



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par *l'Université de Toulouse III – Paul Sabatier*
Discipline ou Spécialité : *Science et Génie des Matériaux*

Présentée et Soutenue par **Lisa Pin**
Le **18 Décembre 2012**

Titre : **Renforcement et Fonctionnalisation de
Barrières Thermiques Aéronautiques élaborées par voie sol-gel :
Comportement en oxydation cyclique et Diagnostic Thermique**

JURY

Cécile PAGNOUX	Professeur - SPCTS, ENSCI	Rapporteur
Francis REBILLAT	Professeur - LCTS, Université de Bordeaux	Rapporteur
John R. NICHOLLS	Professeur - Université de Cranfield	Examineur
Jörg FEIST	Docteur - Southside Thermal Science, Londres	Examineur
Yves GOURINAT	Professeur - ISAE, Toulouse	Président
Sarah HAMADI	Ingénieur - SNECMA Groupe Safran, Villaroche	Examineur
Philippe LOURS	Professeur - ICA, Mines Albi	Directeur
Florence ANSART	Professeur - CIRIMAT, Université de Toulouse	Co-directrice
Yannick LE MAOULT	Professeur - ICA, Mines Albi	Invité
Jean-Pierre BONINO	Ingénieur de Recherche - CIRIMAT, Toulouse	Invité
Vanessa VIDAL	Docteur - ICA, Mines Albi	Invité

Ecole Doctorale *Aéronautique - Astronautique*
Unité de Recherche : *CIRIMAT et ICA*
Directeur(s) de thèse : *Philippe Lours et Florence Ansart*

Remerciements

Remerciements

Ces travaux de thèse ont été réalisés au sein de deux laboratoires : dans l'équipe Revêtement et Traitement de Surface du Centre Inter-universitaire de Recherche et d'Ingénierie des MATériaux à Toulouse et dans l'équipe Surface Matériau et Outillage de l'Institut Clément Ader à Albi. Je tiens donc à remercier Philippe Tailhades et Thierry Cutard pour m'avoir accueillie respectivement au CIRIMAT et à l'ICA-A.

Je remercie également Francis Rebillat et Cécile Pagnoux pour s'être intéressés à ses travaux de thèse et avoir accepté de juger ce travail en qualité de rapporteurs. Merci aussi à Yves Gourinat et Sarah Hamadi qui m'ont fait l'honneur de participer à ce jury. J'adresse mes plus vifs remerciements à John R. Nicholls et Jörg Feist pour les heures passées à lire ce manuscrit, dans une langue qui n'était pas la leur, afin de pouvoir juger ce travail.

Durant cette thèse, j'ai eu l'occasion d'effectuer un séjour en Angleterre sous la direction de John R. Nicholls et Jörg Feist. Je les remercie encore une fois pour m'avoir accueillie pendant trois mois dans leur laboratoire respectif. Un grand merci aussi à Chris, Pierre et Stéphane pour leur aide et leur bonne humeur durant les manip de phosphorescence.

Il est maintenant tant de remercier mes encadrants de thèse Florence, Philippe, Jean-Pierre, Yannick et Vanessa. C'est avec une grande émotion, que je leur adresse mes plus sincères remerciements pour toutes nos discussions scientifiques très enrichissantes, mais aussi pour leur soutien tout au long de cette thèse tant au niveau professionnel que personnel, leur écoute, leur gentillesse et pour la confiance qu'ils ont su me témoigner.

Vient maintenant le moment de remercier tous les gens rencontrés au CIRIMAT et à l'ICA-A. Bizarrement la même question m'était posée dans les deux laboratoires : est-ce que tu préfères ceux de Toulouse ou ceux d'Albi ? J'espère que dans ces remerciements, vous y verrez toute l'amitié que je vous porte à tous, sans distinction géographique.

Je commence par remercier tout d'abord l'équipe du covoiturage : Florian, Thomas, Christine, Henri et Laurent, sans qui les trajets Toulouse-Albi auraient été bien tristes et monotones.

Merci aussi à Julien et Justine pour m'avoir transmis leur savoir sur les barrières thermiques.

Je tiens à remercier ceux sans qui je n'aurais pas pu faire certaines manip : Jean-Mi pour ses nombreux coups de mains sur le four d'oxydation, Vincent pour ses conseils en spray-coating, MC pour sa bonne humeur et nos discussions, et Didier, Sabine et Serge pour leur aide apportée durant ces travaux.

Je remercie aussi mes nombreux collègues de bureau (d'Albi ou de Toulouse) pour leur bonne humeur. En particulier, merci à Sawsane qui a toujours su garder le sourire aux lèvres, et à Pierre pour ses précieux conseils.

