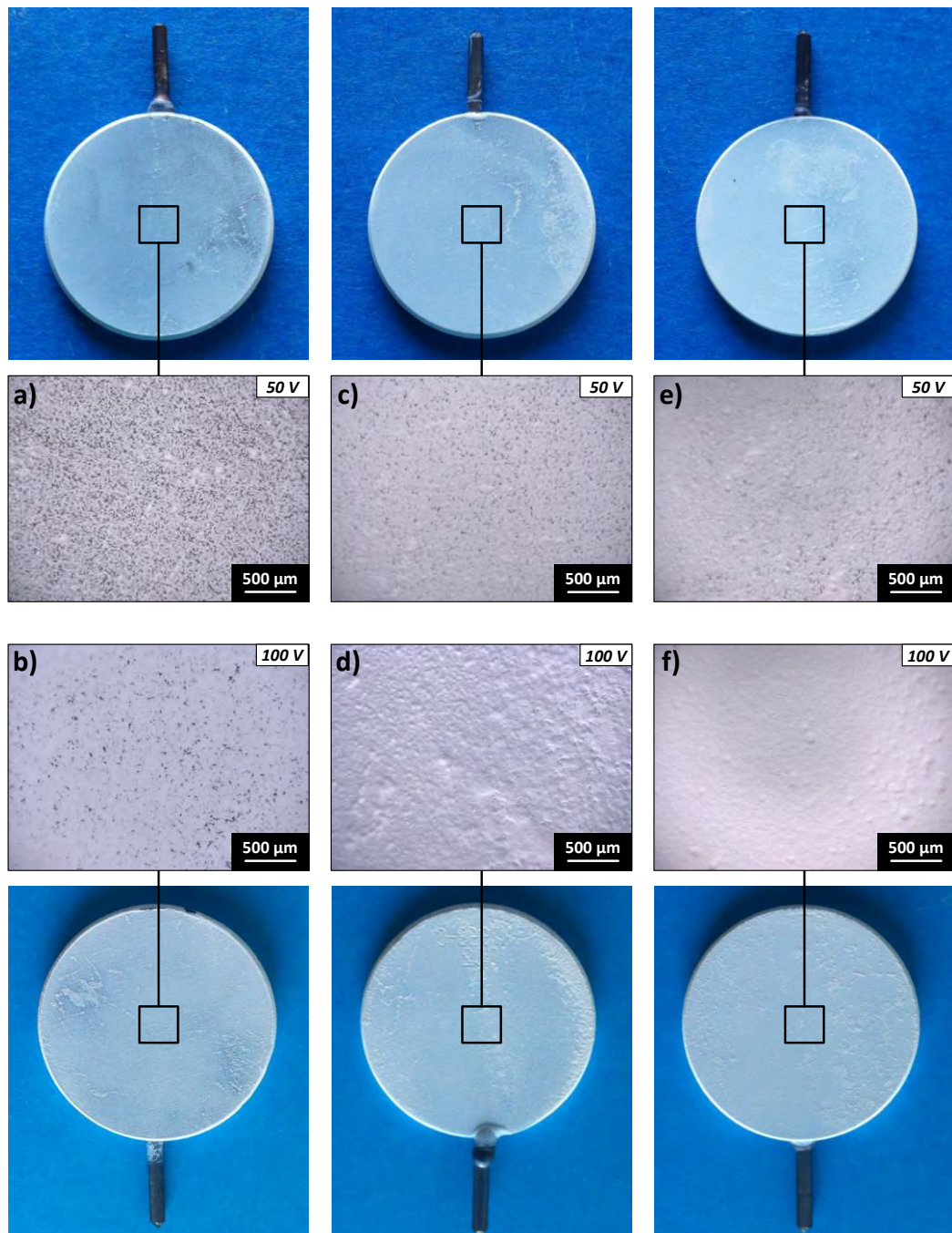


Figure 115 – Influence de la durée de dépôt électrophorétique YSZ_{TZ-8Y} sur la morphologie du revêtement suivant la tension appliquée : a) et b) 2,5 minutes ; c) et d) 5 minutes ; e) et f) 10 minutes. Concentration de la suspension $YSZ_{TZ-8Y} = 10 \text{ g/L}$, dans le 2-propanol

L'observation des échantillons en microscopie optique met en évidence des manques de matière lorsqu'est appliquée une tension de 50 V même après 10 minutes. Une durée de dépôt plus importante semble donc nécessaire pour combler ces absences locales de revêtement. A 100 V en revanche, les particules de zircono yttrifié recouvrent entièrement la surface du substrat après seulement 5 minutes. Notons ici que dans ce type de suspension (2-propanol + YSZ_{TZ-8Y}) et pour ces conditions de dépôt, il apparaît également des hétérogénéités (agglomérats) à la surface des revêtements.

Pour rappel, l'objectif principal de cette étude est de réaliser des revêtements par électrophorèse, susceptibles de combler localement un manque de zircone yttriée sur des barrières thermiques EBPVD endommagée, comme cela est schématisé sur la figure 116.

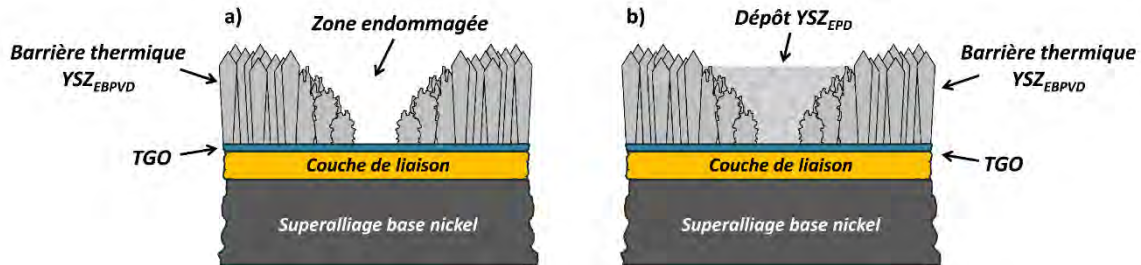


Figure 116 – Illustration de la réparation de barrière thermique EBPVD endommagée : a) revêtement YSZ_{EBPVD} avant dépôt électrophorétique ; b) YSZ_{EBPVD} après dépôt électrophorétique de YSZ_{EPD}

Pour répondre à cette problématique, il est donc nécessaire d'élaborer des dépôts relativement épais afin d'assurer une continuité d'épaisseur entre les deux types de dépôts. L'étude des paramètres temps et tension a permis de mettre en évidence les premières conditions les plus aptes à répondre à cette problématique.

➔ **Les dépôts électrophorétiques suivants seront donc élaborés en appliquant une tension égale à 100 V.**

Les paramètres liés aux caractéristiques de la suspension, tels que la concentration en particules et la nature du solvant, peuvent également jouer un rôle très important dans l'élaboration de dépôts électrophorétiques. Ces paramètres sont étudiés dans la partie suivante.

1.2. Influence des paramètres liés à la suspension

1.2.1. Influence de la concentration en particules dans la suspension

Lors de la dispersion d'une poudre d'oxyde dans un solvant polaire, les particules développent une charge de surface qui leur permet de se déplacer dans le milieu sous l'effet d'un champ électrique. Au-delà de la mesure de la charge elle-même, par des mesures électrocinétiques du potentiel zêta, l'existence de cette charge est clairement mise en évidence par la mesure de la conductivité de la suspension.

La figure 117 représente l'évolution de la conductivité du milieu en fonction de la quantité de poudre YSZ_{TZ-8Y} introduite.

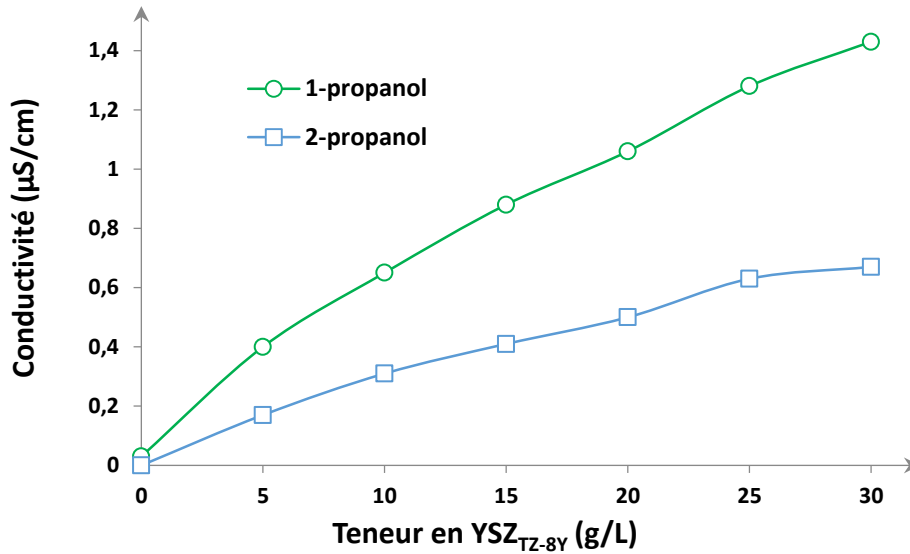


Figure 117 – Evolution de la conductivité de la suspension en fonction de la concentration en particules YSZ_{TZ-8Y} et du solvant

Les solvants envisagés dans cette étude (1-propanol et 2-propanol) possèdent une conductivité électrique quasiment nulle. Cette dernière augmente lorsque les particules sont introduites dans le milieu et s'accroît à mesure que la teneur en poudre augmente. Nous constatons également une nette corrélation entre la conductivité et la nature du solvant utilisé. Les suspensions réalisées à partir du 1-propanol ont une conductivité électrique deux fois plus importante que dans le cas du 2-propanol. Par ailleurs, une étude qualitative de sédimentation des différentes suspensions nous a également permis de constater que les suspensions contenant 10 g/L de particules YSZ_{TZ-8Y} présentaient la plus grande stabilité dans le temps.

➔ **Par la suite, les suspensions seront donc constituées de poudre YSZ_{TZ-8Y} à une concentration massique de 10 g/L**

1.2.2. Influence du solvant sur la qualité des dépôts EPD

Nous avons montré jusqu'à présent qu'une tension de 100 V appliquée au sein d'une suspension de poudre YSZ_{TZ-8Y} chargée à 10 g/L permet l'élaboration de revêtements par électrophorèse sur superalliage base nickel. L'étude précédente dévoile également une influence du solvant sur la conductivité de la suspension. En effet, le déplacement du groupement -OH sur la chaîne carbonée du propanol entraîne une modification importante de ce paramètre.

Comme évoqué dans le chapitre I (§ II.2.2), Ferrari et Moreno [143,144] ont démontré que la conductivité de la suspension est un paramètre clé à prendre en compte. On peut suggérer que dans notre cas, les écarts de conductivité relevés entre le 1-propanol et le 2-propanol peuvent conduire à des différences en termes de processus de dépôt et donc de microstructures des revêtements. Pour vérifier cette hypothèse, des dépôts ont été élaborés à partir de suspensions de particules YSZ_{TZ-8Y} à 100 V pendant 10 minutes dans le 2-propanol et dans le 1-propanol.

Comme nous avons pu l'observer sur la figure 115, les dépôts réalisés avec le 2-propanol présentent d'importants défauts. De larges agglomérats sont présents à la surface des pions. La figure 118 montre une micrographie MEB d'un de ces défauts.

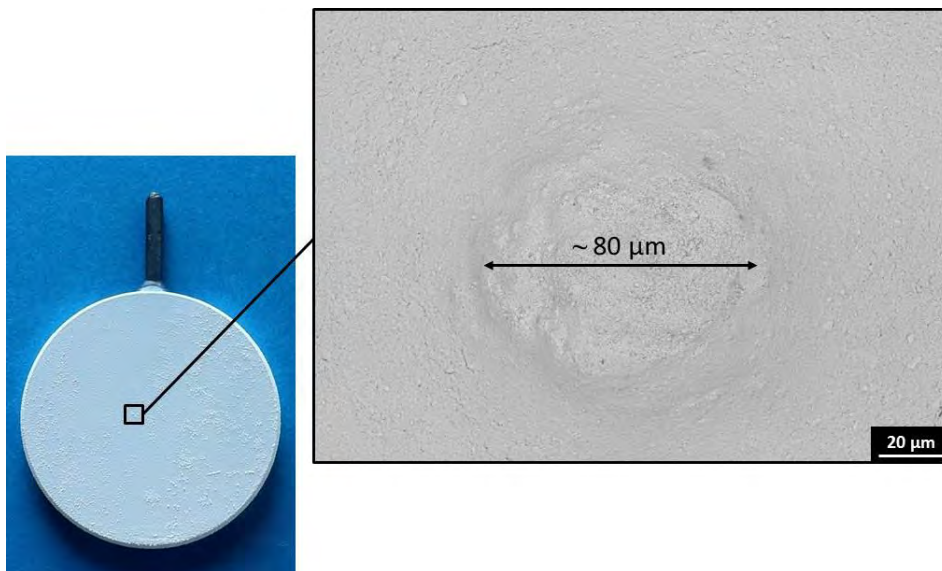


Figure 118 – Micrographie MEB de la surface du dépôt électrophorétique YSZ_{TZ-8Y} dans le 2-propanol réalisé à 100 V pendant 10 minutes, après traitement thermique à 1100 °C pendant 2 heures

Dans le cas du dépôt réalisé dans le 1-propanol, ce changement de solvant a entraîné une modification de la microstructure de la couche YSZ_{TZ-8Y} (figure 119). La surface du revêtement ne présente plus d'agglomérats aussi marqués que précédemment mais un faïençage apparaît lors du séchage en sortie de la suspension.

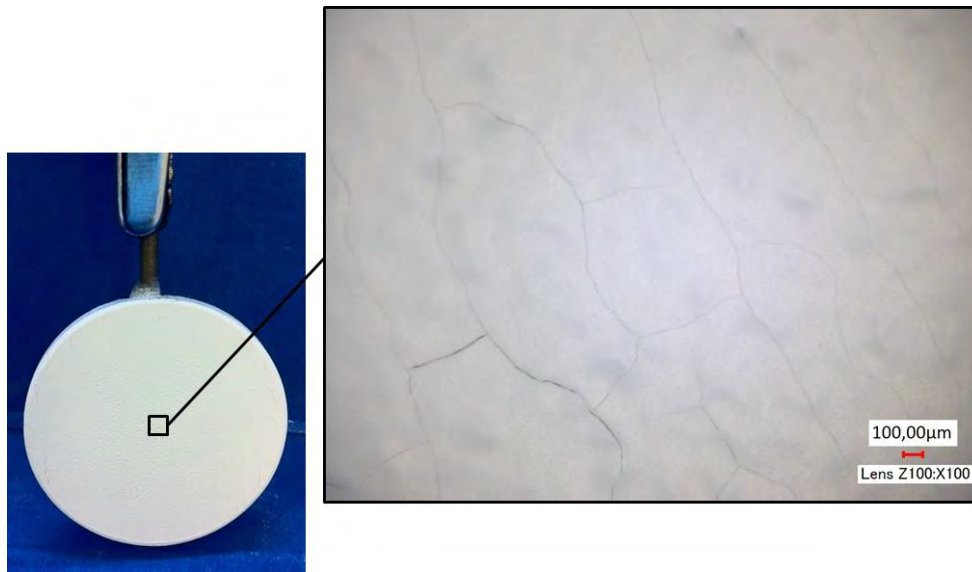


Figure 119 – Micrographie optique de la surface du dépôt électrophorétique YSZ_{TZ-8Y} dans le 1-propanol réalisé à 100 V pendant 10 minutes, après séchage

Plusieurs paramètres et caractéristiques peuvent être à l'origine d'une fissuration des dépôts (épaisseur trop importante, vitesse de séchage trop rapide, composition de la suspension, taille des particules...). Dans le cas du 1-propanol, la conductivité plus élevée (probablement liée à une charge de surface des particules plus importante) et l'absence d'agglomérats déposés à la surface du revêtement, semblent mettre en avant une meilleure dispersion des particules de Tosoh-8Y au sein du 1-propanol, une meilleure répartition des particules dans le revêtement lors du séchage et la formation d'une couche plus dense accentuant de ce fait les contraintes internes et la fissuration du dépôt au-delà d'une certaine épaisseur.

➔ **Ces résultats nous ont permis de montrer que contrairement au 2-propanol, l'utilisation du 1-propanol comme solvant permet d'élaborer des revêtements uniformes et sans agglomérats mais qui peuvent présenter un faïençage.**

A partir de ce constat, il a été envisagé de faire évoluer la composition de la suspension. D'une part, nous avons constitué des suspensions à partir de mélanges de 1-propanol et 2-propanol dans le but de faire varier la conductivité électrique du milieu pour une concentration donnée en particules.

L'évolution de la conductivité du solvant, constitué de différentes proportions de 1-propanol et 2-propanol est présentée sur la figure 120. Nous pouvons constater que celle-ci augmente avec la teneur en 1-propanol dans le 2-propanol.

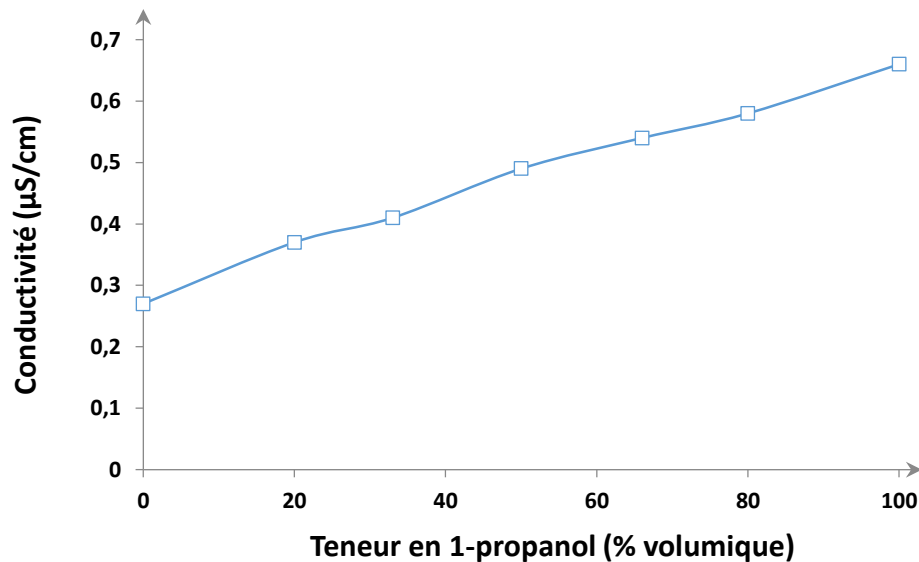


Figure 120 – Evolution de la conductivité en fonction de la teneur en 1-propanol dans le 2-propanol

Des suspensions constituées de ces mélanges de solvant et chargées à 10 g/L de Tosoh-8Y sont utilisées pour déposer un revêtement sur les pions « standard ». Une tension de 100 V est ensuite appliquée pendant 10 minutes. La surface des revêtements a été observée par microscopie optique et un classement qualitatif en fonction de l'aspect visuel des échantillons a été fait et répertorié dans le tableau 5.

	Faïençage du dépôt	Agglomérats en surface
100 % 1-propanol	élevé	-
80 % 1-propanol / 20 % 2-propanol	élevé	-
67 % 1-propanol / 33 % 2-propanol	modéré	faible
50 % 1-propanol / 50 % 2-propanol	faible	faible
33 % 1-propanol / 67 % 2-propanol	modéré	modéré
20 % 1-propanol / 80 % 2-propanol	modéré	élevé
100 % 2-propanol	faible	élevé

Tableau 5 – Etat de surface des revêtements en fonction des proportions de solvants. Concentration de la suspension $YSZ_{TZ-8Y} = 10$ g/L

On remarque bien une évolution entre la présence d'agglomérats en surface pour de fortes proportions en 2-propanol et leurs disparitions lorsque la teneur en 1-propanol augmente, laissant place à un faïençage de la couche céramique. Nous pouvons constater que le revêtement élaboré à partir d'une suspension contenant 50 % de 1-propanol et 50 %

de 2-propanol (abrégé mélange 50/50 par la suite), présente les caractéristiques les plus intéressantes avec des agglomérats en faible proportion et un faïençage limité de la couche YSZ_{TZ-8Y} . Ceci est bien mis en évidence sur la figure 121 où la photographie et la micrographie optique de la surface, révèlent un dépôt homogène et peu fissuré même après traitement thermique à 1100 °C (figure 121).

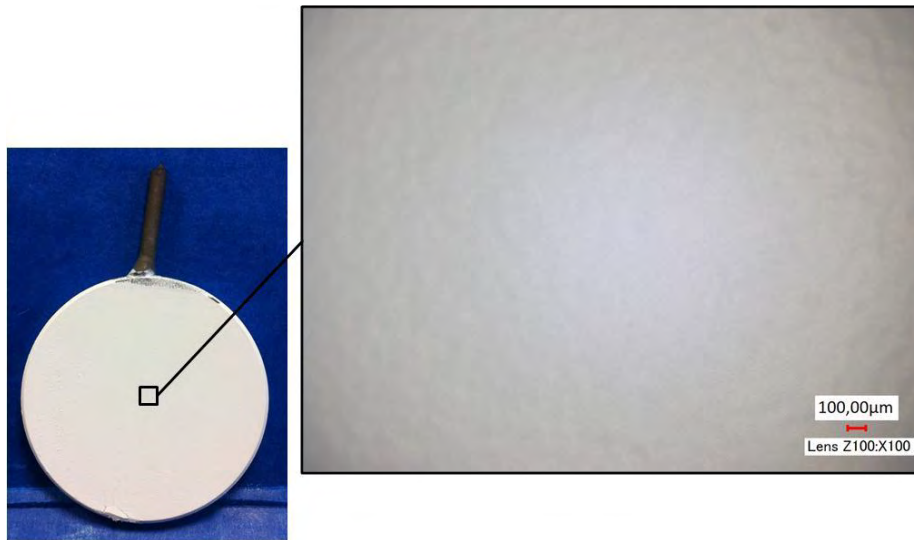


Figure 121 – Micrographie optique de la surface du dépôt électrophorétique YSZ_{TZ-8Y} ($U = 100 \text{ V} / 10 \text{ minutes}$), élaboré à partir du mélange 50/50, avec une concentration en particules YSZ_{TZ-8Y} de 10 g/L et après traitement thermique à 1100 °C

Une vue en coupe de ce dépôt électrophorétique est représentée sur la figure 122.