Je voudrais aussi remercier tous les doctorants pour la bonne ambiance qu'ils ont su apporter. Je commencerai par souhaiter une bonne continuation à Guillaume, Fabien et Etienne pour la suite des travaux sur les BT_{SG}. Merci à JotaBe, Brian, JéJé, Fred, Lucie, Jeannot, Dexter, Fifon, le Corse, Pablo pour les trois années passées ensemble dans la joie et la bonne humeur, sans aucune mauvaise foi lorsque vous perdiez au tarot, au Uno, à la coinche ou encore à la belote de comptoir !!! Merci aussi à Pauline, Rémy, Maxime, Raffaella, Aurélien pour nos nombreuses discussions autour d'un café. La liste étant encore longue, je finirai pas remercier l'ensemble des doctorants, post-doc et stagiaires d'avoir contribué à la bonne humeur dans les deux laboratoires.

Vient maintenant le temps de remercier mes amis les ChaRess, Marie-Anne et Félix , Guillaume, Sylvain, les Piedplis pour tous les bons moments passés ensemble. Et bien sûr, je n'oublie pas de remercier pas mes copines de toujours Sarah, Maéva, Sophie et Christelle, qui même à distance ont su être là dans les bons et les mauvais moments.

Enfin, merci à toute ma famille pour leur soutien durant ces trois ans de thèse et plus particulièrement je remercie mon frère Floran, sans qui je ne serai pas arrivée jusque là aujourd'hui. Les derniers remerciements vont à Guillaume. Merci pour ton soutien, ton écoute, et ta patience.

Sommaire

Introduction Générale

-1-

Chapitre 1. Généralités sur les barrières thermiques : Procédé d'élaboration, endommagement et contrôle en température

I. <u>Les barrières thermiques</u>	-8-
I.1. Les différents matériaux du système barrière thermique	-8-
<i>I.1.1. Les superalliages à base Nickel</i>	-9-
<i>I.1.2. La couche de liaison</i>	-9-
<i>I.1.3. La barrière thermique</i>	-10-
I.1.3.1. Propriétés	-10-
I.1.3.2. Structure de la zircone yttrée stabilisée	-10-
I.2. Procédés industriels de fabrication des barrières thermiques	-14-
<i>I.2.1. La projection plasma</i>	-14-
<i>I.2.1. Dépôt en phase vapeur assisté par faisceau d'électrons</i>	-15-
I.3. Les principaux modes d'endommagement des barrières thermiques	-16-
<i>I.3.1. Endommagement par oxydation</i>	-16-
<i>I.3.2. Endommagement par écaillage</i>	-18-
<i>I.3.3. Endommagement par érosion</i>	-20-
<i>I.3.4. Endommagement par les CMAS</i>	-22-
II. <u>Le procédé sol-gel</u>	-23-
II.1. Principe	-23-
II.2. Les différentes étapes du procédé sol-gel	-24-
II.3. Elaboration des revêtements	-26-
III. <u>Mesure de température dans les systèmes barrières thermiques</u>	-28-
III.1. Principe de la luminescence	-29-
III.2. Thermométrie par phosphorescence	-30-
III.3. Facteurs influençant le phénomène de phosphorescence	-33-
<i>III.3.1. L'élément dopant</i>	-33-
<i>III.3.2. Concentration du dopant</i>	-35-
<i>III.3.3. Impuretés</i>	-35-
<u>Références bibliographiques</u>	-36-

Chapitre 2. Méthodes d'analyses des caractéristiques physico-chimiques et des propriétés des barrières thermiques

I. <u>Caractérisations microstructurales du matériau</u>	-42-
I.1. Mesures rhéologiques	-42-
I.2. Observations microscopiques	-42-
<i>I.2.1. Préparation des échantillons</i>	-42-
<i>I.2.2. Microscopie électronique à balayage</i>	-43-
<i>I.2.3. Microscopie optique numérique</i>	-43-
I.3. Caractérisation de l'état de surface	-43-
I.4. Analyses structurales	-44-
<i>I.4.1. Diffraction des rayons X</i>	-44-
I.4.1.1. Identification des phases cristallines	-44-
I.4.1.1. Affinement structural par la méthode Rietveld	-44-
<i>I.4.2. Rayonnement X Synchrotron</i>	-45-
I.5. Etude dilatométrique	-48-
<i>I.5.1. Préparation des pastilles de YSZ</i>	-48-
<i>I.5.2. Dilatométrie</i>	-48-
II. <u>Les essais d'oxydation</u>	-49-
II.1. Description du pilote d'oxydation	-49-
<i>II.1.1. Description générale</i>	-49-
<i>II.1.2. Performance du banc</i>	-51-
II.2. Analyse de l'endommagement	-52-
III. <u>Thermométrie par phosphorescence</u>	-59-
<u>Références bibliographiques</u>	-55-

Chapitre 3. Optimisation de l'élaboration des barrières thermiques obtenues par voie sol-gel en vue de l'amélioration de leur tenue en oxydation cyclique.