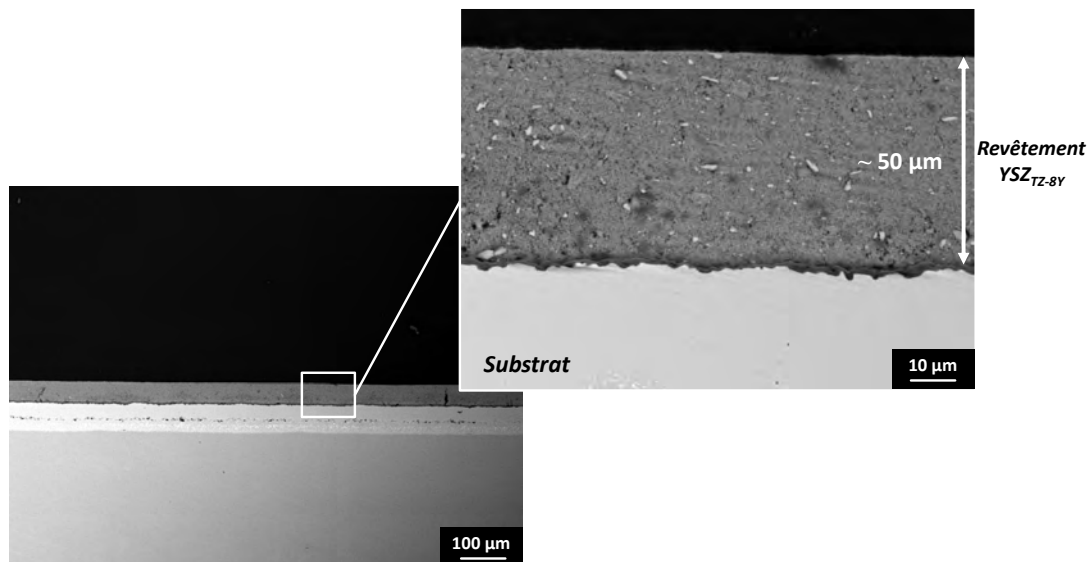


Figure 122 – Vue en coupe du revêtement électrophorétique YSZ_{TZ-8Y} ($U = 100 \text{ V} / 10 \text{ minutes}$), élaboré à partir du mélange 50/50, avec une concentration en particules YSZ_{TZ-8Y} de 10 g/L et après traitement thermique à 1100 °C

On peut observer que la couche de zircone yttrée, d'une épaisseur de 50 μm , recouvre parfaitement la surface du substrat et présente très peu de fissures. Par ailleurs,

nous avons également constaté un dépôt de moindre épaisseur sur la face arrière du substrat située à l'opposé de la contre électrode de platine.

Conclusion sur cette étude :

Grâce à l'optimisation des paramètres électrophorétiques, il a été possible d'élaborer des dépôts homogènes et uniformes sur pions « standard ». Les conditions que nous avons jugées optimales pour la poursuite de notre étude sont les suivantes :

- **Suspension : poudre YSZ_{TZ-8Y} à 10 g/L**
- **Solvant : 50/50 1-propanol et 2-propanol**
- **Tension de travail : 100 V**
- **Temps de dépôt : dépendant de la surface à recouvrir**

L'objectif est maintenant de transposer ces conditions opératoires à la réparation de barrières thermiques EBPVD localement endommagées. Ce point est présenté dans la partie suivante.

II. Etude de la réparation de pièces présentant un endommagement calibré

L'objectif de cette étude est de simuler un écaillage local, d'une BT_{EBPVD} conventionnelle pour ensuite élaborer un revêtement par électrophorèse susceptible de combler cette absence de matière (figure 116).

Pour cela, des pions en superalliage AM1/Ni(Pt,Al) revêtus d'une barrière thermique EBPVD (de 150 μm d'épaisseur) sont utilisés. Des défauts calibrés sont réalisés à la surface des échantillons soit par sablage soit par jet d'eau. Les résultats présentés ci-dessous concernent des défauts réalisés par la première méthode. Un masque est préalablement placé sur la pièce afin de délimiter une zone de défaut bien définie, puis un sablage est

effectué avec des particules de corindon ($\sim 50 \mu\text{m}$). La figure 123 représente le substrat a) avant et b) après sablage.

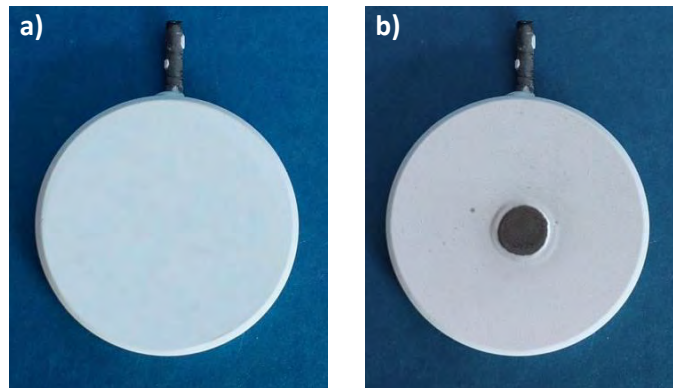


Figure 123 – a) Photo du substrat revêtu d'une barrière thermique EBPVD, b) échantillon après endommagement par sablage

Un défaut circulaire de 5 mm de diamètre est ainsi obtenu. Les échantillons sont ensuite dégraissés et exposés aux ultrasons afin d'éliminer tous les résidus de sablage.

Les conditions opératoires optimisées dans l'étude précédente sont reprises afin d'étudier la potentialité de réparation de « systèmes barrière thermique » par électrophorèse. Une suspension à base du mélange 50/50, contenant 10 g/L de poudre de Tosoh-8Y est mis en œuvre. Le substrat revêtu présentant un endommagement modèle est introduit dans la suspension et le dépôt par électrophorèse est réalisé à 100 V. La durée a été réduite à 5 minutes du fait de la faible surface à revêtir ($\sim 0,2 \text{ cm}^2$). A l'issue du dépôt, l'échantillon est retiré de la suspension à faible vitesse ($v = 20 \text{ mm/min}$) afin de limiter la quantité de matière entraînée lors du retrait et séché à la température ambiante. Enfin, ce dernier est traité thermiquement à $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 2 heures. La figure 124, représentant l'échantillon à l'issue de ce traitement de consolidation par frittage, montre que celui-ci est parfaitement couvrant dans la zone volontairement endommagée.



Figure 124 – Système barrière thermique EBPVD endommagé puis réparé par électrophorèse ($U = 100 \text{ V} / 5 \text{ minutes}$) à partir du mélange 50/50, avec une concentration en particules $\text{YSZ}_{\text{TZ-8Y}}$ de 10 g/L et après traitement thermique à $1100 \text{ }^\circ\text{C}$

Comme on peut le voir sur la figure 125, le dépôt est uniforme en épaisseur ($\sim 40 \mu\text{m}$) dans cette zone. Le revêtement est relativement dense et ne présente pas de fissuration apparente. Par ailleurs, l'épaisseur du dépôt électrophorétique reste faible comparée aux $150 \mu\text{m}$ d'un revêtement EBPVD mais celle-ci pourra être augmentée en optimisant les conditions opératoires, telles que la durée du dépôt ou encore l'optimisation des propriétés de la suspension.

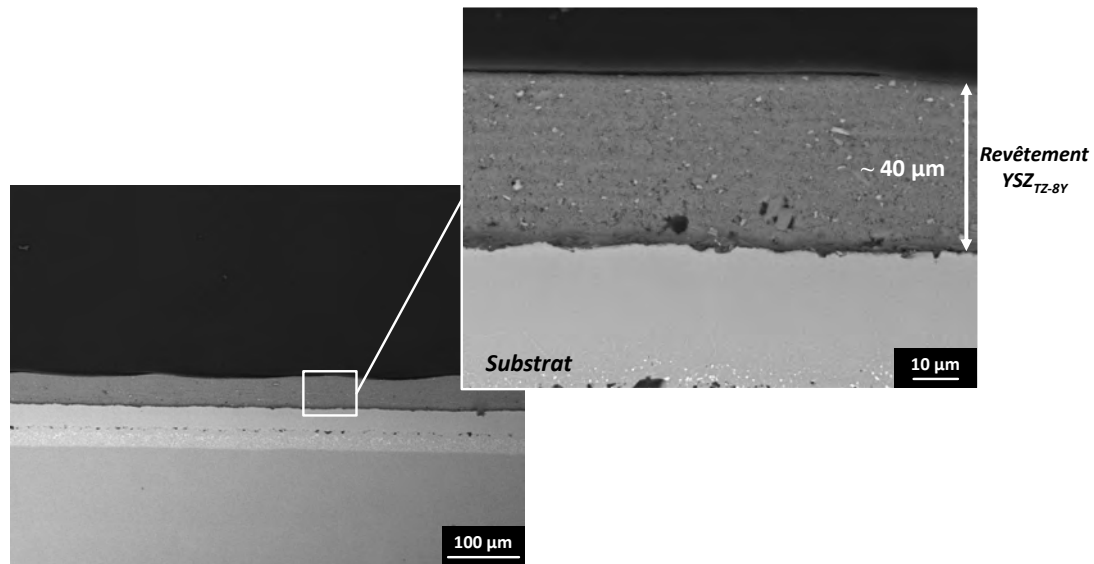


Figure 125 – Vue en coupe de la zone réparée par électrophorèse ($U = 100 \text{ V} / 5 \text{ minutes}$), élaborée à partir du mélange 50/50, avec une concentration en particules $\text{YSZ}_{\text{TZ-8Y}}$ de 10 g/L et après traitement thermique à $1100 \text{ }^\circ\text{C}$

Si nous observons la zone de transition entre les deux types de revêtements (figure 126), nous remarquons que l'espace existant entre la couche EBPVD et la partie réparée par électrophorèse est de même dimension que la porosité intercolonnaire de la couche EBPVD. Nous pouvons donc dire ici que le dépôt électrophorétique assure une continuité de matière satisfaisante entre le dépôt initial EBPVD et la zone réparée.

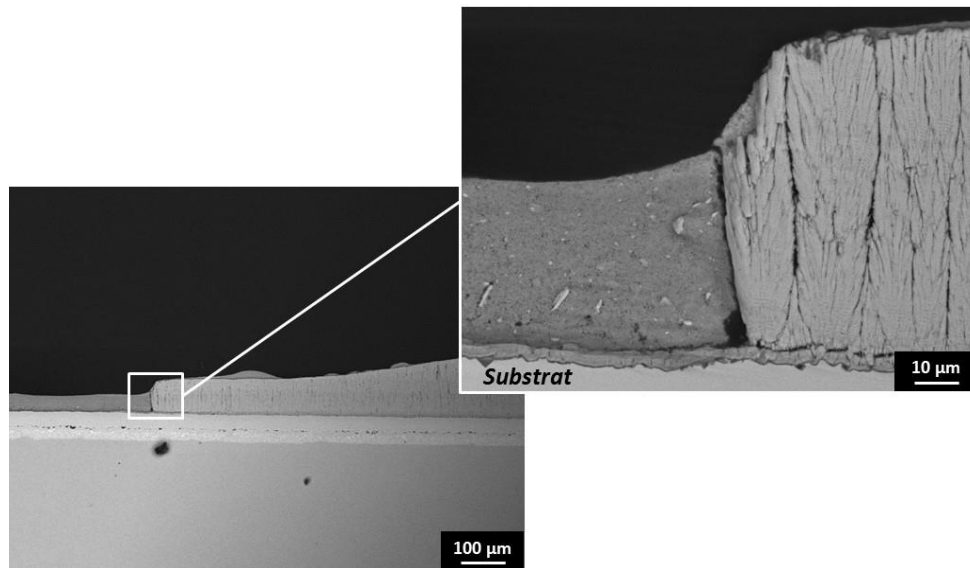


Figure 126 – Vue en coupe de la zone de transition entre les revêtements EBPVD et EPD obtenu sous 100 V pendant 5 minutes dans un mélange 50/50, avec une concentration en particules YSZ_{TZ-8Y} de 10 g/L et après traitement thermique à 1100 °C

Bien que la BT_{EBPVD} soit trois fois plus épaisse que le revêtement électrophorétique, ce dernier est nanostructure et présente une porosité non-orientée. Du point de vue thermique, il est probable que cette microstructure confère au revêtement céramique une plus faible conductivité que le revêtement colonnaire EBPVD. Néanmoins, des essais supplémentaires seront nécessaires pour vérifier cette hypothèse.

Conclusion sur cette étude :

Cette étude a permis de démontrer la potentialité de l'utilisation du procédé de dépôt par électrophorèse pour « réparer » des « systèmes barrières thermiques » endommagés. La grande simplicité de mise en œuvre, sa versatilité et son faible coût d'investissement en font une technique prometteuse pour répondre à ce besoin.

A ce niveau, nos études ont uniquement porté sur le dépôt électrophorétique sur des surfaces planes et pour aller plus loin, nous avons voulu vérifier la faisabilité de dépôt électrophorétique sur une pièce de forme complexe.

III. Dépôt électrophorétique sur pièce complexe

Dans cette dernière partie, un dépôt électrophorétique dans les conditions optimisées détaillées précédemment est réalisé sur une aube de turbine. Avant de procéder au dépôt, le pied d'aube est masqué afin de ne recouvrir que la pale (voir figure 127). Cette dernière est préalablement sablée puis dégraissée.

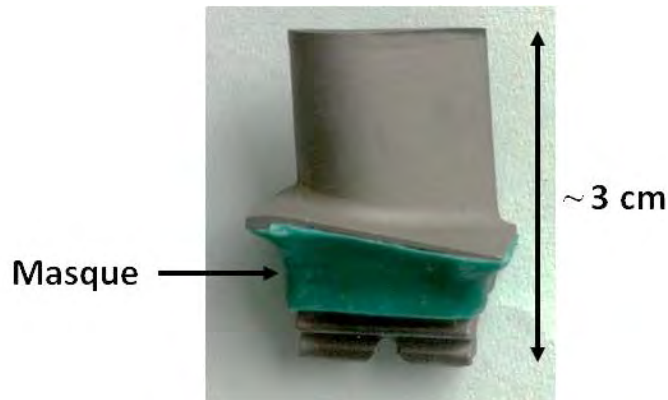


Figure 127 – Photo de l'aube avant dépôt électrophorétique

Le dépôt par électrophorèse est ensuite réalisé à partir d'une suspension de poudre YSZ_{TZ-8Y} dispersée dans le mélange 50/50 et sous une tension de 100 V appliquée pendant 20 minutes entre la pièce et l'anode de platine placée en vis-à-vis de l'intrados. Comme nous l'avons montré précédemment, l'intensité du courant dissipé sous une tension fixe de 100 V diminue au cours du temps à mesure que la couche céramique se forme à la surface de la pièce (figure 128).

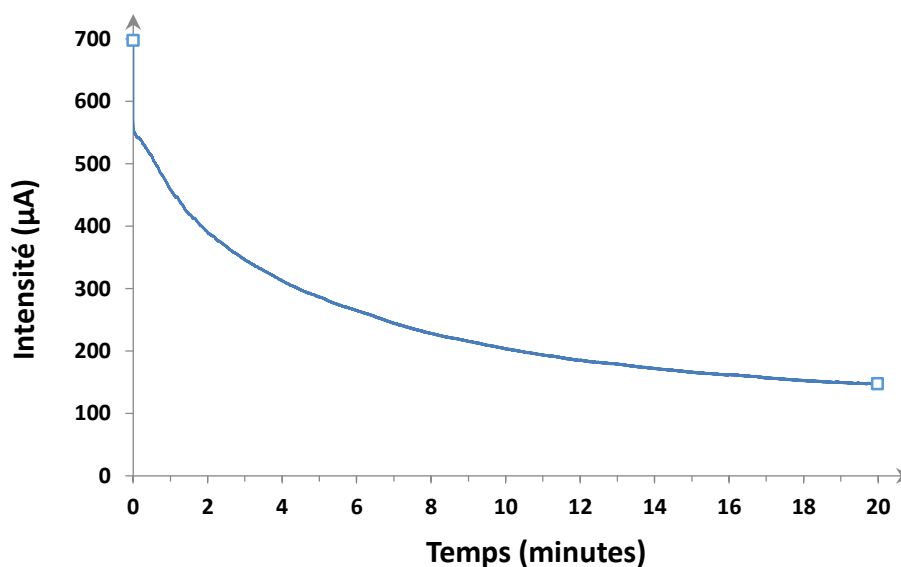


Figure 128 – Evolution de l'intensité en fonction de la durée du dépôt électrophorétique réalisé sur la pale de l'aube, sous une tension de 100 V pendant 20 minutes à partir du mélange 50/50, avec une concentration en particules YSZ_{TZ-8Y} de 10 g/L

La figure 129 montre l'aube revêtue après un séchage à l'air ambiant.

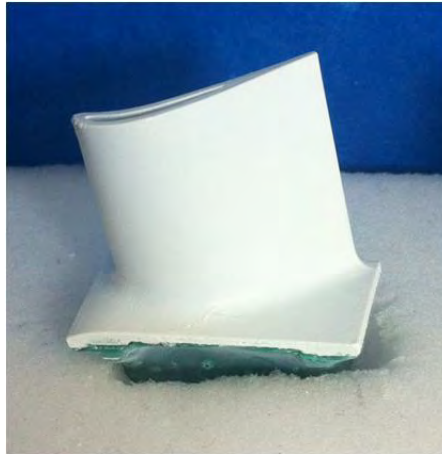


Figure 129 – Photo de l'aube après dépôt électrophorétique (100 V / 20 minutes) à partir du mélange 50/50, avec une concentration en particules YSZ_{TZ-8Y} de 10 g/L. Vue de la face opposée à la contre électrode de platine

Au terme du dépôt par électrophorèse, l'intégralité de la pièce est revêtue, même l'extrados qui est pourtant la face opposée à la contre électrode de platine et la couche YSZ_{TZ-8Y} ne présente pas de défauts majeurs apparents. Cependant, le revêtement brut de dépôt est extrêmement fragile et nécessite un traitement thermique de consolidation. Notons que ces essais ont été effectués sur une pôle ayant subi des sollicitations dont nous ignorions la nature (cyclage thermique ? exposition à des environnements oxydants et/ou corrosifs ?...). Pour cette raison, un sablage préalable de la surface partiellement oxydée a été effectué et la température de traitement de consolidation a été volontairement limitée à 950 °C pendant 2 heures sous air. Par ailleurs, aucune préoxydation préalable du substrat n'a été réalisée avant dépôt, ce qui laissait à penser que l'adhérence du revêtement à la surface de la pièce pouvait en être affectée. La figure 130 illustre bien l'homogénéité du dépôt et la non-dégradation de celui-ci lors du frittage.

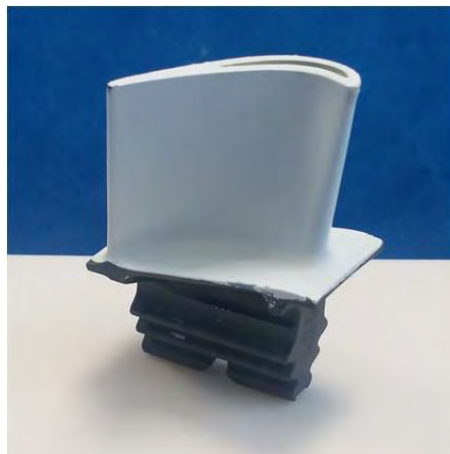


Figure 130 – Photo de l'aube après dépôt électrophorétique et traitement thermique de consolidation (950 °C – 2 heures)

Afin de caractériser la microstructure du revêtement, une coupe transverse a été réalisée. Les figures ci-dessous représentent des vues en coupe par microscopie électronique à balayage du profil de l'aube.