I. <u>Formulation des sols YSZ et des suspensions</u>	-59-
I.1. Synthèse d'un sol YSZ	-60-
I.2. Synthèse de poudre YSZ	-61-
I.3. Préparation d'un sol chargé en poudre de YSZ	-62-
II. <u>Mise en forme des dépôts épais de YSZ par voie sol-gel</u>	-64-
II.1. Conditions de dépôts	-64-
II.2. Rappel sur le séchage	-65-
<i>II.2.1. Principe du séchage d'un gel</i>	-65-
<i>II.2.2. Fissuration des revêtements lors du séchage</i>	-65-
II.3. Observations qualitatives des phénomènes de séchage des dépôts épais lors de leur mise en forme	-67-
III. <u>Etude préliminaire et orientation des travaux de thèse</u>	-70-
IV. <u>Maîtrise du réseau de microfissures : Etude du frittage de systèmes YSZ</u>	-74-
IV.1. Rappel sur le frittage	-74-
<i>IV.1.1. Définition</i>	-74-
<i>IV.1.2. Mécanisme de frittage</i>	-75-
<i>IV.1.3. Suivi de densification par dilatométrie</i>	-76-
<i>IV.1.4. Frittage contraint</i>	-78-
IV.2. Analyse dilatométrique des pastilles de YSZ	-79-
<i>IV.2.1. Différentes morphologies de poudres</i>	-79-
<i>IV.2.2. Différentes températures de frittage</i>	-81-
<i>IV.2.3. Différentes vitesses de montée et de descente en température</i>	-82-
IV.3. Analyse des surfaces pour différents traitements thermiques	-84-
IV.4. Evolution des microstructures en fonction de la température de frittage	-87-
IV.5. Evolution in-situ de la déformation élastique durant le traitement thermique	-89-
V. <u>Renforcement par colmatage du réseau de microfissures des barrières thermiques obtenues par voie sol-gel</u>	-94-
V.1. Protocole expérimental de colmatage des fissures	-95-
V.2. Influence du pourcentage massique de poudre dans le sol chargé	-95-
V.3. Influence du nombre de dépôts	-97-
V.4. Influence de la technique de dépôt	-99-
V.5. Optimisation du colmatage des fissures	-101-
VI. <u>Conclusion du chapitre</u>	-104-
<u>Références bibliographiques</u>	-105-

Chapitre 4. Endommagement en oxydation cycliques des barrières thermiques

I. <u>Mécanisme d'endommagement en oxydation des barrières thermiques issues de la voie sol-gel</u>	-113-
I.1. Cinétique et température critique d'écaillage	-113-
I.2. Paramètres impactant la durabilité des barrières thermiques issues de la voie sol-gel	-116-
<i>I.2.1. Introduction</i>	-116-
<i>I.2.2. Epaisseur de la barrière thermique</i>	-117-
<i>I.2.3. Couche de liaison</i>	-119-
<i>I.2.4. Température d'oxydation</i>	-120-
<i>I.2.5. Gradient thermique</i>	-123-
I.3. Bilan	-126-
II. <u>Optimisation de la durée de vie des barrières thermiques issues de la voie sol-gel</u>	-128-
II.1. Colmatage du réseau de microfissures	-129-
<i>II.1.1. Présentation des échantillons étudiés</i>	-129-
<i>II.1.2. Influence du nombre de dépôts</i>	-131-
<i>II.1.3. Influence de la méthode de dépôts</i>	-133-
<i>II.1.4. Optimisation du renforcement thermomécanique</i>	-135-
<i>II.1.5. Etude des mécanismes d'endommagement en oxydation</i>	-136-
II.2. Effet de la pré-oxydation du substrat	-140-
II.3. Comparaison entre une barrière thermique issue de la voie sol-gel et une issue de la voie EB-PVD	-145-
II.4. Bilan	-146-
III. <u>Conclusion du chapitre</u>	-147-
<u>Références bibliographiques</u>	-149-

Chapitre 5. Application de la thermométrie par phosphorescence aux barrières thermiques issues de la voie sol-gel

I. <u>Protocole d'élaboration des échantillons</u>	-155-
I.1. Synthèse des poudres de YSZ dopées	-155-
I.2. Synthèse des dépôts architecturés de YSZ	-156-
I.3. Présentation des échantillons	-157-
II. <u>Phosphorescence des systèmes dopés au Sm</u>	-158-
II.1. Caractérisation structurale	-158-
<i>II.1.1. Influence de la concentration</i>	-158-
<i>II.1.2. Comparaison entre la poudre et le revêtement</i>	-160-
II.2. Etude des phénomènes de phosphorescence	-161-
<i>II.2.1. Influence de la concentration</i>	-161-
<i>II.2.2. Comparaison du signal de phosphorescence entre la poudre et le revêtement</i>	-163-
<i>II.2.3. Influence de l'architecture</i>	-165-
<i>II.2.4. Mesure de température</i>	-166-
III. <u>Phosphorescence des systèmes dopés à l'Er</u>	-168-
III.1. Caractérisation structurale	-168-
<i>III.1.1. Influence de la concentration</i>	-168-
<i>III.1.2. Comparaison entre la poudre et le revêtement</i>	-170-
III.2. Etude des phénomènes de phosphorescence	-171-
<i>III.2.1. Influence de la concentration</i>	-171-
<i>III.2.2. Comparaison du signal de phosphorescence entre la poudre et le revêtement</i>	-172-
<i>III.2.3. Influence de l'architecture</i>	-173-
IV. <u>Conclusion du chapitre</u>	-174-
<u>Références bibliographiques</u>	-175-
Conclusion Générale et Perspectives	-178-

Introduction

Introduction Générale

Depuis de nombreuses années, le rendement thermodynamique des moteurs aéronautiques ne cesse d'augmenter grâce notamment à l'élévation de la température d'entrée de la turbine. Les superalliages à base de nickel sont utilisés pour la fabrication des pièces les plus sévèrement sollicitées de la turbine, telles que les aubes, et l'évolution de ce matériau en termes de composition et de structure a permis d'augmenter leur température d'utilisation. Plus récemment, l'apparition de systèmes de refroidissement a offert la possibilité de travailler à des températures plus élevées. Enfin, couplé au refroidissement interne des aubes, le système barrière thermique a permis un véritable saut technologique dans le domaine des moteurs aéronautiques. Il consiste en un système bicouche composé : 1) d'une sous-couche métallique, appelée couche de liaison, directement déposée sur le substrat métallique, le protégeant contre la corrosion et l'oxydation et 2) d'une couche de céramique, appelée barrière thermique, permettant d'isoler la pièce de l'environnement gazeux porté à haute température.

Actuellement, les barrières thermiques en service sont constituées de zircone partiellement stabilisée à l'yttrium, car ce matériau présente une faible conductivité thermique et un fort coefficient de dilatation thermique, associés à une grande stabilité à haute température. Pour élaborer ce type de barrière thermique, les deux principales techniques industrielles sont deux procédés de dépôts physiques : le dépôt en phase vapeur assisté par faisceau d'électrons (EB-PVD : Electron Beam Physical Vapor Deposition) et la projection plasma (APS : Atmospheric Plasma Spraying). Ils conduisent à l'élaboration de barrières thermiques de microstructures orientées, perpendiculaires (BT_{EB-PVD}) ou parallèles (BT_{APS}) au substrat générant des propriétés thermomécaniques différentes. Dans le cas des BT_{EB-PVD} , la microstructure colonnaire du revêtement permet une bonne accommodation des contraintes latérales. Néanmoins, la porosité intercolonnaire perpendiculaire au substrat fournit un chemin préférentiel au flux de chaleur, conférant au revêtement de moins bonnes propriétés isolantes. Dans le cas des BT_{APS} , la microstructure lamellaire du revêtement est bénéfique à une meilleure isolation thermique. Néanmoins, d'un point de vue mécanique, cette microstructure est beaucoup plus sensible aux contraintes latérales générées par les cycles thermiques et, en conséquence, plus prompte à la fissuration.

De nombreux travaux ont été menés ces dernières années, afin de mettre au point des procédés de dépôts non directionnels, permettant d'obtenir un compromis entre une conductivité thermique la plus faible possible, caractéristique des BT_{APS} , et une tolérance aux dommages mécaniques la plus élevée possible, typique des BT_{EB-PVD} . Pour cela, de nouvelles

techniques d'élaboration de revêtements sont actuellement développées, telles que l'électrodéposition [1, 2], la DVC (Dense Vertically Coating) [3, 4], ou encore les dépôts par voie sol-gel [5, 6]. En contrôlant la microstructure de la barrière thermique, il est possible d'obtenir des propriétés thermomécaniques différentes de celles obtenues conventionnellement et de proposer des solutions alternatives innovantes aux procédés actuels.