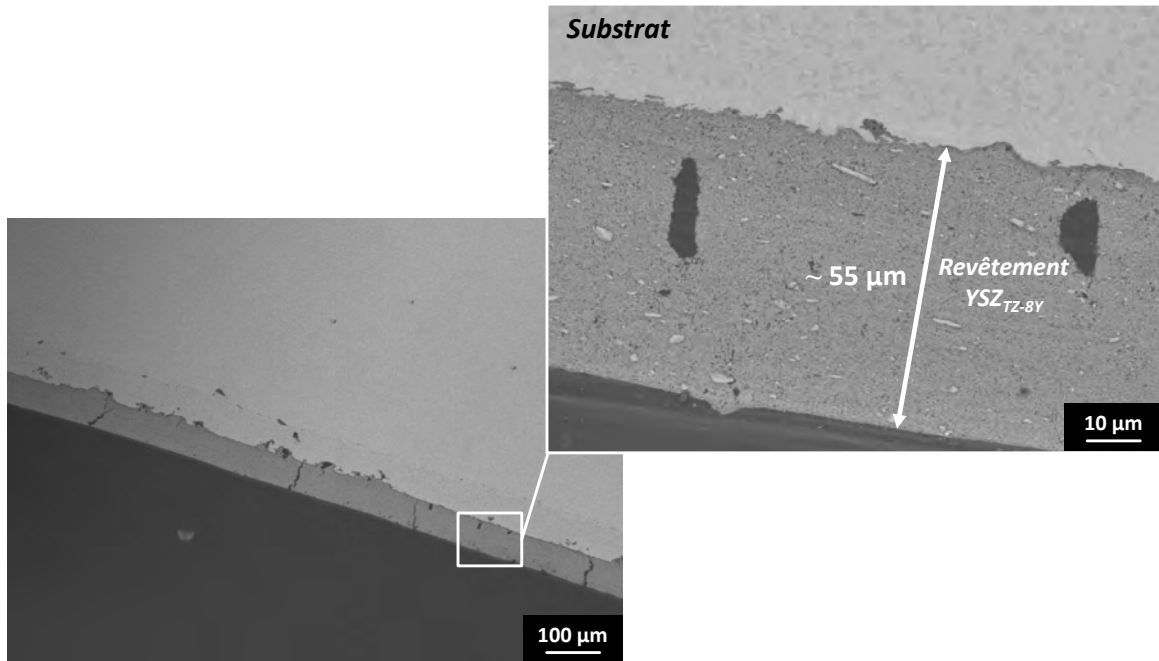


Figure 131 – Vue en coupe (MEB) du dépôt électrophorétique YSZ_{TZ-8Y} dans la zone intrados de l'aube, après le traitement thermique de consolidation ($950\text{ }^{\circ}\text{C} - 2$ heures)

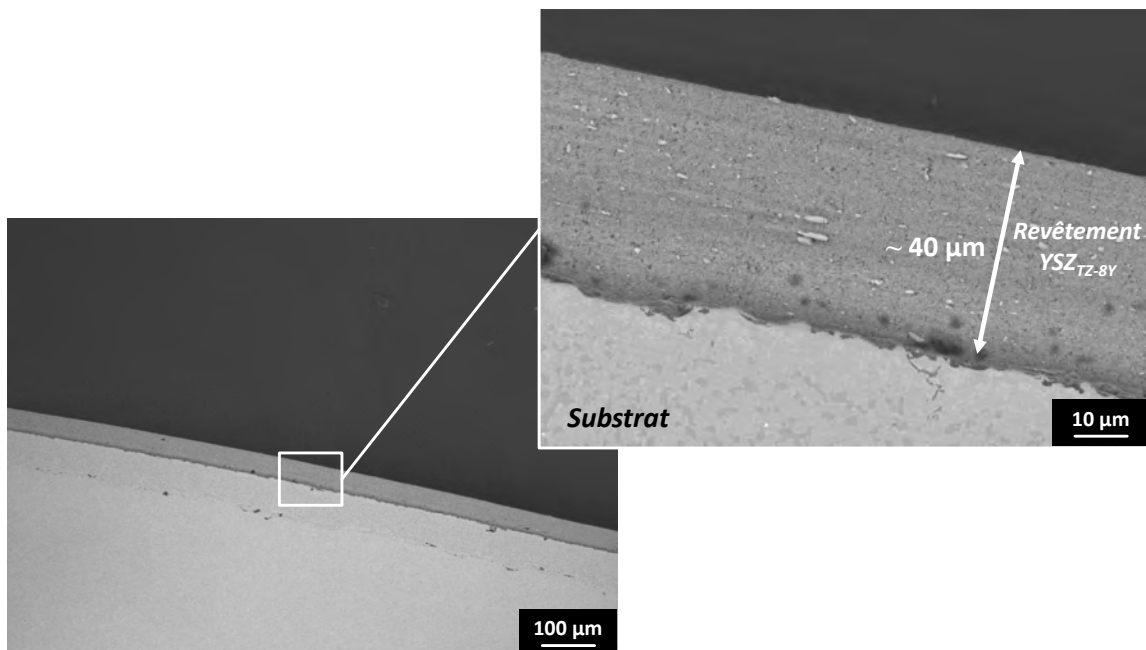


Figure 132 – Vue en coupe (MEB) du dépôt électrophorétique YSZ_{TZ-8Y} dans la zone extrados de l'aube, après le traitement thermique de consolidation ($950\text{ }^{\circ}\text{C} - 2$ heures)

Ces micrographies obtenues après un polissage dévoilent que le revêtement est homogène, uniforme et suit parfaitement la courbure de la pièce. Après 20 minutes à 100 V,

une épaisseur de 55 μm est déposée sur l'intrados (figure 131), en vis-à-vis de la contre électrode, tandis que le côté extrados, est quant à lui recouvert d'un dépôt de 40 μm (figure 132). On remarque également que la fissuration de la couche de zircone yttrée est limitée voire inexistante. Sur le bord de fuite de la pale cette fois-ci, le dépôt est également couvrant et a nivelé la topographie accidentée du substrat comme le montre la figure 133.

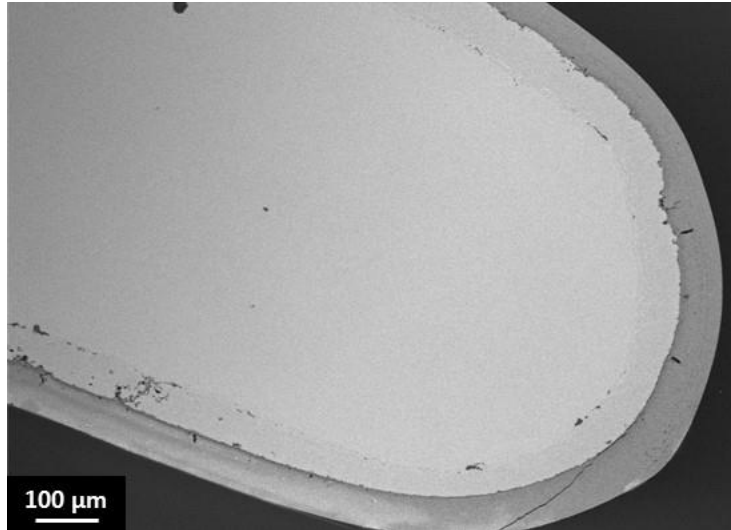


Figure 133 – Vue en coupe (MEB) du dépôt électrophorétique $\text{YSZ}_{\text{TZ-8Y}}$ dans la zone bord de fuite de l'aube, après le traitement thermique de consolidation (950 °C – 2 heures)

Au-delà de la réparabilité par dépôt localisé, ces premiers résultats nous ont permis de mettre en avant la potentialité du procédé de dépôt par électrophorèse pour élaborer des revêtements céramiques $\text{YSZ}_{\text{TZ-8Y}}$ sur des pièces complexes du type aube de turbine. Des optimisations restent néanmoins à apporter, en particulier sur la forme de l'anode utilisée. On notera que dans le domaine industriel, pour l'électrodéposition ou l'électrophorèse, l'utilisation d'anodes de forme adaptée aux pièces à revêtir est fréquente [182–184]. Elles permettent une meilleure répartition des lignes de courant et du champ électrique sur l'ensemble de la pièce, favorisant ainsi la formation d'un dépôt d'épaisseur identique sur la totalité de celle-ci.

Conclusion de ce chapitre :

Au travers de cette étude, nous avons montré que la méthode de dépôt par électrophorèse, bien que facile à mettre en œuvre et relativement économique, nécessite le contrôle de plusieurs paramètres aussi bien liés aux caractéristiques de la suspension qu'à son procédé de mise en œuvre. Les conditions opératoires ont une influence majeure sur la qualité finale des revêtements. Leur optimisation a permis de démontrer qu'il est possible d'élaborer des revêtements à base de zircone yttrée, uniformes, homogènes et parfaitement couvrant sur substrats « standard ». Par la suite, la transposition de ces paramètres a confirmé le réel potentiel de l'électrophorèse pour la réparation locale de systèmes BT_{EBPVD} endommagés. En effet, nous avons montré que ce procédé permet d'effectuer des dépôts de zircone yttrée sélectivement dans la zone dégradée sans qu'il ne soit nécessaire d'éliminer l'intégralité de la barrière thermique EBPVD déjà présente. Cet avantage permettrait ainsi de simplifier et diminuer les coûts actuels de réparation. Enfin, les premiers dépôts réalisés sur des pièces de formes complexes, ont démontré la faisabilité du procédé en vue de son transfert pour une réparation locale, voire pour recouvrir totalement des aubes de turbine.

Conclusions générales et perspectives

Les « systèmes barrière thermique » sont largement utilisés dans le domaine des turbines à gaz aéronautiques et sont désormais indispensables pour maintenir les pièces métalliques situées dans les parties les plus chaudes des turbomachines, à des températures de fonctionnement acceptables. Leur développement a permis de prolonger la durée de vie des pièces protégées mais également d'accroître la température de fonctionnement du moteur, contribuant ainsi à l'augmentation des performances de ce dernier. Ce gain en termes de performances a été contrebalancé par l'apparition, à ces températures plus élevées, de phénomènes de corrosion des barrières thermiques (BT) par des composés constitués principalement de calcium, de magnésium, d'aluminium et de silicium (CMAS). En service, la température de surface des barrières thermiques peut localement atteindre voire dépasser la température de fusion de ces composés qui viennent alors se déposer et infiltrer la porosité des BTs. Les dépôts de CMAS engendrent des dégradations thermochimiques (phénomènes de dissolution/reprécipitation, déstabilisation de la structure cristalline de la zircone yttrée...) et thermomécaniques (rigidification de la couche céramique poreuse au refroidissement et formation de fissures conduisant à terme à son écaillage progressif...) entraînant la ruine des propriétés des barrières thermiques. Dans ce contexte, les motoristes se sont focalisés sur cette problématique et tentent de développer des systèmes aptes à lutter contre ce type d'endommagement qui est devenu un frein à l'évolution des turbomachines actuelles. La dégradation par les CMAS et la mise en place de solutions de protection font l'objet du premier axe de recherche présenté dans ce manuscrit.

Ces travaux s'inscrivent dans la continuité de précédentes thèses [3–5] réalisées au sein de l'Institut Carnot CIRIMAT. Celles-ci ont porté sur le développement d'une technique d'élaboration des barrières thermiques alternative aux procédés conventionnels (EBPVD et APS) : la voie sol-gel. L'expertise acquise au travers de ces études a permis d'élargir les perspectives d'utilisation de ce procédé dans le domaine des matériaux haute température,

pour l'application barrière thermique. L'enjeu du premier volet de mes travaux de thèse, a été de parvenir à adapter les connaissances et le savoir-faire relatif à l'élaboration des barrières thermiques YSZ_{SG} , à la fonctionnalisation de barrière thermique industrielle YSZ_{EBPVD} . La finalité de la démarche étant de réaliser une couche sacrificielle à la surface de la BT_{EBPVD} susceptible de limiter sa dégradation par les CMAS. Le dépôt de cette couche protectrice se fait par trempage-retrait.

Dans un premier temps, l'interaction des CMAS avec la zircone yttrée issue de la voie sol-gel (YSZ_{SG}) a été étudiée afin de comparer les mécanismes d'endommagement de ce type de matériaux avec ceux reportés dans la littérature concernant les BT YSZ_{EBPVD} . Pour cela, une étude en plusieurs étapes a été définie [167]. Il a ainsi été possible de mettre en évidence que les phénomènes de dégradation par les CMAS des revêtements YSZ_{SG} et YSZ_{EBPVD} sont similaires. La dégradation thermochimique (dissolution/reprécipitation), conduisant à la déstabilisation structurale de la phase t' -YSZ initiale et à la formation au refroidissement de la phase monoclinique, accompagnée d'une densification prématurée de la céramique ont pu être mises en évidence. Cependant, lors de la comparaison des barrières thermiques YSZ_{EBPVD} et YSZ_{SG} , nous avons remarqué que la microstructure initiale du revêtement joue un rôle majeur. Tandis que la morphologie colonnaire de la BT_{EBPVD} conduit à une infiltration préférentielle le long des colonnes, la porosité équiaxe de la couche céramique YSZ_{SG} mène à une pénétration non directionnelle et homogène. Les propriétés des matériaux issus de la voie sol-gel, telles que leur réactivité élevée et la possibilité d'élaborer des revêtements à microstructure non-orientée, sont les paramètres clés à exploiter pour l'élaboration de la couche protectrice « anti-CMAS ».

C'est ce que nous avons réalisé en élaborant des systèmes architecturés YSZ_{TZ-8Y}/YSZ_{EBPVD} , constitués d'une couche YSZ_{SG} obtenue à partir d'un sol chargé de poudre YSZ commerciale (Tosoh-8Y) et déposé par trempage-retrait sur une BT YSZ_{EBPVD} . Nos résultats montrent l'effet bénéfique du dépôt sol-gel à la surface de la BT_{EBPVD} . En effet, ce dernier joue le rôle de couche sacrificielle afin que les CMAS réagissent prioritairement avec celui-ci avant d'atteindre le dépôt EBPVD. Bien que l'infiltration ne soit pas totalement bloquée dans ce cas, l'interaction avec la couche YSZ_{SG} a diminué l'activité des CMAS, dû en particulier à la modification de leur composition chimique (enrichissement en Y et Zr) durant leur infiltration. Ceci se traduit par une atténuation de la dégradation microstructurale de la BT sous-jacente. Ces observations et les analyses chimiques qui les accompagnent, nous

amènent à penser que l'enrichissement en cations Y^{3+} et Zr^{4+} ait eu une incidence sur l'atténuation de la dégradation microstructurale. Il est connu que la zircone est fortement dégradée par les CMAS. Celle-ci possède une faible limite de solubilité dans les CMAS ce qui entraîne sa reprécipitation et permet ainsi à la dégradation de se poursuivre. C'est pourquoi notre attention s'est portée sur l'influence de l'yttrium, et le remplacement de la couche YSZ_{TZ-8Y} par une couche uniquement constituée d'oxyde d'yttrium Y_2O_3 , également synthétisée par la voie sol-gel (YO_{SG}).

Les premiers essais concernant l'interaction dans les conditions les plus critiques (mélanges de poudres) entre l'yttrine et les CMAS, ont révélé que ce matériau interagit quasi-instantanément avec les silicates et à des températures réduites (1100 °C). Au terme de l'essai en température, nous montrons que l'yttrium est consommé par les CMAS pour former une phase cristalline de type apatite $Ca_4Y_6O(SiO_4)_6$. Ces observations permettent de valider l'intérêt de l'yttrine comme « réservoir » en yttrium apte à réagir avec certains éléments contenus dans les CMAS, tels que le calcium et le silicium. L'évaluation des performances de ce matériau sous forme de revêtements déposés à la surface d'une barrière thermique EBPVD a par la suite été réalisée.

L'élaboration de systèmes bicouche (YO_{SG}/YSZ_{EBPVD}) ou tricouche ($YO_{SG}/20YSZ_{SG}/YSZ_{EBPVD}$) ont mis en évidence des résultats similaires. Les premières constatations furent que les revêtements sol-gel d'yttrine déposés par trempage-retrait sont extrêmement poreux ce qui peut expliquer en partie la moindre efficacité de l'yttrine en raison de l'infiltration rapide des CMAS. En effet, bien que nous ayons montré que l'yttrine interagissait rapidement avec les CMAS, la vitesse d'infiltration semble plus importante que la cinétique de cristallisation de la phase apatite. Ce phénomène conduit à une pénétration sur l'intégralité de l'épaisseur de ces systèmes bi- ou tricouche. Malgré cela, on peut observer qu'une quantité importante de CMAS reste piégée au sein du revêtement YO_{SG} et la microstructure du haut des colonnes du revêtement EBPVD reste intacte. Ceci laisse à penser que ce matériau reste un bon candidat pour l'élaboration de système « anti-CMAS ».

Le second volet de ces travaux de recherche a consisté à étudier la réparabilité de barrières thermiques industrielles YSZ_{EBPVD} endommagées. A l'heure actuelle, les pièces présentant des défauts au niveau de la couche céramique, qu'ils aient été formés lors de l'élaboration ou en service, sont généralement rebutées. Cette perte de matière à haute valeur ajoutée induit des coûts non négligeables pour les motoristes. Dans certains cas, il

peut arriver que la réparation de tels systèmes soit préférable. Pour cela, la barrière thermique présente à la surface de la pièce est généralement éliminée dans son intégralité, même s'il ne s'agit que d'un simple défaut local, avant d'effectuer un nouveau dépôt. Le développement de nouvelles techniques de réparation, permettant de restaurer localement les BT endommagées, sans qu'il ne soit nécessaire d'enlever la totalité de la couche céramique existante, serait une avancée majeure d'un point de vue technique et économique. Ceci permettrait en particulier de limiter la mise au rebut d'aubes partiellement dégradées (par exemple par érosion...) et d'envisager une prolongation de la durée de vie de ces systèmes.

Au cours de cette étude, les efforts ont été mis sur le développement d'une technique de dépôt en voie liquide : l'électrophorèse. Peu onéreuse, simple à mettre en œuvre et aisément industrialisable, elle est déjà utilisée dans divers domaines de l'industrie. La flexibilité de ce procédé lui permet de s'adapter à une multitude d'exigences et/ou à des recommandations spécifiques. Dans un premier temps, une étude de différents paramètres électrophorétiques, tels que la tension appliquée, le temps de dépôt ou encore le solvant utilisé, a été réalisée sur des substrats métalliques « standard » en superalliage base nickel. Leur optimisation a permis de mettre en place des conditions favorables à la formation d'un revêtement céramique homogène et uniforme (en termes de microstructure et d'épaisseur).

La transposition de ces conditions optimisées à la réparation de pièces « modèles », endommagées volontairement par sablage ou par jet d'eau, avec mise à nu locale du substrat, a révélé d'excellents résultats. En effet, le dépôt électrophorétique s'effectue dans la zone endommagée, qui est plus conductrice de l'électricité. Le dépôt se développe ensuite et en fonction des conditions opératoires (tension, conductivité de la suspension, temps de dépôt...) celui-ci peut être contrôlé en épaisseur. Ainsi, une restauration locale de la couche céramique a pu être effectuée, sans qu'il n'ait été préalablement nécessaire d'éliminer l'intégralité de la barrière thermique EBPVD. Ce procédé de dépôt ouvre donc de nouvelles voies tant pour la réparation de couches céramiques endommagées, que pour l'élaboration de barrière thermique sur pièces complexes. En effet, au-delà des objectifs initiaux de ce travail, des essais ont été réalisés, en parallèle, sur aubage et ont mis en évidence la potentialité de cette technique.

Ces différents travaux de recherche ont révélé des résultats intéressants tant sur l'élaboration de systèmes architecturés sol-gel/EBPVD que sur la réparation de BTs endommagées. Au terme de ces études, plusieurs perspectives peuvent être envisagées.

Du point de vue de l'élaboration de « systèmes barrière thermique » architecturés, il a été montré que le dépôt d'un revêtement issu de la voie sol-gel peut apporter un effet protecteur contre l'endommagement par les CMAS à une BT_{EBPVD}. Les paramètres de dépôts par trempage-retrait doivent néanmoins être optimisés. En effet, les conditions opératoires utilisées dans cette étude ont initialement été développées pour l'élaboration de dépôt YSZ_{SG} sur substrats métalliques nus. Dans le cas présent, la porosité et la rugosité des revêtements EBPVD, favorisent l'entraînement d'une quantité de sol chargé plus importante lors du retrait de l'échantillon. Il en résulte que les revêtements ont une épaisseur beaucoup plus élevée que sur substrats lisses et sont extrêmement poreux. Une vitesse de retrait plus lente permettrait par exemple de contrôler l'écoulement de la suspension en limitant les effets de drainage à la surface du substrat, favorisant ainsi l'arrangement des particules et la formation d'un dépôt plus mince et plus dense. La diminution de la teneur en particules dans le sol chargé pourrait également être envisagée pour améliorer la morphologie des revêtements sol-gel sur la BT_{EBPVD}.

Dans ces travaux, le procédé d'élaboration des BT YSZ_{SG} par trempage-retrait a également évolué en raison du changement de dispersant (voir annexe). En effet, l'utilisation du dispersant PVP 3500 a entraîné une simplification de la méthode de dépôt par la suppression des étapes de lyophilisation et de sonification. La caractérisation de leurs propriétés thermomécaniques, cyclage thermique, conductivité thermique et résistance à l'érosion, devra être faite afin de positionner le procédé tel qu'il est aujourd'hui par rapport aux techniques conventionnelles et d'orienter les futurs axes d'améliorations.

Concernant le procédé électrophorétique, nous avons étudié ici la réparabilité dans le cas d'une abrasion locale du revêtement EBPVD. Il serait toutefois intéressant dans un but économique d'évaluer celle-ci dans le cas où le métal ne serait pas mis à nu avant le dépôt par EPD. Concrètement, un dépôt électrophorétique sur une barrière thermique existante partiellement abrasée, devrait permettre de s'affranchir des étapes de décapage de la couche céramique et donc limiter encore les coûts de restauration.

Par extension, l'élaboration de barrières thermiques YSZ épaisses ($> 100 \mu\text{m}$), à partir de poudre commerciale (type Tosoh) ou synthétisée par voie sol-gel, peut être également envisagée par cette technique. Le contrôle des paramètres de dépôt, ou l'ajout d'agent porogène dans la suspension assurerait l'optimisation de la porosité des revêtements EPD. Par ailleurs, la versatilité du procédé de dépôt par électrophorèse permet également d'imaginer une combinaison possible des deux volets de ces travaux de thèse, à savoir, l'obtention d'une couche « anti-CMAS » par EPD. Enfin, des travaux viennent de débiter sur le renforcement de BT_{SG} volontairement préfissurées en vue d'améliorer leur tenue en oxydation cyclique. Dans ces travaux, la technique de dépôt par électrophorèse sera comparée aux méthodes précédemment mises en œuvre, dip-coating et spray-coating.

A l'issue de ce travail sur l'électrophorèse, appliqué à l'élaboration de revêtements céramiques pour les hautes températures qui revêt un caractère novateur, nous pouvons dire cependant, que la maîtrise des caractéristiques des revêtements EPD, nécessitera à l'avenir, un approfondissement des connaissances sur l'influence des caractéristiques physico-chimiques des suspensions, mais également du procédé lui-même. Nous pouvons citer par exemple, la définition par CAO de contre électrodes de formes géométriques adaptées aux pièces à revêtir, pour s'assurer d'une meilleure distribution du courant et d'un meilleur contrôle de l'épaisseur du dépôt. Ainsi, une poursuite des expérimentations associées à de la modélisation, devraient conduire à une meilleure connaissance de l'influence des conditions opératoires et à un élargissement des applications potentielles.

Annexe

Justification de l'étude : dans les travaux de thèse précédents, le dispersant utilisé pour la mise en œuvre de sols chargés était le Beycostat C213. En 2013, ce dernier a dû être remplacé pour des raisons de rupture d'approvisionnement. Afin de répondre à cette problématique, et choisir un composé de substitution, 4 formulations commerciales ont été étudiées. Les résultats sont présentés dans cette annexe.

Dans le domaine des hautes températures, les travaux de thèse de Céline Viazzi [3], Justine Fenech [4] et Lisa Pin [5], ont démontré la faisabilité d'élaborer des revêtements à base de zircone yttrée par voie sol-gel, susceptibles d'être utilisés pour des applications « barrière thermique ». En effet, il a été mis en évidence que cette méthode d'élaboration permet d'obtenir des revêtements à microstructure non orientée, homogènes, épais ($\geq 150 \mu\text{m}$), multicouches et présentant une bonne tenue en oxydation cyclique (> 1000 cycles d'1 heure à $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ suivi d'un refroidissement à l'air pendant 5 minutes). Contrairement aux dépôts de couches minces où le sol est utilisé sous sa forme liquide, l'élaboration de revêtements épais nécessite des conditions opératoires particulières, à savoir la mise en œuvre d'un sol chargé.

On peut définir un sol chargé comme un milieu actif mixte constitué de poudre du matériau à déposer, dispersée dans un sol (préférentiellement de même nature). Ce dernier permet, lors du frittage du dépôt, de créer des liaisons entre les particules et favorise ainsi la cohésion du revêtement (figure 134). Pour l'élaboration de barrières thermiques issues de la voie sol-gel (BT_{SG}), nous utilisons une poudre d'aérogel YSZ (synthétisée également par voie sol-gel) dispersée dans un sol précurseur de zircone yttrée.

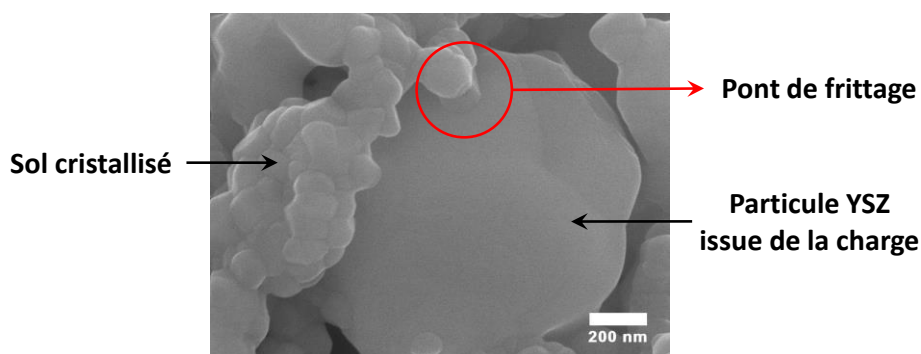


Figure 134 – Micrographie MEB révélant la présence de ponts de frittage au sein d'un revêtement sol-gel, entre le sol cristallisé et les particules d'aérogel YSZ [4]

La figure 135 représente schématiquement les étapes suivies lors de la formation d'un sol chargé de zirconie yttrée. Dans un premier temps, le dispersant est dissous dans le solvant puis la poudre est lentement incorporée au mélange pour former une barbotine. Après agitation, le sol précurseur YSZ est ajouté pour constituer le sol chargé.

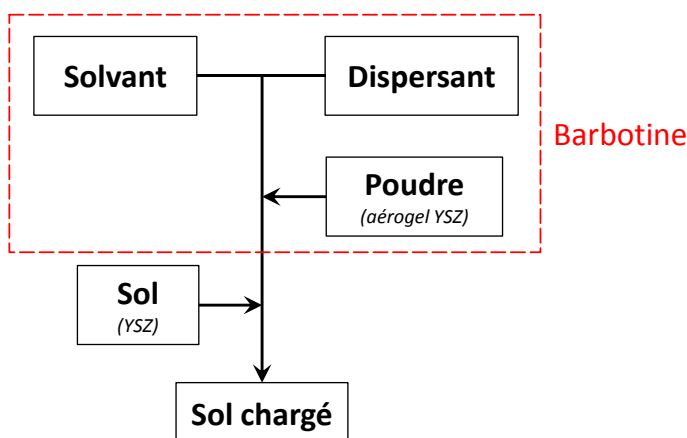


Figure 135 – Schéma des étapes de mise en œuvre d'un sol chargé de zirconie yttrée

Les dispersants choisis et les solvants dans lesquels ils ont été dissous sont reportés dans le tableau 6.

Dispersants	Composition	Solvant	P_{sat} (à 20 °C)	ϵ
Beycostat C213	Ester phosphorique	1-propanol	2 kPa	20
Hypermer KD1	Copolymère polyester polyamine	2-butanone	10,5 kPa	18,5
Hypermer KD2	Copolymère polyester polyamine	1-propanol	2 kPa	20
PVP 3500	Polyvinylpyrrolidone (Mw = 3500)	1-propanol	2 kPa	20
PVP 55 000	Polyvinylpyrrolidone (Mw = 55 000)	1-propanol	2 kPa	20

Tableau 6 – Caractéristiques des dispersants et des solvants utilisés pour cette étude

Les analyses thermogravimétriques de ces composés sont présentées sur la figure 136.

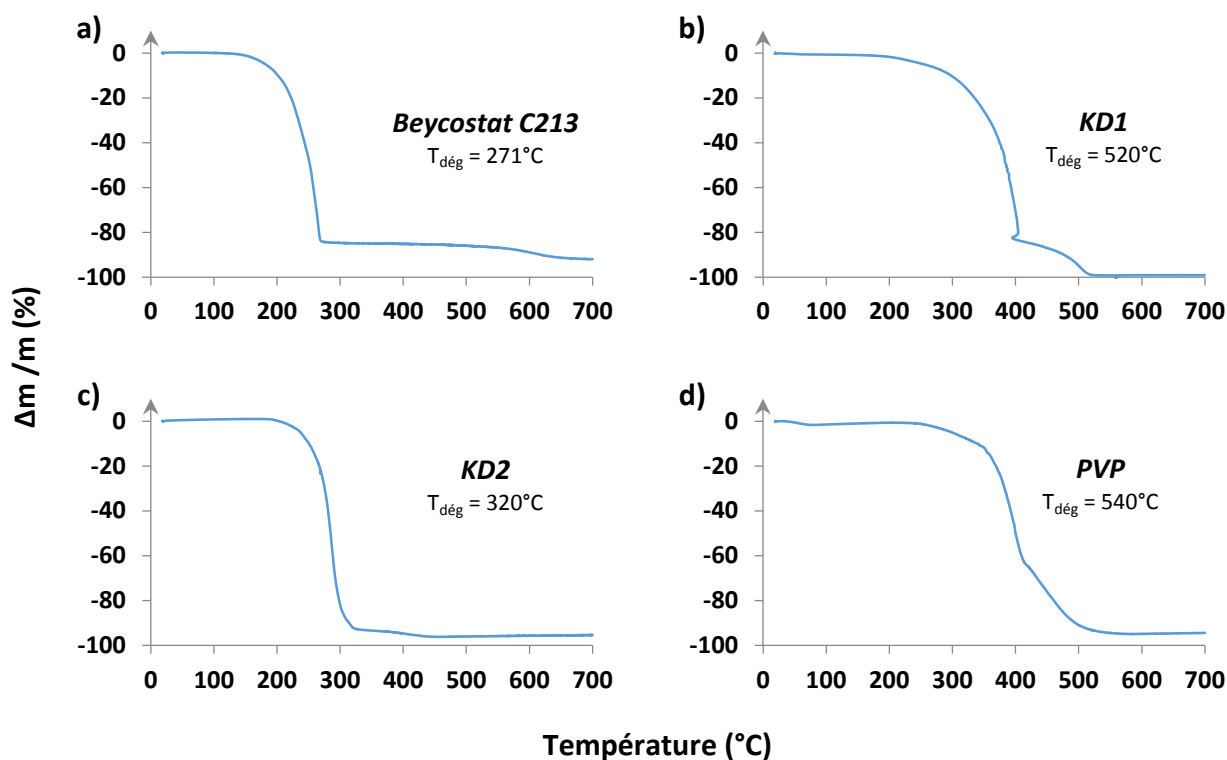


Figure 136 – Analyses thermogravimétriques des différents dispersants étudiés (1 °C/min) :
a) Beycostat C213; b) Hypermer KD1; c) Hypermer KD2; d) PVP

La température de dégradation de ces composés est une caractéristique très importante qui permet d'adapter le traitement thermique lors de la future élaboration des revêtements. On remarque qu'au-delà de 500 °C, les dispersants sont dégradés en quasi-totalité. La microstructure finale de la barrière thermique produite par la méthode sol-gel est également fortement liée aux caractéristiques du sol chargé mis en œuvre. Afin de déterminer le dispersant susceptible de remplacer le Beycostat C213 et permettant l'élaboration de revêtements épais, adhérents, avec un minimum de fissuration et une porosité non-orientée, une étude rhéologique a été menée. Tout d'abord celle-ci a été réalisée sur les barbotines puis dans un second temps sur les sols chargés. Par la suite, l'élaboration de revêtements épais a été faite à partir des formulations possédant les meilleures caractéristiques. Enfin, le séchage ainsi que l'évolution des dépôts après traitement thermique seront présentés.

A. Etude rhéologique

La viscosité joue un rôle très important lors de l'élaboration de revêtements par voie sol-gel. En effet, l'utilisation d'un sol trop visqueux pour réaliser les dépôts peut conduire à la dégradation des revêtements lors de l'étape de frittage. Dans cette partie, les viscosités des suspensions mises en œuvre à partir des dispersants (Hypermer KD1, Hypermer KD2, PVP 55 000 et PVP 3500) sont comparées à celle du Beycostat C213 qui constitue notre référence.

La viscosité des suspensions a été mesurée à 20 °C à l'aide du viscosimètre à cisaillement Physica MCR 301 à géométrie cône-plan (voir description dans le chapitre II, § II.3).

A.1. Barbotines

Dans un premier temps, l'influence de la quantité de dispersant sur la viscosité des barbotines est étudiée. Pour l'élaboration des suspensions, les dispersants sont tout d'abord mélangés au solvant jusqu'à leur dissolution complète. La poudre est ensuite ajoutée lentement puis le mélange est laissé sous agitation pendant 12 heures (figure 135). Dans chacun des cas, les barbotines sont composées de 7 g de solvant et 12 g de poudre d'aérogel YSZ (quantités habituellement utilisées pour l'élaboration des sols chargés de référence avec le Beycostat C213). Différentes teneurs en dispersant sont utilisées afin de déterminer la valeur optimale. Elles sont exprimées en pourcentage massique par rapport à la masse de solvant pour une masse de poudre constante.

a) Beycostat C213

Le Beycostat C213 sert de référence pour cette étude. Il s'agit d'un 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. La quantité nécessaire pour obtenir des revêtements épais et résistants à l'oxydation cyclique a été optimisée au cours des travaux de thèse précédents (tableau 7).

Dispersant	Pourcentage massique par rapport au solvant	Pourcentage massique par rapport à la poudre
Beycostat C213	10 %	~ 5,8 %

Tableau 7 – Proportion de Beycostat C213 utilisée pour l'élaboration de la barbotine

Les mesures de viscosité de la barbotine de référence ont été réalisées et sont représentées sur la figure 137. Sachant que le taux de cisaillement lors des dépôts par dip-coating est compris entre 10 et 100 s^{-1} [185], nous avons choisi la valeur de viscosité obtenue à 100 s^{-1} afin de pouvoir comparer les différents dispersants. Dans ces conditions, la suspension avec le Beycostat C213 présente une viscosité apparente de $\sim 0,18$ Pa.s.

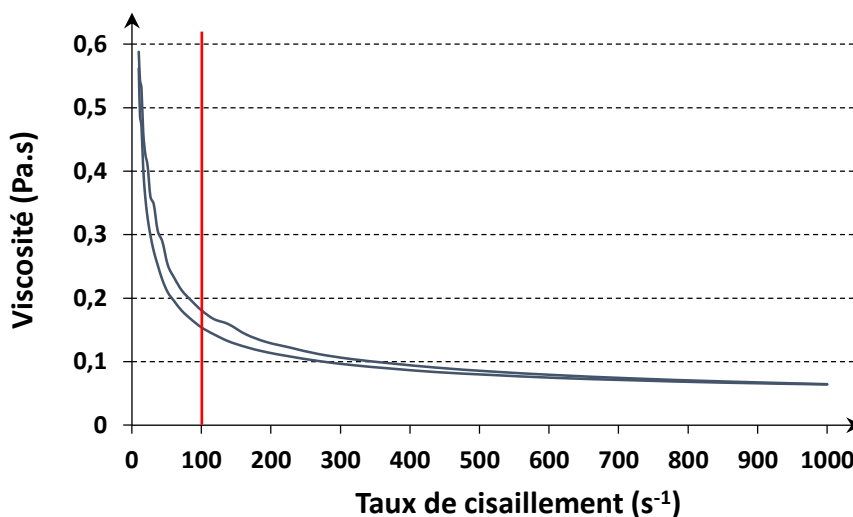


Figure 137 – Evolution de la viscosité apparente en fonction du taux de cisaillement d'une barbotine YSZ dispersée avec le Beycostat C213

b) Hypermer KD1

L'Hypermer KD1 est un dispersant copolymère polyester polyamine ($M_w \approx 10\,000$ g.mol⁻¹). Il est adsorbé à la surface des particules et apporte une stabilisation par encombrement stérique. Ce composé est soluble dans les éthers et les cétones. Pour cette étude, il est dissous dans la 2-butanone avant introduction de la poudre.

Différentes teneurs massiques en dispersant ont été étudiées : 1 %, 5 %, 10 % et 15 %. Lors de la dispersion de la poudre dans le mélange 2-butanone/Hypermer KD1, les suspensions obtenues sont liquides. Néanmoins, après 12 heures d'agitation, seule la barbotine avec 15 % de dispersant est restée fluide, les autres se sont solidifiées. La quantité en Hypermer KD1 dans les autres cas n'est pas suffisante pour former des dispersions stables au cours du temps. A partir de ces constatations, des suspensions contenant 11 %, 12 %, 13 % et 14 % de dispersant ont été étudiées. Ces dernières sont restées fluides même après 12 heures d'agitation. L'évolution de la viscosité relevée pour un taux de cisaillement de 100 s^{-1} en fonction de la quantité en dispersant Hypermer KD1 est représentée sur la figure 138.

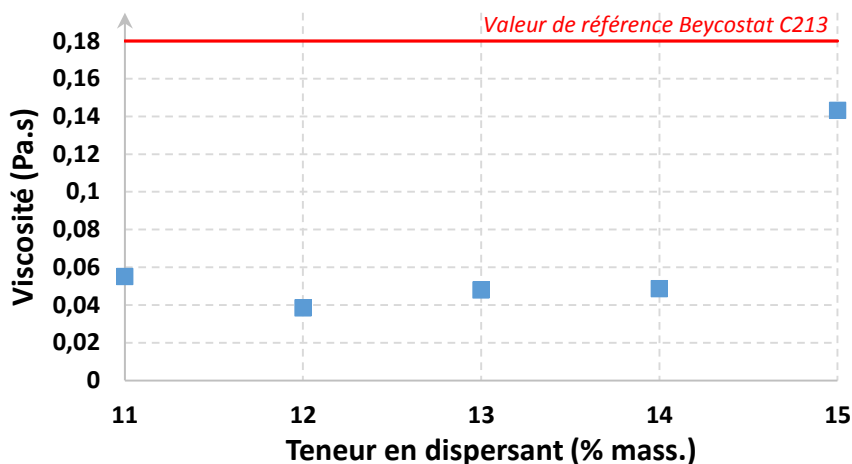


Figure 138 – Evolution de la viscosité de la barbotine en fonction de la teneur en Hypermer KD1 pour un taux de cisaillement de 100 s^{-1}

Entre 11 % et 14 %, la viscosité évolue peu avant d'augmenter pour 15 % de dispersant et se rapprocher des conditions obtenues avec le C213. Cette valeur sera choisie pour la suite de l'étude.

c) Hypermer KD2

L'Hypermer KD2 est un copolymère dont le caractère dispersant est basé sur l'empêchement stérique porté par ses chaînes. Compte tenu de sa solubilité dans l'alcool, il est dissous dans le 1-propanol (solvant déjà utilisé avec le Beycostat C213). Comme précédemment, les mesures de viscosité ont été effectuées pour 1 %, 5 %, 10 % et 15 % en masse de dispersant par rapport à la quantité de solvant.

A l'issue des dispersions, les barbotines sont restées liquides après 12 heures d'agitation. La figure 139 représente les valeurs de viscosités mesurées pour un taux de cisaillement de 100 s^{-1} .

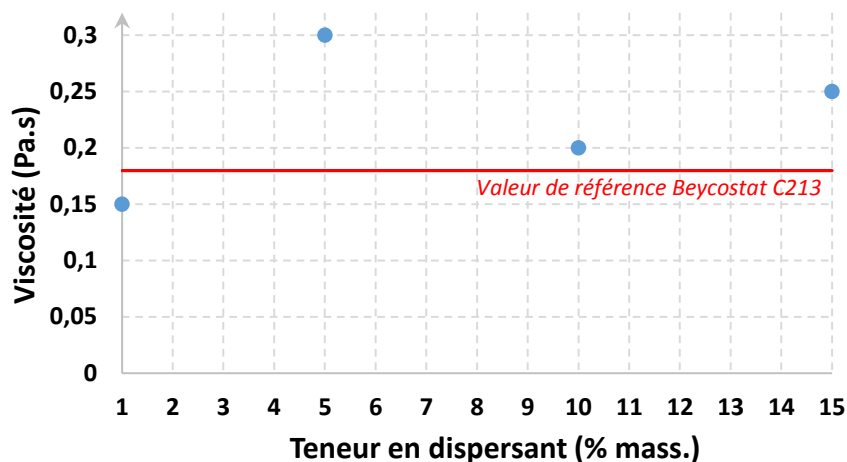


Figure 139 – Evolution de la viscosité de la barbotine en fonction de la teneur en Hypermer KD2 pour un taux de cisaillement de 100 s^{-1}

Pour la suite de l'étude, la teneur en Hypermer KD2 retenue est de 10 % en masse car elle se rapproche de la valeur de référence du C213.

d) PVP 55 000

Le PVP 55 000 est un polyvinylpyrrolidone avec un poids moléculaire moyen de $55\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Il se dissout dans la majorité des solvants organiques ainsi que dans quelques solvants inorganiques. Il apporte une stabilisation par encombrement stérique. Les dispersions avec 1 %, 5 %, 10 % et 15 % de PVP 55 000 ont été étudiées. En raison de la grande taille des chaînes polymériques de l'agent de dispersion, les suspensions sont toutes devenues très visqueuses, et n'ont pas permis de disperser la poudre. Une diminution de la longueur des chaînes a donc été envisagée.

e) PVP 3500

Le PVP 3500 possède la même composition chimique et le même mode de fonctionnement que le PVP 55 000 (décrit ci-dessus) mais des chaînes plus courtes ($M_w = 3500 \text{ g/mol}$). Les barbotines ont été réalisées avec 1 %, 5 %, 10 % ou 15 % de dispersant dissous dans le 1-propanol. Les dispersions contenant 10 % et 15 % de PVP 3500 sont devenues très visqueuses et se sont solidifiées après 12 heures d'agitation. Seules les suspensions contenant 1 % et 5 % de dispersant sont restées fluides et leur viscosité a pu être mesurée. Les résultats obtenus pour un taux de cisaillement de 100 s^{-1} sont présentés sur la figure 140.

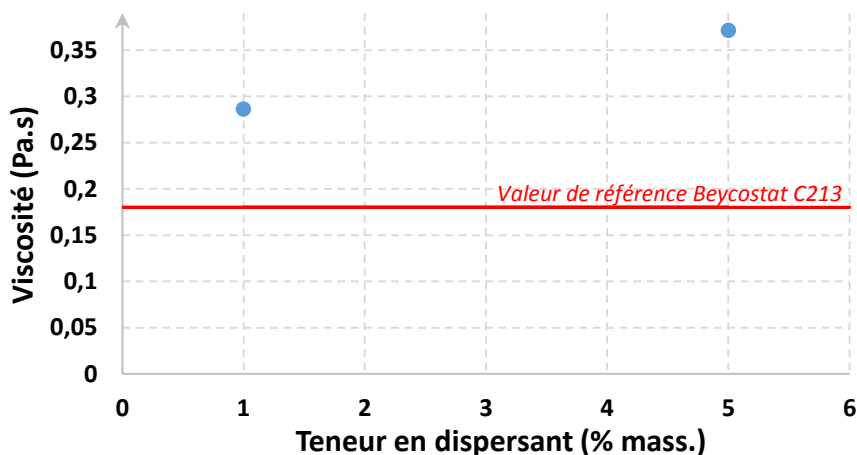


Figure 140 – Evolution de la viscosité de la barbotine en fonction de la teneur en PVP 3500 pour un taux de cisaillement de 100 s^{-1}

Cette étude a démontré que lorsque la quantité en PVP 3500 augmente, la viscosité de la suspension augmente également. La formulation contenant 1 % de PVP 3500 est conservée pour la suite de l'étude puisqu'elle présente une viscosité proche de 0,18 Pa.s qui reste celle de référence.

A l'issue de l'étude rhéologique effectuée sur les barbotines, trois suspensions ont démontré des propriétés proches du Beycostat C213. Le tableau 8 rassemble les résultats obtenus.

	Beycostat C213	Hypermer KD1	Hypermer KD2	PVP 55 000	PVP 3500
Solvant	1-propanol	2-butanone	1-propanol	1-propanol	1-propanol
Teneur retenue (% par rapport à la masse de solvant)	10 %	15 %	10 %	-	1 %
Viscosité barbotine (Pa.s) ($\dot{\gamma} = 100\text{ s}^{-1}$)	0,18	0,14	0,20	-	0,29

Tableau 8 – Formulations retenues pour l'élaboration de sols chargés

Au terme de ces premiers travaux, les suspensions les plus prometteuses ont été sélectionnées afin d'être évaluées lors de l'élaboration de sols chargés.

A.2. Sols chargés

Pour la mise en œuvre de sols chargés, 5 g de sol YSZ sont ajoutés dans chacune des barbotines précédentes (7 g de solvant + dispersant + 12 g de poudre d'aérogel YSZ). Les étapes d'élaboration du sol de zirconne yttrée sont détaillées dans le chapitre II (§ I.1.1) et rappelées sur la figure 141.

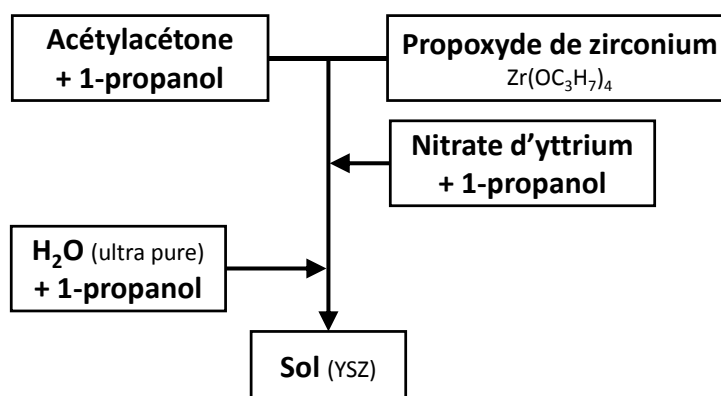


Figure 141 – Etapes de mise en œuvre d'un sol de zircone yttrée

Afin de s'affranchir des problématiques liées à l'humidité de l'air, une quantité plus importante d'acétylacétone a été rajoutée (50 % supplémentaires) par rapport aux sols réalisés dans les travaux de thèse précédents.