Dans le cadre des travaux de thèse présentés dans ce manuscrit, nous nous sommes intéressés au procédé d'élaboration des barrières thermiques aéronautiques par la voie sol-gel associée à la méthode de dépôt par trempage-retrait, que nous définirons par BT_{SG}. Plusieurs études antérieures menées à l'Institut Carnot CIRIMAT [7-10], ont montré qu'il était possible de déposer des revêtements épais de zircone, partiellement stabilisée avec 9,7%mol d'yttrium, présentant la phase métastable t'.

De manière générale, cette technique en voie liquide permet d'obtenir des matériaux de grande pureté tout en contrôlant la nature cristallographique et la stœchiométrie des phases synthétisées. Par ailleurs, contrairement aux procédés industriels classiques, la voie sol-gel permet d'obtenir des revêtements dont la microstructure est équiaxe, induisant des propriétés thermomécaniques singulières. Enfin, la facilité de mise en œuvre de la technique permet d'élaborer des dépôts particuliers (multicouche, multimatériaux) pouvant être réalisés sur des pièces de formes complexes et présentant un coût bien moindre que les procédés industriels utilisés classiquement aujourd'hui. La maîtrise de la composition chimique et de la microstructure du matériau synthétisé offre aussi la possibilité de fonctionnaliser les revêtements en leur conférant outre une tenue mécanique satisfaisante et une bonne résistance à l'oxydation, la possibilité, par dopage d'élément de terre rare, d'agir comme traceur thermique.

Par ailleurs, les sollicitations subies en service par les barrières thermiques sont excessivement complexes. Leur complexité est en particulier liée au couplage qui existe entre les contraintes mécaniques – associées à la fatigue thermique et aux sollicitations de fluage des aubes – et les agressions physico-chimiques des gaz de combustion du moteur à haute température. Qu'elles soient mécaniques ou environnementales, les contraintes sont notablement instationnaires. Les chargements mécaniques, ainsi que les températures varient dans le temps, mais aussi dans l'épaisseur du système multi-matériaux, que constituent les barrières thermiques. Reproduire ces conditions de service et les caractériser de manière fiable en laboratoire est extrêmement difficile. Nous pouvons néanmoins s'en approcher au mieux, notamment en utilisant le banc d'oxydation cyclique – principal moyen de caractérisation de la durabilité des barrières thermiques – développé à l'ICA [11, 12]. Ce banc offre la possibilité d'imposer au système, lors des cycles en oxydation, un gradient thermique, typique des conditions de service. Il permet en outre, grâce à une

instrumentation dédiée de caméra CCD et de pyromètre, de caractériser en temps réel les mécanismes d'endommagement subis par les barrières thermiques.

Le premier objectif de ces travaux de thèse est de contribuer, par une approche scientifique pluridisciplinaire, à accroître la durée de vie des systèmes et à améliorer les performances des BT_{SG}, par l'optimisation du procédé d'élaboration. Ainsi, à partir de l'identification des modes d'endommagement en oxydation cyclique des BT_{SG}, une solution de renforcement du revêtement est proposée. Ces barrières thermiques « optimisées » sont ensuite testées en oxydation cyclique, afin d'évaluer l'efficacité du renfort en termes de durée de vie.

Le second objectif de cette thèse est d'élaborer des systèmes fonctionnalisés multimatériaux, qui permettront de déterminer les températures et plus précisément les gradients de température dans le revêtement, par la méthode de thermométrie par phosphorescence. Les principaux endommagements d'une barrière thermique lors de sa mise en service, étant activés thermiquement (oxydation, frittage, corrosion par les CMAS), il est crucial de connaître la température de tels systèmes pour réaliser - si une corrélation précise entre le niveau de température et le type d'endommagement est établie - des pronostics de durée de vie.

Ce manuscrit est articulé autour de cinq parties.

La première partie présente les systèmes classiques de barrières thermiques aéronautiques : leurs procédés d'élaboration, leurs caractéristiques microstructurales, ainsi que leurs modes d'endommagement. Le procédé sol-gel couplé à la méthode de trempage-retrait est également présenté, ainsi que la méthode de thermométrie par phosphorescence, principale technique utilisée lors de ces travaux, pour la mesure de température.

Dans la deuxième partie, les méthodes et les moyens expérimentaux sont décrits.

La troisième partie fait état des investigations menées sur l'optimisation du procédé d'élaboration, allant du séchage des revêtements après l'opération de trempage-retrait, jusqu'au frittage de la barrière thermique comprenant une étude approfondie des traitements thermiques appliqués. En particulier, un procédé de renforcement des revêtements, grâce à un apport de matière supplémentaire par voie sol-gel, est également proposé.