Les viscosités des sols chargés ont été mesurées et sont présentées sur la figure 142.

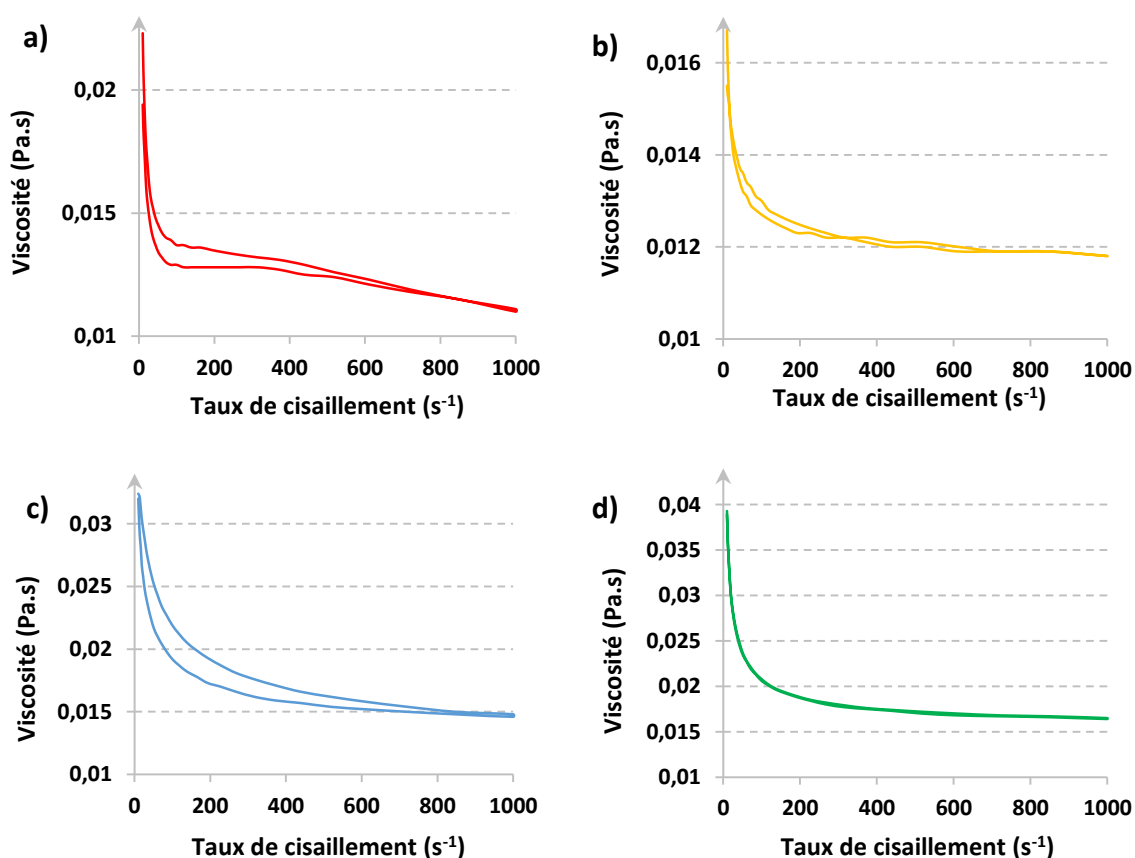


Figure 142 – Evolution de la viscosité apparente en fonction du taux de cisaillement des sols chargés YSZ : a) 10 % C213; b) 15 % KD1; c) 10 % KD2; d) 1 % PVP 3500

Pour une meilleure visibilité, les rhéogrammes ont été regroupés sur la figure 143 en se focalisant sur le domaine 0-200 s^{-1} .

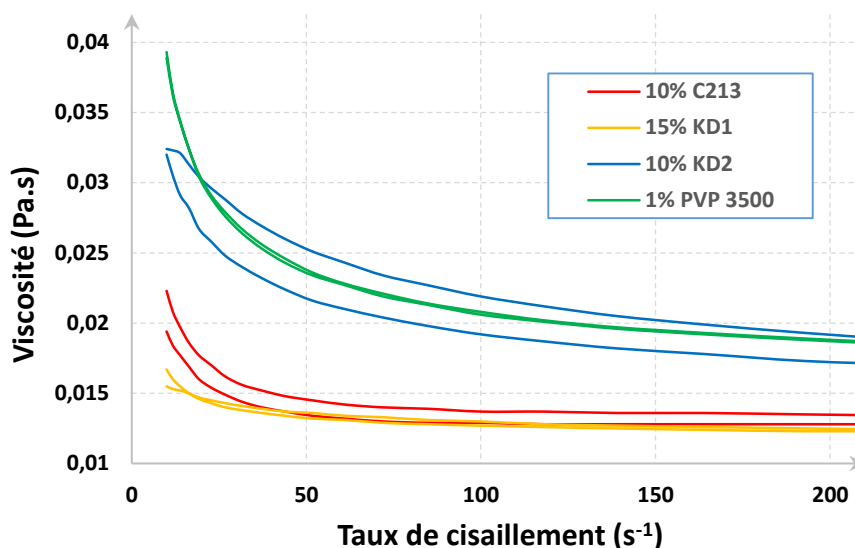


Figure 143 – Evolution de la viscosité apparente en fonction du taux de cisaillement des sols chargés YSZ pour les différents dispersants

On remarque que les 4 sols chargés présentent un comportement rhéofluidifiant (la viscosité de ces systèmes diminue lorsqu'on augmente le taux de cisaillement). On note également que les courbes présentent de faibles valeurs d'hystérésis, traduisant la qualité de la stabilisation des suspensions.

Pour un taux de cisaillement de 100 s^{-1} , la viscosité du sol chargé contenant 15 % d'Hypermer KD1 est similaire à celle du BeycoStat C213 ($\eta_{\text{KD1}} = 0,0130 \text{ Pa.s}$; $\eta_{\text{C213}} = 0,0129 \text{ Pa.s}$) tandis que les essais réalisés avec 10 % d'Hypermer KD2 et 1 % de PVP 3500 révèlent une viscosité légèrement supérieure ($\eta_{\text{KD2}} = 0,0219 \text{ Pa.s}$; $\eta_{\text{PVP}} = 0,0206 \text{ Pa.s}$). Cette variation conduira à une différence du nombre de dépôts successifs qui seront nécessaires à l'élaboration des BT_{SG}. Le tableau 9 regroupe les différents résultats de cette étude.

	BeycoStat C213	Hypermer KD1	Hypermer KD2	PVP 55 000	PVP 3500
Solvant	1-propanol	2-butanone	1-propanol	1-propanol	1-propanol
Teneur retenue (% mass. par rapport au solvant)	10 %	15 %	10 %	-	1 %
Viscosité barbotine (Pa.s) ($\dot{\gamma} = 100 \text{ s}^{-1}$)	0,18	0,14	0,20	-	0,29
Viscosité sol chargé (Pa.s) ($\dot{\gamma} = 100 \text{ s}^{-1}$)	0,0129	0,0130	0,0219	-	0,0206

Tableau 9 – Résultats de l'étude rhéologique concernant les suspensions (barbotines et sols chargés) pour les différents dispersants

Pour la suite des travaux, les sols chargés sélectionnés (10 % C213, 15 % Hypermer KD1, 10 % Hypermer KD2 et 1 % PVP 3500), sont utilisés dans le but de mettre en œuvre des revêtements épais sur superalliages base nickel. Le comportement des dépôts lors du séchage puis lors du frittage sera étudié.

B. Elaboration des revêtements épais YSZ

B.1. Etude du séchage

Pour élaborer des revêtements épais par dip-coating, des dépôts successifs sont nécessaires afin d'atteindre des épaisseurs visées proches de 150 μm . Dans ses travaux de thèse, Lisa Pin a étudié le séchage des revêtements sol-gel [5]. Elle a mis en évidence par des observations qualitatives macroscopiques et microscopiques que la microstructure à l'issue du séchage conditionnera l'état de surface du revêtement après frittage. Le contrôle de l'évaporation des solvants entre chaque dépôt est donc indispensable afin d'obtenir des revêtements cohérents, adhérents et homogènes.

La première étape consiste à déposer par dip-coating une couche de sol non chargé à la surface de la pièce afin de favoriser l'affinité chimique entre le substrat métallique et la future couche céramique issue des sols chargés. Les immersions et les retraits sont réalisés à une vitesse contrôlée de 250 mm/min avec un temps d'immersion de 10 secondes. Un premier séchage à température ambiante est réalisé jusqu'à disparition visuelle de l'auréole de séchage puis une étape d'évaporation des solvants à l'étuve (50 °C pendant 5 minutes) est réalisée afin de s'assurer que la couche céramique est suffisamment « sèche » avant le dépôt de la suivante.

A l'issue de la mise en œuvre par dip-coating, tous les dépôts sont séchés à 100 °C pendant 72 heures. Les photos des revêtements obtenus après séchage sont présentées sur la figure 144.



10 % C213 – 11 dépôts



15 % KD1 – 4 dépôts

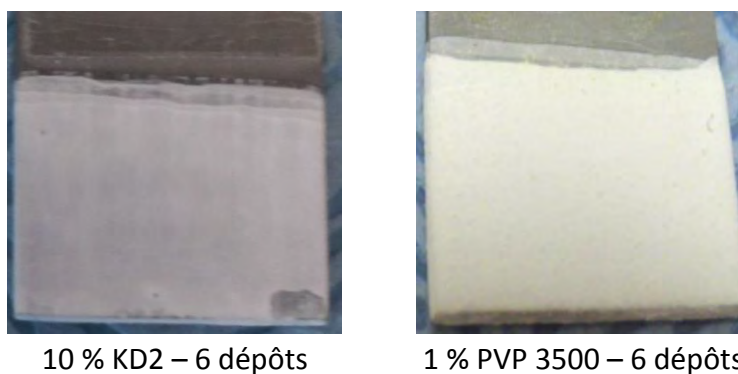


Figure 144 – Revêtements YSZ élaborés à partir de sols chargés avec différents dispersants

A l'issue du séchage, les dépôts présentent des différences de microstructures importantes, en particulier l'échantillon contenant 15 % d'Hypermer KD1. Le revêtement est peu adhérent au substrat et fortement écaillé malgré le faible nombre de couches déposées. Ceci peut s'expliquer par la nature du solvant utilisé lors de la mise en œuvre de la barbotine. En effet, le dispersant Hypermer KD1 doit être dissous dans des solvants comme les éthers ou cétones (ici 2-butanone). Ces composés sont très volatils ce qui entraîne une cinétique de séchage trop rapide et provoque la fissuration de la couche. Concernant le dépôt élaboré à partir du sol chargé contenant 10 % d'Hypermer KD2 comme dispersant, il présente une homogénéité à l'échelle macroscopique raisonnable cependant des défauts sont apparus sur les bords. En revanche, le revêtement obtenu avec le PVP est celui qui présente la surface la plus uniforme et homogène, sans fissuration visible que ce soit sur les bords ou au centre de l'échantillon.

Ces observations ont permis de mettre en évidence les caractéristiques microstructurales très prometteuses du dépôt YSZ élaboré à partir du sol chargé contenant 1 % de PVP 3500. Cette formulation a donc été sélectionnée et le comportement après frittage des revêtements obtenus à partir de celle-ci est étudié dans la partie suivante.

B.2. Caractérisation de l'état de surface après frittage

Au terme de l'étape de séchage à l'étuve, les revêtements sont calcinés afin de consolider les dépôts. Le traitement thermique qui leur est appliqué se compose d'un palier d'1 heure à 600 °C qui va permettre la dégradation de la totalité des composés organiques, suivi d'un palier de 2 heures à 1100 °C afin de fritter la céramique. La vitesse de montée en température et de refroidissement est de 50 °C/h. Le cycle thermique est décrit dans le chapitre II (§ I.1.3) et rappelé sur la figure 145.

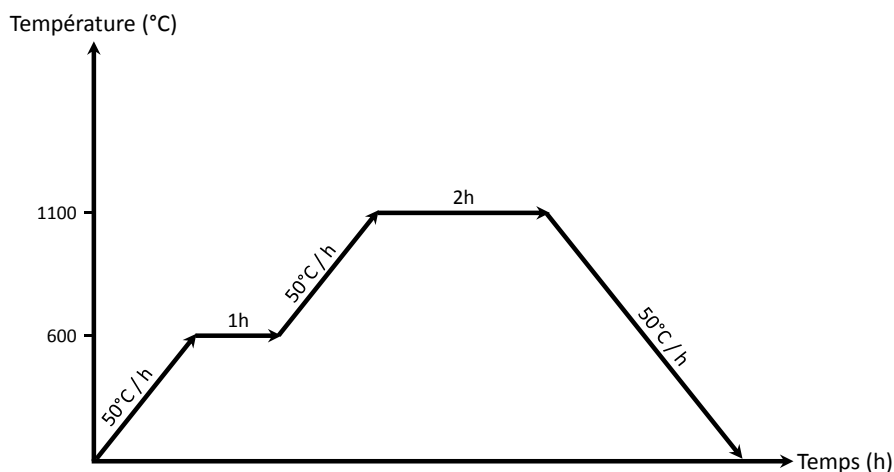


Figure 145 – Traitement thermique des revêtements YSZ élaborés par la voie sol-gel

L'état de surface des revêtements est caractérisé par microscopie optique à l'aide du microscope numérique KEYENCE VHX-1000. La figure 146 montre la microstructure des revêtements élaborés à partir des formulations contenant 1 % de PVP 3500 et 10 % de Beycostat C213 après traitement thermique.

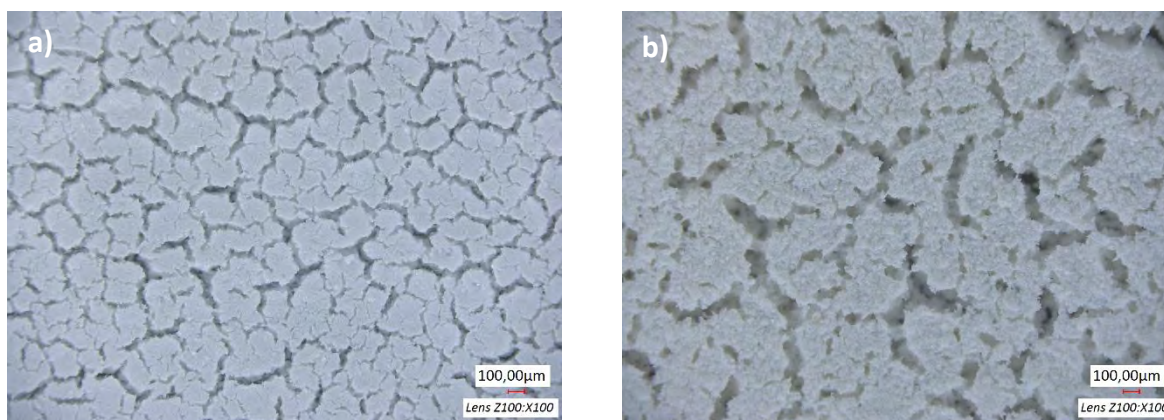


Figure 146 – Images par microscopie numérique de la surface des revêtements élaborés à partir de sols chargés contenant a) 1 % de PVP 3500 ; b) 10 % de Beycostat C213

Grâce à l'analyse de surface par microscopie numérique il a été possible de montrer que l'utilisation d'un sol chargé contenant 1 % en PVP 3500 permet l'obtention d'une meilleure distribution et d'une taille de fissure plus faible qu'avec le Beycostat C213.

De plus, la micrographie MEB présentée sur la figure 147 met en évidence la microstructure non orientée recherchée par l'utilisation de la voie sol-gel pour un revêtement possédant une épaisseur d'environ 125 µm.

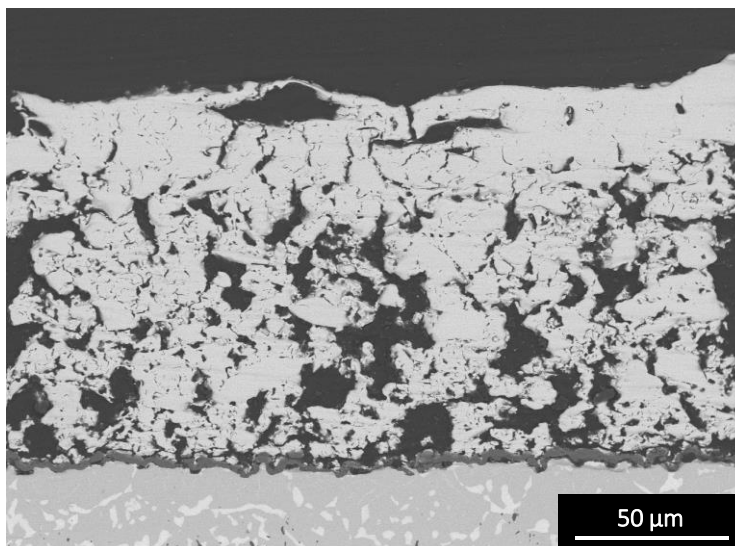


Figure 147 – Vue en coupe du revêtement YSZ élaboré à partir du sol chargé contenant 1 % de PVP

Conclusion de cette étude :

Au cours cette étude, le comportement de 4 dispersants a été évalué dans le but de remplacer le Beycostat C213 utilisé dans les travaux de thèse précédents. Grâce à l'étude rhéologique, trois formulations se rapprochant des caractéristiques du Beycostat C213 ont été choisies : 15 % d'Hypermer KD1, 10 % d'Hypermer KD2, 1 % de PVP 3500 (pourcentage massique donné en fonction de la quantité de solvant, pour 12 g de poudre d'aérogel YSZ). Le comportement des revêtements lors du séchage et après traitement thermique a permis de mettre en évidence que ce sont les dépôts élaborés à partir du sol chargé contenant 1 % de PVP 3500 qui présentent les résultats les plus prometteurs. Cette formulation a donc été choisie et sera désormais utilisée pour l'élaboration de barrières thermiques par voie sol-gel. Leur tenue en oxydation cyclique est en cours d'investigation (thèse de Fabien BLAS) et des résultats très encourageants ont d'ores et déjà été obtenus.

Références bibliographiques

1. Krämer, S.; Yang, J.; Levi, C. G. Infiltration-inhibiting reaction of gadolinium zirconate thermal barrier coatings with CMAS melts. *J. Am. Ceram. Soc.* **2008**, *91*, 576–583.
2. Aygun, A.; Vasiliev, A. L.; Padture, N. P.; Ma, X. Novel thermal barrier coatings that are resistant to high-temperature attack by glassy deposits. *Acta Mater.* **2007**, *55*, 6734–6745.
3. Viazzi, C. Elaboration par le procédé sol-gel de revêtements de zircone yttrée sur substrats métalliques pour l'application barrière thermique. PhD, Université de Toulouse, Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2007.
4. Fenech, J. Nouvelles compositions de revêtements de zircone substituée (Y, La, Sm, Er) élaborés par la voie sol-gel : application aux barrières thermiques multicouches. PhD, Université de Toulouse, Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2010.
5. Pin, L. Renforcement et fonctionnalisation de barrières thermiques aéronautiques élaborées par voie sol-gel : comportement en oxydation cyclique et diagnostic thermique. PhD, Université de Toulouse, Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2012.
6. Fenech, J.; Dalbin, M.; Barnabe, A.; Bonino, J. P.; Ansart, F. Sol-gel processing and characterization of (RE-Y)-zirconia powders for thermal barrier coatings. *Powder Technol.* **2011**, *208*, 480–487.
7. Pin, L.; Pilgrim, C.; Feist, J.; Le Maout, Y.; Ansart, F.; Lours, P. Characterisation of thermal barrier sensor coatings synthesised by sol-gel route. *Sens. Actuators Phys.* **2013**, *199*, 289–296.
8. Pin, L.; Vidal, V.; Blas, F.; Ansart, F.; Duluard, S.; Bonino, J.-P.; Le Maout, Y.; Lours, P. Optimized sol-gel thermal barrier coatings for long-term cyclic oxidation life. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2014**.
9. Pin, L.; Ansart, F.; Bonino, J.-P.; Le Maout, Y.; Vidal, V.; Lours, P. Processing, repairing and cyclic oxidation behaviour of sol-gel thermal barrier coatings. *Surf. Coat. Technol.* **2011**, *206*, 1609–1614.
10. Miller, R. A. Oxidation-based model for thermal barrier coating life. *J. Am. Ceram. Soc.* **1984**, *67*, 517–521.
11. Strangman, T. E. Thermal barrier coatings for turbine airfoils. *Thin Solid Films* **1985**, *127*, 93–106.
12. Miller, R. A. Current status of thermal barrier coatings - An overview. *Surf. Coat. Technol.* **1987**, *30*, 1–11.
13. Sivakumar, R.; Mordike, B. L. High temperature coatings for gas turbine blades: A review. *Surf. Coat. Technol.* **1989**, *37*, 139–160.
14. DeMasi-Marcin, J. T.; Gupta, D. K. Protective coatings in the gas turbine engine. *Surf. Coat. Technol.* **1994**, *68–69*, 1–9.
15. Meier, S. M.; Gupta, D. K. The evolution of thermal barrier coatings in gas turbine engine applications. *J. Eng. Gas Turbines Power* **1994**, *116*, 250–257.
16. Miller, R. A. Thermal barrier coatings for aircraft engines: history and directions. *J. Therm. Spray Technol.* **1997**, *6*, 35–42.
17. Stiger, M. J.; Yanar, N. M.; Topping, M. G.; Pettit, F. S.; Meier, G. H. Thermal barrier coatings for the 21st century. *Z. Für Met.* **1999**, *90*, 1069–1078.
18. Beele, W.; Marijnissen, G.; van Lieshout, A. The evolution of thermal barrier coatings - Status and upcoming solutions for today's key issues. *Surf. Coat. Technol.* **1999**, *120–121*, 61–67.

19. Schulz, U.; Leyens, C.; Fritscher, K.; Peters, M.; Saruhan-Brings, B.; Lavigne, O.; Dorvaux, J.-M.; Poulain, M.; Mévrel, R.; Caliez, M. Some recent trends in research and technology of advanced thermal barrier coatings. *Aerosp. Sci. Technol.* **2003**, *7*, 73–80.
20. Clarke, D. R.; Oechsner, M.; Padture, N. P. Thermal-barrier coatings for more efficient gas-turbine engines. *MRS Bull.* **2012**, *37*, 891–898.
21. Evans, A. G.; Clarke, D. R.; Levi, C. G. The influence of oxides on the performance of advanced gas turbines. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2008**, *28*, 1405–1419.
22. Hass, D. D. Thermal barrier coatings via directed vapor deposition. PhD, University of Virginia: Charlottesville, 2001.
23. Reed, R. C. *The superalloys fundamentals and applications*; Cambridge University Press, 2006.
24. Clarke, D. R.; Levi, C. G. Materials design for the next generation thermal barrier coatings. *Annu. Rev. Mater. Res.* **2003**, *33*, 383–417.
25. Wright, P. K.; Evans, A. G. Mechanisms governing the performance of thermal barrier coatings. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1999**, *4*, 255–265.
26. Cao, X. Q.; Vassen, R.; Stoeber, D. Ceramic materials for thermal barrier coatings. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2004**, *24*, 1–10.
27. Kisi, E. H.; Howard, C. J. Crystal structures of zirconia phases and their inter-relation. *Key Eng. Mater.* **1998**, *153-154*, 1–36.
28. Kelly, P. M.; Francis Rose, L. R. The martensitic transformation in ceramics - Its role in transformation toughening. *Prog. Mater. Sci.* **2002**, *47*, 463–557.
29. Scott, H. G. Phase relationships in the zirconia-yttria system. *J. Mater. Sci.* **1975**, *10*, 1527–1535.
30. Lughi, V.; Clarke, D. R. High temperature aging of YSZ coatings and subsequent transformation at low temperature. *Surf. Coat. Technol.* **2005**, *200*, 1287–1291.
31. Azzopardi, A.; Mévrel, R.; Saint-Ramond, B.; Olson, E.; Stiller, K. Influence of aging on structure and thermal conductivity of Y-PSZ and Y-FSZ EB-PVD coatings. *Surf. Coat. Technol.* **2004**, *177-178*, 131–139.
32. Krogstad, J. A.; Krämer, S.; Lipkin, D. M.; Johnson, C. A.; Mitchell, D. R. G.; Cairney, J. M.; Levi, C. G. Phase stability of t' -zirconia-based thermal barrier coatings: mechanistic insights. *J. Am. Ceram. Soc.* **2011**, *94*, s168–s177.
33. Sakuma, T.; Yoshizawa, Y.-I.; Suto, H. The microstructure and mechanical properties of yttria-stabilized zirconia prepared by arc-melting. *J. Mater. Sci.* **1985**, *20*, 2399–2407.
34. Mercer, C.; Williams, J. R.; Clarke, D. R.; Evans, A. G. On a ferroelastic mechanism governing the toughness of metastable tetragonal-prime (t') yttria-stabilized zirconia. *Proc. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.* **2007**, *463*, 1393–1408.
35. Schulz, U.; Fritscher, K.; Leyens, C.; Peters, M.; Kaysser, W. A. Thermocyclic behavior of differently stabilized and structured EB-PVD thermal barrier coatings. *Mater. Werkst.* **1997**, *28*, 370–376.
36. Clarke, D. R.; Phillpot, S. R. Thermal barrier coating materials. *Mater. Today* **2005**, *8*, 22–29.
37. Sampath, S.; Schulz, U.; Jarligo, M. O.; Kuroda, S. Processing science of advanced thermal-barrier systems. *MRS Bull.* **2012**, *37*, 903–910.
38. Nicholls, J.; Lawson, K.; Rickerby, D. *Advanced processing of TBC's for reduced thermal conductivity*; 1998.
39. Nicholls, J. R.; Jaslier, Y.; Rickerby, D. S. Erosion and foreign object damage of thermal barrier coatings. *Mater. Sci. Forum* **1997**, *251-254*, 935–948.

40. Davis, A. G.; Boone, D. H.; Levy, A. V. Erosion of ceramic thermal barrier coatings. *Wear* **1986**, *110*, 101–116.
41. Nicholls, J. R.; Deakin, M. J.; Rickerby, D. S. A comparison between the erosion behaviour of thermal spray and electron beam physical vapour deposition thermal barrier coatings. *Wear* **1999**, *233–235*, 352–361.
42. Schulz, U.; Saruhan, B.; Fritscher, K.; Leyens, C. Review on advanced EB-PVD ceramic topcoats for TBC applications. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **2004**, *1*, 302–315.
43. Nicholls, J. R.; Lawson, K. J.; Johnstone, A.; Rickerby, D. S. Methods to reduce the thermal conductivity of EB-PVD TBCs. *Surf. Coat. Technol.* **2002**, *151–152*, 383–391.
44. Liang, B.; Ding, C. Thermal shock resistances of nanostructured and conventional zirconia coatings deposited by atmospheric plasma spraying. *Surf. Coat. Technol.* **2005**, *197*, 185–192.
45. Jiang, X.; Liu, C.; Lin, F. Overview on the development of nanostructured thermal barrier coatings. *J. Mater. Sci. Technol.* **2007**, *23*, 449–456.
46. Chen, H.; Zhou, X.; Ding, C. Investigation of the thermomechanical properties of a plasma-sprayed nanostructured zirconia coating. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2003**, *23*, 1449–1455.
47. Ghasemi, R.; Shoja-Razavi, R.; Mozafarinia, R.; Jamali, H. Comparison of microstructure and mechanical properties of plasma-sprayed nanostructured and conventional yttria stabilized zirconia thermal barrier coatings. *Ceram. Int.* **2013**, *39*, 8805–8813.
48. Padture, N. P.; Schlichting, K. W.; Bhatia, T.; Ozturk, A.; Cetegen, B.; Jordan, E. H.; Gell, M.; Jiang, S.; Xiao, T. D.; Strutt, P. R.; García, E.; Miranzo, P.; Osendi, M. I. Towards durable thermal barrier coatings with novel microstructures deposited by solution-precursor plasma spray. *Acta Mater.* **2001**, *49*, 2251–2257.
49. Bai, M.; Guo, F.; Xiao, P. Fabrication of thick YSZ thermal barrier coatings using electrophoretic deposition. *Ceram. Int.* **2014**, *40*, 16611–16616.
50. Levi, C. G.; Hutchinson, J. W.; Vidal-Sétif, M.-H.; Johnson, C. A. Environmental degradation of thermal-barrier coatings by molten deposits. *MRS Bull.* **2012**, *37*, 932–941.
51. Evans, A. G.; Mumm, D. R.; Hutchinson, J. W.; Meier, G. H.; Pettit, F. S. Mechanisms controlling the durability of thermal barrier coatings. *Prog. Mater. Sci.* **2001**, *46*, 505–553.
52. Pennefather, R. C.; Boone, D. H. Mechanical degradation of coating systems in high-temperature cyclic oxidation. *Surf. Coat. Technol.* **1995**, *76–77, Part 1*, 47–52.
53. Tolpygo, V. K.; Clarke, D. R. Surface rumpling of a (Ni, Pt)Al bond coat induced by cyclic oxidation. *Acta Mater.* **2000**, *48*, 3283–3293.
54. Tolpygo, V. K.; Clarke, D. R. On the rumpling mechanism in nickel-aluminide coatings: Part I: an experimental assessment. *Acta Mater.* **2004**, *52*, 5115–5127.
55. Tolpygo, V. K.; Clarke, D. R. On the rumpling mechanism in nickel-aluminide coatings: Part II: characterization of surface undulations and bond coat swelling. *Acta Mater.* **2004**, *52*, 5129–5141.
56. He, M. Y.; Evans, A. G.; Hutchinson, J. W. The ratcheting of compressed thermally grown thin films on ductile substrates. *Acta Mater.* **2000**, *48*, 2593–2601.
57. Mumm, D. R.; Evans, A. G.; Spitsberg, I. T. Characterization of a cyclic displacement instability for a thermally grown oxide in a thermal barrier system. *Acta Mater.* **2001**, *49*, 2329–2340.
58. Evans, H. E. Oxidation failure of TBC systems: An assessment of mechanisms. *Surf. Coat. Technol.* **2011**, *206*, 1512–1521.

59. Sohn, Y. H.; Kim, J. H.; Jordan, E. H.; Gell, M. Thermal cycling of EB-PVD/MCrAlY thermal barrier coatings: I. Microstructural development and spallation mechanisms. *Surf. Coat. Technol.* **2001**, *146–147*, 70–78.
60. Tolpygo, V. K.; Clarke, D. R. Morphological evolution of thermal barrier coatings induced by cyclic oxidation. *Surf. Coat. Technol.* **2003**, *163–164*, 81–86.
61. Wen, M.; Jordan, E. H.; Gell, M. Effect of temperature on rumpling and thermally grown oxide stress in an EB-PVD thermal barrier coating. *Surf. Coat. Technol.* **2006**, *201*, 3289–3298.
62. Gell, M.; Eric, J.; Krishnakumar, V.; McCarron, K.; Barber, B.; Sohn, Y.-H.; Tolpygo, V. K. Bond strength, bond stress and spallation mechanisms of thermal barrier coatings. *Surf. Coat. Technol.* **1999**, *120–121*, 53–60.
63. Shillington, E. A. G.; Clarke, D. R. Spalling failure of a thermal barrier coating associated with aluminum depletion in the bond-coat. *Acta Mater.* **1999**, *47*, 1297–1305.
64. Spitsberg, I. T.; Mumm, D. R.; Evans, A. G. On the failure mechanisms of thermal barrier coatings with diffusion aluminide bond coatings. *Mater. Sci. Eng. A* **2005**, *394*, 176–191.
65. Lughi, V.; Tolpygo, V. K.; Clarke, D. R. Microstructural aspects of the sintering of thermal barrier coatings. *Mater. Sci. Eng. A* **2004**, *368*, 212–221.
66. Eaton, H. E.; Linsey, J. R.; Dinwiddie, R. B. The effect of thermal aging on the thermal conductivity of plasma sprayed fully stabilized zirconia. *Therm. Conduct.* **22** 1994, 289–300.
67. Zhu, D.; Miller, R. A. Sintering and creep behavior of plasma-sprayed zirconia- and hafnia-based thermal barrier coatings. *Surf. Coat. Technol.* **1998**, *108–109*, 114–120.
68. Schulz, U. Phase transformation in EB-PVD yttria partially stabilized zirconia thermal barrier coatings during annealing. *J. Am. Ceram. Soc.* **2000**, *83*, 904–910.
69. McKee, D. W.; Siemers, P. A. Resistance of thermal barrier ceramic coatings to hot salt corrosion. *Thin Solid Films* **1980**, *73*, 439–445.
70. Jones, R. Some aspects of the hot corrosion of thermal barrier coatings. *J. Therm. Spray Technol.* **1997**, *6*, 77–84.
71. Eliaz, N.; Shemesh, G.; Latanision, R. M. Hot corrosion in gas turbine components. *Eng. Fail. Anal.* **2002**, *9*, 31–43.
72. Afrasiabi, A.; Saremi, M.; Kobayashi, A. A comparative study on hot corrosion resistance of three types of thermal barrier coatings: YSZ, YSZ + Al₂O₃ and YSZ/Al₂O₃. *Mater. Sci. Eng. A* **2008**, *478*, 264–269.
73. Chen, Z.; Speakman, S.; Howe, J.; Wang, H.; Porter, W.; Trice, R. Investigation of reactions between vanadium oxide and plasma-sprayed yttria-stabilized zirconia coatings. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2009**, *29*, 1403–1411.
74. Jamali, H.; Mozafarinia, R.; Shoja-Razavi, R.; Ahmadi-Pidani, R. Comparison of hot corrosion behaviors of plasma-sprayed nanostructured and conventional YSZ thermal barrier coatings exposure to molten vanadium pentoxide and sodium sulfate. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2014**, *34*, 485–492.
75. Wellman, R. G.; Deakin, M. J.; Nicholls, J. R. The effect of TBC morphology on the erosion rate of EB PVD TBCs. *Wear* **2005**, *258*, 349–356.
76. Wellman, R. G.; Nicholls, J. R. Some observations on erosion mechanisms of EB PVD TBCs. *Wear* **2000**, *242*, 89–96.
77. Wellman, R. G.; Nicholls, J. R. A review of the erosion of thermal barrier coatings. *J. Phys. Appl. Phys.* **2007**, *40*, R293.

78. Krämer, S.; Yang, J.; Levi, C. G.; Johnson, C. A. Thermochemical interaction of thermal barrier coatings with molten CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂ (CMAS) deposits. *J. Am. Ceram. Soc.* **2006**, *89*, 3167–3175.
79. Smialek, J. L. *The chemistry of Saudi Arabian sand : a deposition problem on helicopter turbine airfoils*; National Aeronautics and Space Administration National Technical Information Service, 1991.
80. Smialek, J. L.; Archer, F. A.; Garlick, R. G. Turbine airfoil degradation in the persian gulf war. *JOM* **1994**, *46*, 39–41.
81. De Wet, D. J.; Taylor, R.; Stott, F. H. Corrosion mechanisms of ZrO₂–Y₂O₃ thermal barrier coatings in the presence of molten middle-east sand. *J. Phys. IV* **1993**, *03*, 655–663.
82. Stott, F. H.; de Wet, D. J.; Taylor, R. Degradation of thermal-barrier coatings at very high temperatures. *MRS Bull.* **1994**, 46–49.
83. Borom, M. P.; Johnson, C. A.; Peluso, L. A. Role of environment deposits and operating surface temperature in spallation of air plasma sprayed thermal barrier coatings. *Surf. Coat. Technol.* **1996**, *86-87, Part 1*, 116–126.
84. Braue, W. Environmental stability of the YSZ layer and the YSZ/TGO interface of an in-service EB-PVD coated high-pressure turbine blade. *J. Mater. Sci.* **2009**, *44*, 1664–1675.
85. Vidal-Setif, M. H.; Chellah, N.; Rio, C.; Sanchez, C.; Lavigne, O. Calcium–magnesium–alumino-silicate (CMAS) degradation of EB-PVD thermal barrier coatings: Characterization of CMAS damage on ex-service high pressure blade TBCs. *Surf. Coat. Technol.* **2012**, *208*, 39–45.
86. Jackson, R. W.; Zaleski, E. M.; Poerschke, D. L.; Hazel, B. T.; Begley, M. R.; Levi, C. G. Interaction of molten silicates with thermal barrier coatings under temperature gradients. *Acta Mater.* **2015**, *89*, 396–407.
87. Xi, C. Calcium–magnesium–alumina–silicate (CMAS) delamination mechanisms in EB-PVD thermal barrier coatings. *Surf. Coat. Technol.* **2006**, *200*, 3418–3427.
88. Mercer, C.; Faulhaber, S.; Evans, A. G.; Darolia, R. A delamination mechanism for thermal barrier coatings subject to calcium–magnesium–alumino-silicate (CMAS) infiltration. *Acta Mater.* **2005**, *53*, 1029–1039.
89. Evans, A. G.; Hutchinson, J. W. The mechanics of coating delamination in thermal gradients. *Surf. Coat. Technol.* **2007**, *201*, 7905–7916.
90. Krämer, S.; Faulhaber, S.; Chambers, M.; Clarke, D. R.; Levi, C. G.; Hutchinson, J. W.; Evans, A. G. Mechanisms of cracking and delamination within thick thermal barrier systems in aero-engines subject to calcium-magnesium-alumino-silicate (CMAS) penetration. *Mater. Sci. Eng.* **2008**, *490*, 26–35.
91. Li, L.; Clarke, D. R. Effect of CMAS infiltration on radiative transport through an EB-PVD thermal barrier coating. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **2008**, *5*, 278–288.
92. Wu, J.; Guo, H.; Gao, Y.; Gong, S. Microstructure and thermo-physical properties of yttria stabilized zirconia coatings with CMAS deposits. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2011**, *31*, 1881–1888.
93. Wellman, R.; Whitman, G.; Nicholls, J. R. CMAS corrosion of EB PVD TBCs: Identifying the minimum level to initiate damage. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* **2010**, *28*, 124–132.
94. Mohan, P.; Yuan, B.; Patterson, T.; Desai, V.; Sohn, Y. H. Degradation of yttria stabilized zirconia thermal barrier coatings by molten CMAS (CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂) deposits. *Mater. Sci. Forum* **2008**, *595-598*, 207–212.
95. Mohan, P.; Patterson, T.; Yao, B.; Sohn, Y. Degradation of thermal barrier coatings by fuel impurities and CMAS: Thermochemical interactions and mitigation approaches. *J. Therm. Spray Technol.* **2009**, *19*, 156–167.

96. Peng, H.; Wang, L.; Guo, L.; Miao, W.; Guo, H.; Gong, S. Degradation of EB-PVD thermal barrier coatings caused by CMAS deposits. *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* **2012**, *22*, 461–467.
97. Zhao, H.; Levi, C. G.; Wadley, H. N. G. Molten silicate interactions with thermal barrier coatings. *Surf. Coat. Technol.* **2014**, *251*, 74–86.
98. Hasz, W. C.; Johnson, C. A.; Borom, M. P. United States Patent: 5660885 - Protection of thermal barrier coating by a sacrificial surface coating 1997.
99. Hasz, W. C.; Borom, M. P.; Johnson, C. A. United States Patent: 5871820 - Protection of thermal barrier coating with an impermeable barrier coating 1999.
100. Hasz, W. C.; Borom, M. P.; Johnson, C. A. United States Patent: 5914189 - Protected thermal barrier coating composite with multiple coatings 1999.
101. Rai, A. K.; Bhattacharya, R. S.; Wolfe, D. E.; Eden, T. J. CMAS-Resistant Thermal Barrier Coatings (TBC). *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **2010**, *7*, 662–674.
102. Darolia, R.; Nagaraj, B. A. United States Patent: 6720038 - Method of forming a coating resistant to deposits and coating formed thereby 2004.
103. Drexler, J. M.; Gledhill, A. D.; Shinoda, K.; Vasiliev, A. L.; Reddy, K. M.; Sampath, S.; Padture, N. P. Jet engine coatings for resisting volcanic ash damage. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 2419–2424.
104. Mohan, P.; Yao, B.; Patterson, T.; Sohn, Y. H. Electrophoretically deposited alumina as protective overlay for thermal barrier coatings against CMAS degradation. *Surf. Coat. Technol.* **2009**, *204*, 797–801.
105. Drexler, J. M.; Ortiz, A. L.; Padture, N. P. Composition effects of thermal barrier coating ceramics on their interaction with molten Ca–Mg–Al–silicate (CMAS) glass. *Acta Mater.* **2012**, *60*, 5437–5447.
106. Chellah, N. Contribution à la compréhension de la dégradation chimique de barrières thermiques en zircone yttrée par les CMAS en vue de proposer une nouvelle composition céramique résistante dans le système ZrO_2 - Nd_2O_3 . Thèse de doctorat, Institut Jean Lamour: Nancy ; Vandoeuvre-lès-Nancy ; Metz, France, 2013.
107. Hench, L. L.; West, J. K. The sol-gel process. *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 33–72.
108. Brinker, C. J.; Scherer, G. W. *Sol-gel Science: The physics and chemistry of sol-gel processing*; Gulf Professional Publishing, 1990.
109. Livage, J.; Henry, M.; Sanchez, C. Sol-gel chemistry of transition metal oxides. *Prog. Solid State Chem.* **1988**, *18*, 259–341.
110. Perrut, M. Extraction par fluide supercritique. *Tech. Ing. Opérations Unit. Extr. Fluides/fluide Fluidesolide* **1999**, base documentaire : TIB332DUO.
111. Orignac, X.; Barbier, D.; Min Du, X.; Almeida, R. M.; McCarthy, O.; Yeatman, E. Sol-gel silica/titania-on-silicon Er/Yb-doped waveguides for optical amplification at 1.5 μ m. *Opt. Mater.* **1999**, *12*, 1–18.
112. Lechna, M.; Holowacz, I.; Ulatowska, A.; Podbielska, H. Optical properties of sol-gel coatings for fiberoptic sensors. *Surf. Coat. Technol.* **2002**, *151–152*, 299–302.
113. Di Claudio, D.; Phani, A. R.; Santucci, S. Enhanced optical properties of sol-gel derived TiO_2 films using microwave irradiation. *Opt. Mater.* **2007**, *30*, 279–284.
114. Sheng, Y.; Liang, L.; Xu, Y.; Wu, D.; Sun, Y. Low-temperature deposition of the high-performance anatase-titania optical films via a modified sol-gel route. *Opt. Mater.* **2008**, *30*, 1310–1315.
115. Brasse, G.; Restoin, C.; Auguste, J.-L.; Hautreux, S.; Blondy, J.-M.; Iecomte, A.; Sandoz, F.; Pedrido, C. Nanoscaled optical fibre obtained by the sol-gel process in the SiO_2 - ZrO_2 system doped with rare earth ions. *Opt. Mater.* **2009**, *31*, 765–768.