La quatrième partie présente l'étude de l'endommagement en oxydation cyclique des BT_{SG} permettant d'identifier les mécanismes contribuant à leur dégradation, et d'évaluer l'efficacité d'une solution de renforcement thermomécanique de celle-ci.

Enfin, la cinquième et dernière partie du manuscrit consiste à réaliser des mesures de température par phosphorescence sur des systèmes fonctionnalisés élaborés par voie sol-gel, dans le but d'établir, à terme, des pronostics de durée de vie.

Références bibliographiques

- [1] X.-J. Lu, X. Wang, and P. Xiao, Nanoindentation and residual stress measurements of yttria-stabilized zirconia composite coatings produced by electrophoretic deposition, *Thin Solid Films*. 494, (2005), p. 223-227.
- [2] W.H.L. X. Wang, P. Xiao, Fabrication of yttria stabilized zirconia coatings by a novel slurry method, *Thin Solid Films*. 494, (2006), p. 263-267.
- [3] L Xie, D. Chen, E.H. Jordan, A. Ozturk, F. Wu, X. Ma, B.M. Cetegen, and M. Gell, Formation of vertical cracks in solution-precursor plasma-sprayed thermal barrier coatings, *Surface and Coatings Technology*. 201, (2006), p. 1058-1064.
- [4] M. Madhwal, E.H. Jordan, and M. Gell, Failure mechanisms of dense vertically-cracked thermal barrier coatings, *Materials Science and Engineering A*. 384, (2004), p. 151-161.
- [5] C. Viazzi, Elaboration par le procédé sol-gel de revêtements de zircone yttrée sur substrats métalliques pour l'application barrière thermique. en *Science et Génie des Matériaux*. (2007), Université de Toulouse.
- [6] J. Fenech, Nouvelles compositions de revêtements de zircone substituée (Y, La, Sm, Er) élaborés par la voie sol-gel : Applications aux barrières multicouches, en *Science et Génie des Matériaux*. (2010), Université de Toulouse.
- [7] J. Fenech, M. Dalbin, A. Barnabe, J.P. Bonino, and F. Ansart, Sol-gel processing and characterization of (RE-Y)-zirconia powders for thermal barrier coatings, *Powder Technology*. 208, (2011), p. 480-487.
- [8] M. Gaudon, C. Laberty-Robert, F. Ansart, and P. Stevens, Thick YSZ films prepared via a modified sol-gel route: Thickness control (8-80 μm), *Journal of the European Ceramic Society*. 26, (2006), p. 3153-3160.
- [9] P. Lenormand, D. Caravaca, C. Laberty-Robert, and F. Ansart, Thick films of YSZ electrolytes by dip-coating process, *Journal of the European Ceramic Society*. 25, (2005), p. 2643-2646.

- [10] C. Viazzi, J.P. Bonino, and F. Ansart, Synthesis by sol-gel route and characterization of Yttria Stabilized Zirconia coatings for thermal barrier applications, *Surface & Coatings Technology*. 201, (2006), p. 3889-3893.

- [11] J. Sniezewski, Etude in-situ sous gradient thermique de l'écaillage d'alliage aluminiformeurs et de barrières thermiques aéronautiques, en Génie Mécanique, Mécanique des Matériaux (2009) : Institut National Polytechnique de Toulouse.

- [12] J. Sniezewski, Y. Le Maout, and P. Lours, In Situ Thermal Gradient Controlled Investigation of Spallation - Experimental Design and Preliminary Results, *Materials Science Forum*. 595-598, (2008), p. 1135-1143.

Chapitre 1 :
Généralités sur les barrières thermiques :
Procédé d'élaboration, Endommagement
et Contrôle en température

Chapitre 1. Généralités sur les barrières thermiques : procédé d'élaboration, endommagement et contrôle en température.

I. <u>Les barrières thermiques</u>	-8-
I.1. Les différents matériaux du système barrière thermique	-8-
I.2. Procédés industriels de fabrication des barrières thermiques	-14-
I.3. Les principaux modes d'endommagement des barrières thermiques	-16-
II. <u>Le procédé sol-gel</u>	-23-
II.1. Principe	-23-
II.2. Les différentes étapes du procédé sol-gel	-24-
II.3. Elaboration des revêtements	-26-
III. <u>Mesure de température dans les systèmes barrières thermiques</u>	-28-
III.1. Principe de la luminescence	-29-
III.2. Thermométrie par phosphorescence	-30-
III.3. Facteurs influençant le phénomène de phosphorescence	-33-
<u>Références bibliographiques</u>	-36-

Ce chapitre a pour but de présenter les matériaux actifs du système barrière thermique, leur procédé d'élaboration actuellement utilisé en industrie, ainsi que les différents modes d'endommagement rencontrés durant leur mise en service. Les travaux de cette thèse comportent trois volets :

- un premier volet matériau/procédé avec la mise en œuvre d'une nouvelle méthode d'élaboration des barrières thermiques : la voie sol-gel,
- un deuxième volet centré sur la compréhension des phénomènes d'endommagement,
- et enfin un troisième volet traitant du contrôle de la température des barrières thermiques au cours du cyclage thermique.

Par conséquent, un état de l'art sera présenté successivement sur ces trois parties.

I. Les barrières thermiques

I.1. Les différents matériaux du système barrière thermique

Un système barrière thermique, déposé sur les aubes de turbine de turboréacteur consiste en une structure multicouche, i.e. multimatériaux (voir Figure I.1), composée de :

- Un superalliage à base nickel, dont la principale fonction est d'assurer la bonne tenue mécanique à haute température du système « barrière thermique » global,
- Une couche de liaison qui, déposée sur le superalliage, permet d'améliorer la résistance à l'oxydation de l'alliage, l'adhérence de la céramique, ainsi que l'accommodation des contraintes de dilatation thermique,
- Une couche intermédiaire d'oxyde qui se forme sur la couche de liaison et dont l'épaisseur évolue de manière continue à haute température, grâce à la réaction entre l'oxygène qui diffuse à travers la couche de céramique et l'aluminium contenu dans la couche de liaison,
- La barrière thermique constituée de matériau céramique, généralement de la zircone yttrée, dont la faible conductivité thermique permet d'obtenir un gradient thermique important (de l'ordre de $1^{\circ}\text{C}/\mu\text{m}$), lorsque l'aube est refroidie par la circulation interne de gaz « froids ».

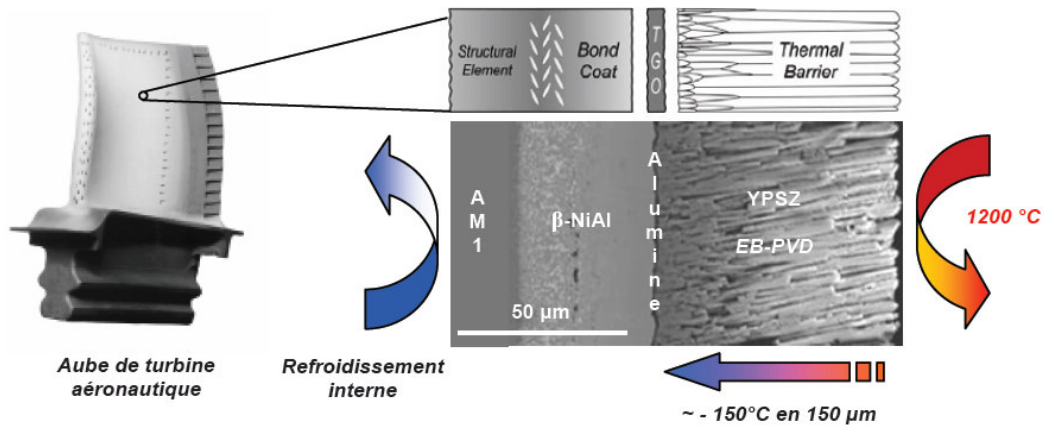


Figure I.1. Le système barrière thermique [1]

1.1.1. Le superalliage à base nickel

Les superalliages à base nickel, utilisés pour les aubes de turbine aéronautique, sont constitués de précipités γ -Ni₃Al dans une matrice γ -Ni et contiennent de nombreux éléments d'addition (Ta, Ti, Al, Mo, W, ...). Les superalliages à base nickel ont fait l'objet de recherches approfondies, qui ont permis de faire évoluer le matériau en partant d'une microstructure équiaxe jusqu'à une microstructure monocristalline. Les propriétés mécaniques, notamment, de tenue en fluage et en fatigue thermique ont été ainsi augmentées.

1.1.2. La couche de liaison [1, 2]

La couche de liaison, assure véritablement une liaison mécanique et physico-chimique entre le superalliage à base nickel et la barrière thermique en céramique en permettant l'accommodation des différences de coefficients de dilatation thermique entre ces deux couches. De plus, fortement alumino-formeur, elle joue un rôle de protection du substrat contre l'oxydation, grâce à la croissance d'une couche d'alumine dense et adhérente. La couche de liaison voit sa composition évoluer en conditions de service, du fait de son oxydation et des phénomènes d'interdiffusion avec le substrat.