116. Roux, S.; Audebert, P.; Pagetti, J.; Roche, M. Design of a new bilayer polypyrrole–xerogel hybrid coating for corrosion protection. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 3360–3366.
117. Voevodin, N. N.; Balbyshev, V. N.; Donley, M. S. Investigation of corrosion protection performance of sol-gel coatings on AA2024-T3. *Prog. Org. Coat.* **2005**, *52*, 28–33.
118. Schem, M.; Schmidt, T.; Gerwann, J.; Wittmar, M.; Veith, M.; Thompson, G. E.; Molchan, I. S.; Hashimoto, T.; Skeldon, P.; Phani, A. R.; Santucci, S.; Zheludkevich, M. L. CeO₂-filled sol-gel coatings for corrosion protection of AA2024-T3 aluminium alloy. *Corros. Sci.* **2009**, *51*, 2304–2315.
119. Ghasemi, A.; Shahrabi, T.; Oskuie, A. A.; Hasannejad, H.; Sanjabi, S. Effect of heat treatment on corrosion properties of sol-gel titania-ceria nanocomposite coating. *J. Alloys Compd.* **2010**, *504*, 237–242.
120. Croes, K. J.; Vreugdenhil, A. J.; Yan, M.; Singleton, T. A.; Boraas, S.; Gelling, V. J. An electrochemical study of corrosion protection by in situ oxidative polymerization in phenylenediamine crosslinked sol-gel hybrid coatings. *Electrochimica Acta* **2011**, *56*, 7796–7804.
121. Romano, A.-P.; Fedel, M.; Deflorian, F.; Olivier, M.-G. Silane sol-gel film as pretreatment for improvement of barrier properties and filiform corrosion resistance of 6016 aluminium alloy covered by cathaphoretic coating. *Prog. Org. Coat.* **2011**, *72*, 695–702.
122. Cambon, J.-B.; Ansart, F.; Bonino, J.-P.; Turq, V. Effect of cerium concentration on corrosion resistance and polymerization of hybrid sol-gel coating on martensitic stainless steel. *Prog. Org. Coat.* **2012**, *75*, 486–493.
123. Wenguang, Z.; Weimin, L.; Chengtao, W. Tribological investigations of sol-gel ceramic films. *Sci. China Ser. B Chem.* **2002**, *45*, 84–90.
124. Liu, W.; Chen, Y.; Kou, G.-T.; Xu, T.; Sun, D. C. Characterization and mechanical/tribological properties of nano Au–TiO₂ composite thin films prepared by a sol-gel process. *Wear* **2003**, *254*, 994–1000.
125. Choudhury, A. R.; Ezz, T.; Li, L. Synthesis of hard nano-structured metal matrix composite boride coatings using combined laser and sol-gel technology. *Mater. Sci. Eng. A* **2007**, *445–446*, 193–202.
126. Rahoui, S.; Turq, V.; Bonino, J.-P. Effect of thermal treatment on mechanical and tribological properties of hybrid coatings deposited by sol-gel route on stainless steel. *Surf. Coat. Technol.* **2013**, *235*, 15–23.
127. Brinker, C. J.; Frye, G. C.; Hurd, A. J.; Ashley, C. S. Fundamentals of sol-gel dip coating. *Thin Solid Films* **1991**, *201*, 97–108.
128. Landau, B. L. Dragging of a liquid by a moving plate. *Acta Physiochimica* **1942**, *17*, 42–54.
129. Viazzi, C.; Bonino, J.-P.; Ansart, F.; Barnabé, A. Structural study of metastable tetragonal YSZ powders produced via a sol-gel route. *J. Alloys Compd.* **2008**, *452*, 377–383.
130. Eugene, H. Method of coating radiant bodies 1933.
131. Van der Biest, O.; Vandeperre, L. J. Electrophoretic deposition of materials. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1999**, *29*, 327–352.
132. Boccaccini, A. R.; Zhitomirsky, I. Application of electrophoretic and electrolytic deposition techniques in ceramics processing. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2002**, *6*, 251–260.
133. Moreno, R.; Ferrari, B. Effect of the slurry properties on the homogeneity of alumina deposits obtained by aqueous electrophoretic deposition. *Mater. Res. Bull.* **2000**, *35*, 887–897.
134. Besra, L.; Uchikoshi, T.; Suzuki, T. S.; Sakka, Y. Bubble-free aqueous electrophoretic deposition (EPD) by pulse-potential application. *J. Am. Ceram. Soc.* **2008**, *91*, 3154–3159.

135. Besra, L.; Uchikoshi, T.; Suzuki, T. S.; Sakka, Y. Application of constant current pulse to suppress bubble incorporation and control deposit morphology during aqueous electrophoretic deposition (EPD). *J. Eur. Ceram. Soc.* **2009**, *29*, 1837–1845.
136. Hamaker, H. C.; Verwey, E. J. W. Colloid stability. The role of the forces between the particles in electrodeposition and other phenomena. *Trans. Faraday Soc.* **1940**, *36*, 180–185.
137. Koelmans, H. Suspensions in non-aqueous media. *Philips Res. Rep.* **1955**, *10*, 161–193.
138. Grillon, F.; Fayeulle, D.; Jeandin, M. Quantitative image analysis of electrophoretic coatings. *J. Mater. Sci. Lett.* **1992**, *11*, 272–275.
139. Sarkar, P.; Nicholson, P. S. Electrophoretic deposition (EPD): Mechanisms, kinetics, and application to ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* **1996**, *79*, 1987–2002.
140. De, D.; Nicholson, P. S. Role of ionic depletion in deposition during electrophoretic deposition. *J. Am. Ceram. Soc.* **1999**, *82*, 3031–3036.
141. Hamaker, H. C. Formation of a deposit by electrophoresis. *Trans. Faraday Soc.* **1940**, *35*, 279–287.
142. Sarkar, P.; De, D.; Rho, H. Synthesis and microstructural manipulation of ceramics by electrophoretic deposition. *J. Mater. Sci.* **2004**, *39*, 819–823.
143. Ferrari, B.; Moreno, R. The conductivity of aqueous Al_2O_3 slips for electrophoretic deposition. *Mater. Lett.* **1996**, *28*, 353–355.
144. Ferrari, B.; Moreno, R. Electrophoretic deposition of aqueous alumina slips. *J. Eur. Ceram. Soc.* **1997**, *17*, 549–556.
145. Cordelair, J.; Greil, P. Discrete element modeling of solid formation during electrophoretic deposition. *J. Mater. Sci.* **2004**, *39*, 1017–1021.
146. Negishi, H.; Yamaji, K.; Sakai, N.; Horita, T.; Yanagishita, H.; Yokokawa, H. Electrophoretic deposition of YSZ powders for solid oxide fuel cells. *J. Mater. Sci.* **2004**, *39*, 833–838.
147. Basu, R. N.; Randall, C. A.; Mayo, M. J. Fabrication of dense zirconia electrolyte films for tubular solid oxide fuel cells by electrophoretic deposition. *J. Am. Ceram. Soc.* **2001**, *84*, 33–40.
148. Boccaccini, A. R.; Keim, S.; Ma, R.; Li, Y.; Zhitomirsky, I. Electrophoretic deposition of biomaterials. *J. R. Soc. Interface R. Soc.* **2010**, *7 Suppl 5*, S581–613.
149. Ken, V. Cataphorèse. *Tech. Ing. Méthodes Prév. Lutte Contre Corros.* **2000**, base documentaire : TIB374DUO.
150. Almeida, E.; Alves, I.; Brites, C.; Fedrizzi, L. Cataphoretic and autophoretic automotive primers: A comparative study. *Prog. Org. Coat.* **2003**, *46*, 8–20.
151. Xu, Z.; Rajaram, G.; Sankar, J.; Pai, D. Electrophoretic deposition of YSZ electrolyte coatings for solid oxide fuel cells. *Surf. Coat. Technol.* **2006**, *201*, 4484–4488.
152. Greci, G.; Denis, S.; Dusoulier, L.; Pavese, F.; Penazzi, N. Preparation and characterization of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ thick films deposited on silver substrates by the electrophoretic deposition technique for magnetic screening applications. *Supercond. Sci. Technol.* **2006**, *19*, 249.
153. Ishihara, T.; Shimose, K.; Kudo, T.; Nishiguchi, H.; Akbay, T.; Takita, Y. Preparation of yttria-stabilized zirconia thin films on strontium-doped LaMnO_3 cathode substrates via electrophoretic deposition for solid oxide fuel cells. *J. Am. Ceram. Soc.* **2000**, *83*, 1921–1927.
154. Zhitomirsky, I.; Petric, A. Electrophoretic deposition of electrolyte materials for solid oxide fuel cells. *J. Mater. Sci.* **2004**, *39*, 825–831.
155. Jia, L.; Lü, Z.; Huang, X.; Liu, Z.; Chen, K.; Sha, X.; Li, G.; Su, W. Preparation of YSZ film by EPD and its application in SOFCs. *J. Alloys Compd.* **2006**, *424*, 299–303.

156. Besra, L.; Compson, C.; Liu, M. Electrophoretic deposition on non-conducting substrates: The case of YSZ film on NiO–YSZ composite substrates for solid oxide fuel cell application. *J. Power Sources* **2007**, *173*, 130–136.
157. Van der Biest, O.; Joos, E.; Vleugels, J.; Baufeld, B. Electrophoretic deposition of zirconia layers for thermal barrier coatings. *J. Mater. Sci.* **2006**, *41*, 8086–8092.
158. Maleki-Ghaleh, H.; Rekabeslami, M.; Shakeri, M. S.; Siadati, M. H.; Javidi, M.; Talebian, S. H.; Aghajani, H. Nano-structured yttria-stabilized zirconia coating by electrophoretic deposition. *Appl. Surf. Sci.* **2013**, *280*, 666–672.
159. Warnes, B. M.; Schilbe, J. E. Molten metal hydroxide removal of thermal barrier coatings. *Surf. Coat. Technol.* **2001**, *146–147*, 147–151.
160. Siry, C. W.; Wanzek, H.; Dau, C.-P. Aspects of TBC service experience in aero engines. *Mater. Werkst.* **2001**, *32*, 650–653.
161. Bose, S. Chapter 9 - Coatings Repair. In *High Temperature Coatings*; Bose, S., Ed.; Butterworth-Heinemann: Burlington, 2007; pp. 247–251.
162. Rietveld, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, *2*, 65–71.
163. Carvajal, J. FULLPROF: A program for Rietveld refinement and pattern matching analysis. *Abstr. Satell. Meet. Powder Diffraction XV Congr. IUCr* **1990**.
164. Roisnel, T.; Rodríguez-Carvajal, J. WinPLOTR: A Windows tool for powder diffraction pattern analysis. *Mater. Sci. Forum* **2001**, *378–381*, 118–123.
165. Dupuis, D. Mesure de la viscosité - Viscosimètres et rhéomètres. *Tech. Ing. Métrologie Relat. Aux Fluides - Vitesses Débits* **2008**, base documentaire : TIB402DUO.
166. Vidal-Sétif, M. H.; Rio, C.; Boivin, D.; Lavigne, O. Microstructural characterization of the interaction between 8YPSZ (EB-PVD) thermal barrier coatings and a synthetic CAS. *Surf. Coat. Technol.* **2014**, *239*, 41–48.
167. Pujol, G.; Ansart, F.; Bonino, J.-P.; Malié, A.; Hamadi, S. Step-by-step investigation of degradation mechanisms induced by CMAS attack on YSZ materials for TBC applications. *Surf. Coat. Technol.* **2013**, *237*, 71–78.
168. Grant, K. M.; Krämer, S.; Löfvander, J. P. A.; Levi, C. G. CMAS degradation of environmental barrier coatings. *Surf. Coat. Technol.* **2007**, *202*, 653–657.
169. Vassen, R.; Cao, X.; Tietz, F.; Basu, D.; Stöver, D. Zirconates as new materials for thermal barrier coatings. *J. Am. Ceram. Soc.* **2000**, *83*, 2023–2028.
170. Wu, J.; Wei, X.; Padture, N. P.; Klemens, P. G.; Gell, M.; García, E.; Miranzo, P.; Osendi, M. I. Low-thermal-conductivity rare-earth zirconates for potential thermal-barrier-coating applications. *J. Am. Ceram. Soc.* **2002**, *85*, 3031–3035.
171. Gledhill, A. D.; Reddy, K. M.; Drexler, J. M.; Shinoda, K.; Sampath, S.; Padture, N. P. Mitigation of damage from molten fly ash to air-plasma-sprayed thermal barrier coatings. *Mater. Sci. Eng. A* **2011**, *528*, 7214–7221.
172. Drexler, J. M.; Chen, C.-H.; Gledhill, A. D.; Shinoda, K.; Sampath, S.; Padture, N. P. Plasma sprayed gadolinium zirconate thermal barrier coatings that are resistant to damage by molten Ca–Mg–Al–silicate glass. *Surf. Coat. Technol.* **2012**, *206*, 3911–3916.
173. Vaßen, R.; Traeger, F.; Stöver, D. New Thermal Barrier Coatings Based on Pyrochlore/YSZ Double-Layer Systems. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **2004**, *1*, 351–361.
174. Wu, J.; Padture, N. P.; Gell, M. High-temperature chemical stability of low thermal conductivity ZrO_2 – $GdO_{1.5}$ thermal-barrier ceramics in contact with α - Al_2O_3 . *Scr. Mater.* **2004**, *50*, 1315–1318.

175. Levi, C. G. Emerging materials and processes for thermal barrier systems. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2004**, *8*, 77–91.
176. Leckie, R. M.; Krämer, S.; Rühle, M.; Levi, C. G. Thermochemical compatibility between alumina and $\text{ZrO}_2\text{-GdO}_{3/2}$ thermal barrier coatings. *Acta Mater.* **2005**, *53*, 3281–3292.
177. Bakan, E.; Mack, D. E.; Mauer, G.; Vaßen, R. Gadolinium zirconate/YSZ thermal barrier coatings: plasma spraying, microstructure, and thermal cycling behavior. *J. Am. Ceram. Soc.* **2014**.
178. Drexler, J. M.; Shinoda, K.; Ortiz, A. L.; Li, D.; Vasiliev, A. L.; Gledhill, A. D.; Sampath, S.; Padture, N. P. Air-plasma-sprayed thermal barrier coatings that are resistant to high-temperature attack by glassy deposits. *Acta Mater.* **2010**, *58*, 6835–6844.
179. Dupont, A.; Parent, C.; Le Garrec, B.; Heintz, J. M. Size and morphology control of Y_2O_3 nanopowders via a sol–gel route. *J. Solid State Chem.* **2003**, *171*, 152–160.
180. Negishi, H.; Yamaji, K.; Imura, T.; Kitamoto, D.; Ikegami, T.; Yanagishita, H. Electrophoretic deposition mechanism of YSZ/n-propanol suspension. *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152*, J16.
181. Cihlar, J.; Drdlik, D.; Cihlarova, Z.; Hadraba, H. Effect of acids and bases on electrophoretic deposition of alumina and zirconia particles in 2-propanol. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2013**, *33*, 1885–1892.
182. Besra, L.; Liu, M. A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD). *Prog. Mater. Sci.* **2007**, *52*, 1–61.
183. Ozturk, K.; Basu, R. N.; Randall, C. A.; Mayo, M. J. Diffusion bonding of rigid zirconia pieces using electrophoretically deposited particulate interlayers. *Scr. Mater.* **1999**, *41*, 1191–1195.
184. Van der Biest, O.; Put, S.; Anné, G.; Vleugels, J. Electrophoretic deposition for coatings and free standing objects. *J. Mater. Sci.* **2004**, *39*, 779–785.
185. Mezger, T. G. *The Rheology Handbook: For users of rotational and oscillatory rheometers*; Vincentz Network GmbH & Co KG, 2006.

Liste des figures

Figure 1 – Schéma en coupe d'un turboréacteur et localisation des aubes de turbine HP	9
Figure 2 – Evolution des températures d'entrée de turbine au cours des 60 dernières années [19] ..	10
Figure 3 – Représentation schématique d'un « système barrière thermique » [22].....	11
Figure 4 – Evolution de la microstructure des superalliages à base de nickel : a) structure équiaxe, b) solidification dirigée et c) structure monocristalline [23]	12
Figure 5 – Equilibre des phases allotropiques de la zircone sous pression atmosphérique [27].....	15
Figure 6 – Evolution du volume de maille de ZrO_2 au chauffage [27].....	15
Figure 7 – Diagramme d'équilibre du système $ZrO_2 - YO_{1,5}$ d'après Scott [29]	16
Figure 8 – Evolution de la conductivité thermique en fonction de la température de différents oxydes [36]	17
Figure 9 – Evolution de la conductivité thermique de revêtements YSZ en fonction du procédé d'élaboration à 25 °C [38].....	18
Figure 10 – Micrographie d'un revêtement YSZ déposé par projection plasma [39]	18
Figure 11 – Micrographie d'un revêtement YSZ déposé par EBPVD	19
Figure 12 – Micrographie d'une barrière thermique EBPVD à microstructure "zigzag" [42] : a) vue d'ensemble ; b) vue à plus fort grossissement.....	19
Figure 13 – Représentation schématique des principaux modes de dégradation des « systèmes barrières thermiques » sur aubes de turbine [50]	20
Figure 14 – Micrographie MEB représentant le phénomène d'ondulation de l'interface $BT_{EBPVD}/couche$ de liaison (Ni,Pt)Al en fonction des cycles thermiques [57]	22
Figure 15 – Micrographie MEB illustrant le phénomène d'érosion d'une barrière thermique EBPVD [76]	24
Figure 16 – Micrographie MEB illustrant l'endommagement par compaction d'une barrière thermique EBPVD : a) vue de dessus ; b) vue en coupe [75]	24
Figure 17 – Micrographie MEB illustrant l'endommagement par FOD d'une barrière thermique EBPVD [77]	24
Figure 18 – Photographie d'une aube de turbine HP (M-88) après interaction en service avec les CMAS	26
Figure 19 – Schéma représentant l'infiltration des CMAS au cœur d'une barrière thermique EBPVD et la fissuration provoquée au cours des cycles thermiques [88].....	29
Figure 20 – Micrographie représentant la fissuration provoquée par l'infiltration des CMAS au sein d'une BT déposée par EBPVD [88].....	29
Figure 21 – Micrographie représentant la fissuration provoquée par l'infiltration des CMAS au sein d'une BT déposée par Air Plasma Spray [90] : level i) = délamination au-dessus de la couche de liaison, level ii) = délamination en-dessous de l'infiltration des CMAS et level iii) = délamination en-dessous de la surface	30
Figure 22 – Micrographies présentant a) le haut des colonnes d'une barrière thermique YSZ_{EBPVD} avant exposition aux CMAS et b) après exposition au CMAS modèle à 1300 °C pendant 4 heures [78]	31

Figure 23 – Schéma représentant les dégradations thermomécaniques et thermochimiques induites par les CMAS lors de l'interaction avec une BT _{EBPVD} : (i) au chauffage les CMAS s'infiltrent dans la porosité du revêtement ; (ii) au refroidissement les contraintes thermiques génèrent une fissuration et par ailleurs, des produits de réactions sont formés après interaction chimique [97].....	32
Figure 24 – Représentation schématique de l'interaction entre les cendres volcaniques et des dépôts APS a) 7YSZ et b) Gd ₂ Zr ₂ O ₇ ou YSZ+Al+Ti [103].....	34
Figure 25 – Réaction correspondant à l'hydrolyse du propoxyde de zirconium.....	37
Figure 26 – Réaction correspondant à l'oxolation de l'hydroxyalcoxyde de zirconium.....	37
Figure 27 – Réaction correspondant à l'olation de l'hydroxyalcoxyde de zirconium	37
Figure 28 – Réaction correspondant à l'alcoxolation de l'hydroxyalcoxyde de zirconium	37
Figure 29 – Représentation schématique de la formation du gel YSZ à partir du sol de même nature	38
Figure 30 – Représentation schématique des différentes étapes de la voie sol-gel.....	39
Figure 31 – Diagramme de phase d'un fluide et description des étapes (1 à 3) suivies lors du séchage supercritique d'un gel YSZ.....	40
Figure 32 – Schéma des différentes étapes d'un dépôt par trempage-retrait [108].....	41
Figure 33 – Schéma représentant la formation de la couche « sol-gel » après dépôt par dip-coating et les phénomènes physico-chimiques qui se produisent simultanément [127]	42
Figure 34 – Schéma des différentes voies de dépôts par trempage-retrait	43
Figure 35 – Représentation schématique d'une cellule de travail utilisée pour un dépôt électrophorétique cathodique	46
Figure 36 – Influence du courant pulsé lors de dépôts électrophorétiques en milieu aqueux [135]...	46
Figure 37 – Représentation schématique du mécanisme de coagulation des particules par la distorsion de la double couche électrique avancé par Sarkar et al. [139].....	47
Figure 38 – Représentation des différentes cinétiques du procédé électrophorétique [142]	48
Figure 39 – Distribution des particules dans les dépôts suivant leur état de dispersion : a) état stable ; b) état floculé et c) état agrégé [145]	50
Figure 40 – Relation entre la quantité de matière déposée pendant 10 minutes et la tension appliquée [146]	51
Figure 41 – Relation entre la tension appliquée et la densité de courant dans le n-propanol [146] ...	51
Figure 42 – Comparaison entre les dépôts électrophorétiques réalisés sous (A) tension constante : 50 V pendant 5 minutes puis 100 V pendant 5 minutes ; (B) gradient de tension : de 50 V à 100 V pendant 10 minutes [49].....	54
Figure 43 – Protocole d'élaboration de la poudre d'aérogel YSZ.....	60
Figure 44 – Protocole d'élaboration du sol chargé YSZ – A : formulation du sol YSZ ; B : élaboration de la barbotine YSZ.....	61
Figure 45 – Cycle thermique du traitement de consolidation des revêtements YSZ _{SG}	62
Figure 46 – Schéma de mise en œuvre des suspensions pour les dépôts électrophorétiques	62
Figure 47 – Schéma du montage des dépôts par électrophorèse	63
Figure 48 – Schéma d'un viscosimètre cône-plan [165].....	66
Figure 49 – Représentation schématique des différentes étapes suivies lors de l'étude d'interaction entre la poudre de CMAS modèle et la zircone yttrée.....	70

Figure 50 – Diffractogramme (θ -2 θ , K_{α} Cu) du CMAS modèle obtenu après trempe	72
Figure 51 – Thermogramme du CMAS modèle	72
Figure 52 – Micrographie MEB de la poudre d'aérogel YSZ _{SG} obtenue après traitement thermique de 2 heures à 700 °C.....	73
Figure 53 – Diffractogrammes (θ -2 θ , K_{α} Cu) de la poudre d'aérogel YSZ _{SG} : a) sortie d'autoclave ; b) après 2 heures à 700 °C et c) après 2 heures à 1100 °C.....	73
Figure 54 – Schéma représentant l'étape 1 de l'étude de l'interaction entre les CMAS synthétiques et la zircone yttrée.....	75
Figure 55 – Four à sole élévatrice.....	75
Figure 56 – Diffractogrammes (θ -2 θ , K_{α} Cu) des poudres YSZ _{SG} après traitement thermique à 1100 °C : a) 2 heures sans CMAS ; b) 30 minutes avec CMAS ; c) 1 heure avec CMAS et d) 2 heures avec CMAS.....	76
Figure 57 – Micrographie MEB des particules CMAS/YSZ _{SG} après interaction à 1250 °C pendant 1 heure	77
Figure 58 – Diffractogrammes (θ -2 θ , K_{α} Cu) de l'interaction entre le CMAS synthétique et la poudre d'aérogel YSZ _{SG} après interaction à 1250 °C : a) 30 minutes ; b) 1 heure et c) 2 heures	77
Figure 59 – Diffractogrammes (θ -2 θ , K_{α} Cu) de l'interaction entre le CMAS synthétique et la poudre d'aérogel YSZ _{SG} après interaction à 1350 °C : a) 30 minutes ; b) 1 heure et c) 2 heures	78
Figure 60 – Diffractogrammes (θ -2 θ , K_{α} Cu) a) poudre d'aérogel YSZSG sans CMAS (1350 °C pendant 2 heures) ; b) interaction entre le CMAS synthétique et la poudre d'aérogel YSZSG après 2 heures à 1350 °C – Focus sur le domaine angulaire 25°–35°.....	78
Figure 61 – Affinement structural par la méthode de Rietveld à l'issue de l'interaction entre le CMAS synthétique et la poudre d'aérogel YSZSG à 1350 °C pendant 2 heures	79
Figure 62 – Schéma représentant l'étape 2 de l'étude de l'interaction entre le CMAS synthétique et la zircone yttrée	80
Figure 63 – Photographie d'une pastille YSZSG exposée au CMAS pendant 15 minutes à 1250 °C.....	80
Figure 64 – Faciès de rupture d'une pastille YSZ _{SG} exposée au CMAS à 1250 °C pendant 15 minutes	80
Figure 65 – Faciès de rupture à plus fort grandissement de la pastille exposée au CMAS à 1250 °C pendant 15 minutes	81
Figure 66 – Micrographie MEB de la zone 1 après polissage de la pastille exposée au CMAS à 1250 °C pendant 15 minutes	82
Figure 67 – Faciès de rupture d'une pastille YSZ _{SG} exposée au CMAS à 1350 °C pendant 15 minutes	83
Figure 68 – Schéma représentant l'étape 3 de l'étude de l'interaction entre le CMAS synthétique et la zircone yttrée	83
Figure 69 – Micrographie MEB du revêtement YSZ _{SG} après 1 heure à 1250 °C : a) sans CMAS ; b) en présence de CMAS.....	84
Figure 70 – a) Vue en coupe d'un revêtement YSZ _{SG} exposé aux CMAS à 1250 °C pendant 1 heure ; b) et c) focus sur la zone d'interaction	84
Figure 71 – Cartographie des éléments chimiques : a) Zr ; b) Y ; c) Ca ; d) Mg ; e) Al ; f) Si et g) micrographie du revêtement YSZ _{SG} après interaction avec le CMAS modèle à 1250 °C pendant 1 heure	85
Figure 72 – Micrographie MEB du revêtement YSZ _{EBPVD} après 1 heure à 1250 °C : a) sans CMAS ; b) en présence de CMAS.....	86

Figure 73 – a) Micrographie MEB du revêtement YSZ_{EBPVD} après interaction avec le CMAS synthétique à 1250 °C pendant 1 heure. Cartographie des éléments chimiques : b) Zr ; c) Ca ; d) Si	86
Figure 74 – Micrographie du revêtement $Gd_2Zr_2O_7$ élaboré par EBPVD après interaction avec un CMAS modèle à 1300 °C pendant 4 heures révélant la faible profondeur d'infiltration des silicates [1]	88
Figure 75 – Schéma représentant le mécanisme envisagé concernant la formation de la couche imperméable lors de l'interaction entre $Gd_2Zr_2O_7$ et les CMAS [1]	89
Figure 76 – Protocole d'élaboration de l'oxyde $Gd_2Zr_2O_7$ par voie sol-gel.....	90
Figure 77 – Micrographie MEB de la poudre xérogel GZO_{SG} après traitement thermique de 2 heures à 700 °C	91
Figure 78 – Diffractogrammes (θ -2 θ , K_α Cu) de la poudre xérogel GZO_{SG} : a) après 2 heures à 700 °C et b) après 4 heures à 1250 °C.....	91
Figure 79 – Diffractogrammes (θ -2 θ , K_α Cu) des poudres GZO_{SG} après traitement thermique à 1250 °C : a) 4 heures sans CMAS ; b) 1 heure avec CMAS	92
Figure 80 – Diagramme ternaire CaO – SiO ₂ – Al ₂ O ₃ [2].....	93
Figure 81 – Protocole d'élaboration du composé A-5T par voie sol-gel	94
Figure 82 – Micrographie MET haute résolution des particules d'aérogel Al ₂ O ₃ et TiO ₂	95
Figure 83 – Diffractogrammes (θ -2 θ , K_α Cu) de la poudre d'aérogel A-5T _{SG} : a) après 2 heures à 700 °C et b) après 4 heures à 1100 °C	95
Figure 84 – Diffractogrammes (θ -2 θ , K_α Cu) des poudres A-5T _{SG} a) avant interaction avec les CMAS ; b) après 1 heure à 1250 °C en présence de CMAS synthétiques	96
Figure 85 – Représentation schématique d'un système BT architecturé sol-gel/EBPVD	97
Figure 86 – Protocole d'élaboration du sol chargé de Tosoh-8Y et proportions des différents composés.....	97
Figure 87 – Micrographie MEB du dépôt sol-gel sur revêtement EBPVD après traitement thermique à 1100 °C pendant 2 heures	98
Figure 88 – Micrographie MEB représentant la formation de ponts de frittage entre les revêtements YSZ_{EBPVD} et YSZ_{TZ-8Y}	98
Figure 89 – Représentation schématique du système BT architecturé EBPVD/sol-gel exposé aux CMAS	99
Figure 90 – Micrographie MEB du système architecturé YSZ_{TZ-8Y}/YSZ_{EBPVD} après exposition au CMAS modèle à 1250 °C pendant 1 heure.....	99
Figure 91 – a) Micrographie MEB du système YSZ_{TZ-8Y}/YSZ_{EBPVD} après interaction avec le CMAS modèle à 1250 °C pendant 1 heure ; Cartographie des éléments chimiques : b) Zr ; c) Y ; d) Ca ; e) Al ; f) Si. 100	100
Figure 92 – a) Micrographie de l'interface (YSZ_{TZ-8Y}/YSZ_{EBPVD})/TGO après interaction avec le CMAS modèle à 1250 °C pendant 1 heure ; Cartographie des éléments chimiques : b) Zr ; c) Y ; d) Ca ; e) Al ; f) Si.....	100
Figure 93 – Protocole de synthèse de l'oxyde d'yttrium par voie sol-gel	102
Figure 94 – Diffractogramme (θ -2 θ , K_α Cu) de la poudre YO_{SG} brut de combustion	103
Figure 95 – Micrographie MEB de la poudre YO_{SG} à l'issue de la synthèse.....	103
Figure 96 – Diffractogrammes (θ -2 θ , K_α Cu) des poudres YO_{SG} après traitement thermique à 1100 °C : a) 2 heures sans CMAS ; b) 15 minutes avec CMAS.....	104

Figure 97 – Micrographie MEB d’une particule CMAS/YO _{SG} après interaction à 1250 °C pendant 1 heure	105
Figure 98 – Analyse EDS des particules CMAS/YO _{SG} après interaction à 1250 °C pendant 1 heure ...	105
Figure 99 – Diffractogrammes (θ -2 θ , K α Cu) des poudres CMAS/YO _{SG} après interaction à 1250 °C a) pendant 15 minutes ; b) pendant 1 heure	106
Figure 100 – Protocole d’élaboration du sol chargé YO _{SG} et les proportions des différents composés	107
Figure 101 – Photo du dépôt YO _{SG} déposé sur BT _{EBPVD} après traitement thermique (1100 °C – 2 heures) et focus sur la partie centrale du revêtement	107
Figure 102 – Vue en coupe (MEB) du système YO _{SG} /YSZ _{EBPVD}	108
Figure 103 – Vue en coupe (MEB) du système YO _{SG} /YSZ _{EBPVD} après interaction avec le CMAS synthétique à 1250 °C pendant 1 heure.....	109
Figure 104 – a) Micrographie MEB du système YO _{SG} /YSZ _{EBPVD} après interaction avec le CMAS modèle à 1250 °C pendant 1 heure ; Cartographie des éléments chimiques : b) Y ; c) Ca ; d) Si	109
Figure 105 – a) Micrographie MEB du système YO _{SG} /YSZ _{EBPVD} après interaction avec le CMAS modèle à 1250 °C pendant 1 heure ; Cartographie des éléments chimiques : b) Ca ; c) Si	110
Figure 106 – Comparaison de la microstructure des revêtements a) YO _{SG} /YSZ _{EBPVD} et b) YSZ _{EBPVD} après exposition au CMAS synthétique à 1250 °C pendant 1 heure	110
Figure 107 – Schéma représentant le système tricouche YO _{SG} /20YSZ _{SG} /YSZ _{EBPVD}	111
Figure 108 – Vue en coupe (MEB) du système YO _{SG} /20YSZ _{SG} /YSZ _{EBPVD}	112
Figure 109 – Vue en coupe (MEB) du système YO _{SG} /20YSZ _{SG} /YSZ _{EBPVD} après interaction avec le CMAS synthétique à 1250 °C pendant 1 heure.....	112
Figure 110 – a) Micrographie MEB du système YO _{SG} /20YSZ _{SG} /YSZ _{EBPVD} après interaction avec le CMAS synthétique à 1250 °C pendant 1 heure ; Cartographie des éléments chimiques : b) Zr ; c) Y ; d) Ca ; e) Si	113
Figure 111 – Comparaison de la microstructure des revêtements a) YO _{SG} /20YSZ _{SG} /YSZ _{EBPVD} et b) YSZ _{EBPVD} après exposition au CMAS synthétique à 1250 °C pendant 1 heure	113
Figure 112 – Evolution de la masse déposée en fonction des différentes tensions appliquées. Concentration de la suspension YSZ _{TZ-8Y} = 10 g/L dans le 2-propanol	119
Figure 113 – Influence de la tension appliquée pour des dépôts YSZ _{TZ-8Y} élaborés par électrophorèse pendant 5 minutes dans le 2-propanol : a) 50 V ; b) 100 V et c) 200 V. Concentration de la suspension YSZ _{TZ-8Y} = 10 g/L.....	120
Figure 114 – Evolution de l'intensité en fonction de la durée de dépôt électrophorétique. Concentration de la suspension YSZ _{TZ-8Y} = 10 g/L, dans le 2-propanol.....	121
Figure 115 – Influence de la durée de dépôt électrophorétique YSZ _{TZ-8Y} sur la morphologie du revêtement suivant la tension appliquée : a) et b) 2,5 minutes ; c) et d) 5 minutes ; e) et f) 10 minutes. Concentration de la suspension YSZ _{TZ-8Y} = 10 g/L, dans le 2-propanol.....	122
Figure 116 – Illustration de la réparation de barrière thermique EBPVD endommagée : a) revêtement YSZ _{EBPVD} avant dépôt électrophorétique ; b) YSZ _{EBPVD} après dépôt électrophorétique de YSZ _{EPD}	123
Figure 117 – Evolution de la conductivité de la suspension en fonction de la concentration en particules YSZ _{TZ-8Y} et du solvant.....	124
Figure 118 – Micrographie MEB de la surface du dépôt électrophorétique YSZ _{TZ-8Y} dans le 2-propanol réalisé à 100 V pendant 10 minutes, après traitement thermique à 1100 °C pendant 2 heures.....	125

Figure 119 – Micrographie optique de la surface du dépôt électrophorétique YSZ _{TZ-8Y} dans le 1-propanol réalisé à 100 V pendant 10 minutes, après séchage	126
Figure 120 – Evolution de la conductivité en fonction de la teneur en 1-propanol dans le 2-propanol	127
Figure 121 – Micrographie optique de la surface du dépôt électrophorétique YSZ _{TZ-8Y} (U = 100 V / 10 minutes), élaboré à partir du mélange 50/50, avec une concentration en particules YSZ _{TZ-8Y} de 10 g/L et après traitement thermique à 1100 °C	128
Figure 122 – Vue en coupe du revêtement électrophorétique YSZ _{TZ-8Y} (U = 100 V / 10 minutes), élaboré à partir du mélange 50/50, avec une concentration en particules YSZ _{TZ-8Y} de 10 g/L et après traitement thermique à 1100 °C	128
Figure 123 – a) Photo du substrat revêtu d'une barrière thermique EBPVD, b) échantillon après endommagement par sablage	130
Figure 124 – Système barrière thermique EBPVD endommagé puis réparé par électrophorèse (U = 100 V / 5 minutes) à partir du mélange 50/50, avec une concentration en particules YSZ _{TZ-8Y} de 10 g/L et après traitement thermique à 1100 °C	130
Figure 125 – Vue en coupe de la zone réparée par électrophorèse (U = 100 V / 5 minutes), élaborée à partir du mélange 50/50, avec une concentration en particules YSZ _{TZ-8Y} de 10 g/L et après traitement thermique à 1100 °C.....	131
Figure 126 – Vue en coupe de la zone de transition entre les revêtements EBPVD et EPD obtenu sous 100 V pendant 5 minutes dans un mélange 50/50, avec une concentration en particules YSZ _{TZ-8Y} de 10 g/L et après traitement thermique à 1100 °C	132
Figure 127 – Photo de l'aube avant dépôt électrophorétique.....	133
Figure 128 – Evolution de l'intensité en fonction de la durée du dépôt électrophorétique réalisé sur la pale de l'aube, sous une tension de 100 V pendant 20 minutes à partir du mélange 50/50, avec une concentration en particules YSZ _{TZ-8Y} de 10 g/L	133
Figure 129 – Photo de l'aube après dépôt électrophorétique (100 V / 20 minutes) à partir du mélange 50/50, avec une concentration en particules YSZ _{TZ-8Y} de 10 g/L. Vue de la face opposée à la contre électrode de platine	134
Figure 130 – Photo de l'aube après dépôt électrophorétique et traitement thermique de consolidation (950 °C – 2 heures)	134
Figure 131 – Vue en coupe (MEB) du dépôt électrophorétique YSZ _{TZ-8Y} dans la zone intrados de l'aube, après le traitement thermique de consolidation (950 °C – 2 heures)	135
Figure 132 – Vue en coupe (MEB) du dépôt électrophorétique YSZ _{TZ-8Y} dans la zone extrados de l'aube, après le traitement thermique de consolidation (950 °C – 2 heures).....	135
Figure 133 – Vue en coupe (MEB) du dépôt électrophorétique YSZ _{TZ-8Y} dans la zone bord de fuite de l'aube, après le traitement thermique de consolidation (950 °C – 2 heures).....	136
Figure 134 – Micrographie MEB révélant la présence de ponts de frittage au sein d'un revêtement sol-gel, entre le sol cristallisé et les particules d'aérogel YSZ [4]	148
Figure 135 – Schéma des étapes de mise en œuvre d'un sol chargé de zircone yttriée	148
Figure 136 – Analyses thermogravimétriques des différents dispersants étudiés (1 °C/min)	149
Figure 137 – Evolution de la viscosité apparente en fonction du taux de cisaillement d'une barbotine YSZ dispersée avec le Beycostat C213.....	151
Figure 138 – Evolution de la viscosité de la barbotine en fonction de la teneur en Hypermer KD1 pour un taux de cisaillement de 100 s ⁻¹	152

Figure 139 – Evolution de la viscosité de la barbotine en fonction de la teneur en Hypermer KD2 pour un taux de cisaillement de 100 s^{-1}	153
Figure 140 – Evolution de la viscosité de la barbotine en fonction de la teneur en PVP 3500 pour un taux de cisaillement de 100 s^{-1}	154
Figure 141 – Etapes de mise en œuvre d'un sol de zircone yttrée	155
Figure 142 – Evolution de la viscosité apparente en fonction du taux de cisaillement des sols chargés YSZ :	155
Figure 143 – Evolution de la viscosité apparente en fonction du taux de cisaillement des sols chargés YSZ pour les différents dispersants	156
Figure 144 – Revêtements YSZ élaborés à partir de sols chargés avec différents dispersants.....	158
Figure 145 – Traitement thermique des revêtements YSZ élaborés par la voie sol-gel	159
Figure 146 – Images par microscopie numérique de la surface des revêtements élaborés à partir de sols chargés contenant a) 1 % de PVP 3500 ; b) 10 % de Beycostat C213	159
Figure 147 – Vue en coupe du revêtement YSZ élaboré à partir du sol chargé contenant 1 % de PVP	160

Liste des tableaux

Tableau 1 – Composition chimique du superalliage AM1.....	13
Tableau 2 – Coefficients de dilatation thermique des différentes couches du « système barrière thermique » [25]	13
Tableau 3 – Compositions chimiques des CMAS retrouvées dans la littérature et relevées sur pièces réelles (% massique).....	27
Tableau 4 – Composition chimique du CMAS modèle utilisé pour cette étude	71
Tableau 5 – Etat de surface des revêtements en fonction des proportions de solvants. Concentration de la suspension $\text{YSZ}_{\text{TZ-8Y}} = 10 \text{ g/L}$	127
Tableau 6 – Caractéristiques des dispersants et des solvants utilisés pour cette étude.....	148
Tableau 7 – Proportion de Beycostat C213 utilisée pour l'élaboration de la barbotine.....	150
Tableau 8 – Formulations retenues pour l'élaboration de sols chargés.....	154
Tableau 9 – Résultats de l'étude rhéologique concernant les suspensions (barbotines et sols chargés) pour les différents dispersants.....	156

Author: Guillaume PUJOL

Title: Sol-gel development of new layered thermal barrier coatings resistant to CMAS (Ca, Mg, Al, Si) corrosion – Restoration of industrial thermal barrier coatings systems

PhD directors: Professor Florence ANSART, Research Engineer Jean-Pierre BONINO

Place and date of defense: Toulouse, 12th December 2014

Abstract:

Thermal Barrier Coatings (TBC) have allowed gas-turbine engines to operate at higher gas temperatures leading to a great enhancement in efficiency and performances. However, in the aim to increase the turbine inlet temperature, a new issue has appeared: corrosion by molten Calcium-Magnesium-Alumino Silicates, also known as CMAS. Therefore, the first part of the thesis focus on (1) the degradation of yttria-stabilized zirconia (YSZ)-based TBC systems by CMAS and (2) different materials to protect them. First, the interaction between a synthetic CMAS and yttria-stabilized zirconia (YSZ) has been studied. It has been found that the zirconia in the YSZ dissolved in CMAS and re-precipitate in the YSZ during the corrosion process. Densification of YSZ has also been found. After better understanding of the degradation, different CMAS-resistant materials were synthesized via sol-gel route and their anti-corrosion behaviors have been evaluated. Among different CMAS-resistant materials, yttrium oxide (Y_2O_3) presents a promising performance since yttria exhibits a fast interaction with CMAS and leads to the formation of secondary apatite phase. In this case, the yttrium oxide coating acts as a sacrificial layer which traps CMAS and helps to mitigate the deterioration of the underneath TBC microstructure.

The second part of this research work aims to develop a new repairing method for damaged EB-PVD TBC. The electrophoretic deposition (EPD) has been proposed because it has the benefit of selectively deposit material where the ceramic coating has been degraded. Following a parametric study, the optimized operating conditions were applied to pre-damaged reference samples. The results have demonstrated the high potential of this method to tackle this issue. The electrophoretic deposition of yttria-stabilized zirconia allows to restore the ceramic layer in the damaged areas without prior removing the TBC. Coatings shaped by EPD exhibit homogeneous and uniform thickness and microstructure. In light of these results, it is possible to consider the use of electrophoretic deposition to extend lifetime of partially damaged TBC, but also to develop new thermal barrier coatings on complex parts.

Keywords: thermal barrier coating, sol-gel process, coatings, CMAS, degradation, restoration, electrophoretic deposition.

Administration: Materials Science

Name and address of the laboratory: CIRIMAT, Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS – 118 Route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex 09

Auteur : Guillaume PUJOL

Titre : Elaboration par voie sol-gel de nouvelles barrières thermiques architecturées présentant des propriétés contre l'infiltration des oxydes CMAS (Ca, Mg, Al, Si) – Etude de la réparabilité de systèmes endommagés

Directeurs de thèse : Pr. Florence ANSART, IR Jean-Pierre BONINO

Lieu et date de soutenance : Toulouse, le 12/12/2014

Résumé :

Le développement des systèmes « barrière thermique » (BT) a permis d'accroître la température de fonctionnement des turbomachines, contribuant ainsi à l'augmentation des performances de ces dernières. Néanmoins, ce gain a été contrebalancé par l'apparition de phénomènes de corrosion par des contaminants environnementaux de type CMAS (Calcium, Magnésium, Aluminium et Silicium). L'évaluation de la dégradation des BT et la mise en place de solutions de protection font l'objet du premier axe de recherche présenté dans ce manuscrit. L'interaction entre un CMAS modèle et la zircone yttrée a tout d'abord été étudiée afin de mieux appréhender les phénomènes qui la gouvernent. Par la suite, des matériaux « anti-CMAS » ont été synthétisés par voie sol-gel et leur comportement vis-à-vis du composé silicaté a été évalué. Un effort particulier a été porté sur l'étude de l'oxyde d'yttrium Y_2O_3 . En effet, il a été montré au cours de ces travaux que ce matériau présente une cinétique d'interaction rapide avec le CMAS et conduit à la formation de phases secondaires de type apatite. De plus, il a été mis en évidence que l'élaboration d'une couche sacrificielle à base d'yttrine à la surface d'une BT élaborée par EBPVD, favorise le piégeage des CMAS et permet ainsi d'atténuer la dégradation microstructurale de la barrière thermique sous-jacente. Le second volet de ces travaux de thèse avait quant à lui pour objectif de développer une méthode de réparation locale de barrières thermiques EBPVD endommagées. La technique de dépôt par électrophorèse a été proposée car elle présente l'avantage de pouvoir déposer sélectivement de la matière dans les zones où le revêtement céramique a été dégradé. A l'issue d'une étude paramétrique, les conditions opératoires optimisées ont été appliquées sur des pièces présentant des défauts calibrés. Les résultats obtenus ont mis en évidence la forte potentialité de ce procédé pour répondre à cette problématique. Les dépôts électrophorétiques de zircone yttrée permettent en effet de restaurer la couche céramique dans les zones endommagées sans qu'il n'ait été préalablement nécessaire d'éliminer la barrière thermique EBPVD. Les revêtements mis en forme sont homogènes et uniformes en termes d'épaisseur et de microstructure. A la lumière de ces résultats, il est donc possible d'envisager l'utilisation de l'électrophorèse pour prolonger la durée de vie de pièces partiellement détériorées, mais également pour l'élaboration de barrières thermiques sur pièces complexes.

Mots-clés : barrière thermique, sol-gel, revêtement, CMAS, dégradation, réparation, électrophorèse

Discipline administrative : Sciences et Génie des Matériaux

Intitulé et adresse du Laboratoire : CIRIMAT, Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS – 118 Route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex 09