Il existe deux catégories de couche de liaison. L'une d'elles est basée sur le système MCrAlY (avec M = Ni, Co, ou Cr), généralement déposée par projection plasma à basse pression. Les revêtements sont en général constitués d'une matrice γ contenant une dispersion de phase β -NiAl de structure cubique simple et de précipités de phase γ -Ni₃Al, qui sont à l'origine du durcissement structural et des propriétés mécaniques des alliages MCrAlY.

La seconde catégorie est un aluminure de nickel modifié au platine. En premier lieu, une couche fine de Pt est électrodéposée sur le superalliage, puis une aluminisation est réalisée, soit par cémentation, soit par dépôt chimique en phase vapeur. La couche de liaison en (Ni,Pt)Al peut être représentée en une zone interne et une zone externe, la frontière étant marquée par un liseré d'alumine issu du sablage initial. La couche externe (supérieure) est constituée de (Ni,Pt)Al de structure β cubique centrée. La zone interne ou zone d'interdiffusion (inférieure) est caractérisée par la présence de précipités d'éléments lourds (Ta, Mo, ...) initialement présents dans le superalliage. La matrice de la zone d'interdiffusion est β -NiAl.

1.1.3. La barrière thermique [3]

1.1.3.1. Propriétés

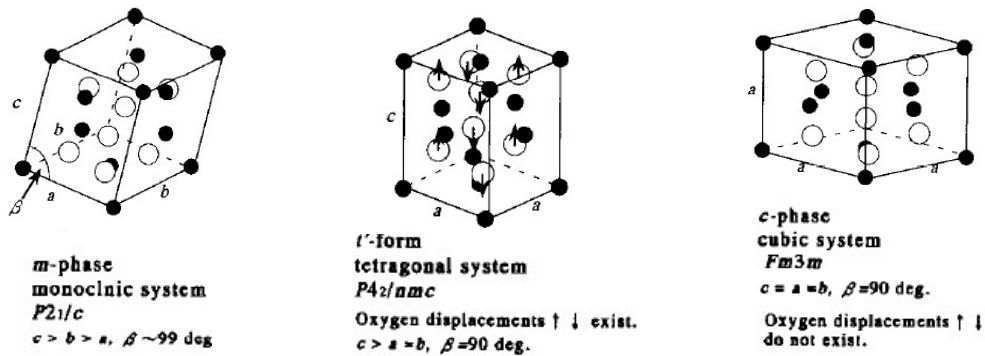
La couche céramique communément utilisée dans les barrières thermiques est la zirconite yttrée partiellement stabilisée (YPSZ : Yttria Partially Stabilized Zirconia, ZrO_2 - 6 à 8 % massique de Y_2O_3).

Ce matériau a été sélectionné pour ses propriétés particulièrement intéressantes, à savoir :

- un coefficient de dilatation relativement élevé pour une céramique (de l'ordre de $10 \times 10^{-6} K^{-1}$), s'adaptant au mieux à celui du métal sous-jacent,
- une faible conductivité thermique (de l'ordre de $2 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ sous forme dense au-dessus de $800^\circ C$),
- une ténacité raisonnable ($7,7 MPa \cdot m^{1/2}$ pour la structure quadratique métastable),
- une stabilité structurale satisfaisante dans le domaine des températures de fonctionnement,
- une bonne stabilité chimique vis-à-vis de l'environnement oxydant des gaz de combustion,
- une compatibilité chimique avec la couche d'alumine sous-jacente.

1.1.3.2. Structure de la zirconite yttrée stabilisée

La zirconite pure possède plusieurs formes allotropiques suivant la température : la phase cubique, la phase monoclinique et la phase quadratique (Figure I.2) :



**Figure I.2. Les différentes phases allotropiques de la zircone :
monoclinique, quadratique et cubique [4]**

La structure de la zircone pure est en fait dérivée de la structure type fluorine CaF_2 , qui est une structure cubique dans laquelle les ions Ca^{2+} sont coordonnés par 8 ions F^- . Cependant, la faible valeur du rapport de rayon atomique des ions Zr^{4+} sur celui des ions O^{2-} , fait que la structure fluorine est déformée pour être stable à température ambiante. Ceci explique pourquoi les valeurs des paramètres cristallins a , b et c de la zircone monoclinique sont relativement proches les uns des autres.

Grâce à la dilatation thermique, la structure se relaxe partiellement (voire totalement si la température est très élevée) permettant d'obtenir une plus grande symétrie. Ainsi, la zircone monoclinique devient quadratique (encore appelée tétragonale selon la terminologie anglo-saxonne) à partir de 1100°C environ, sous pression atmosphérique, puis évolue vers une structure cubique à partir de 2350°C . La contraction volumique associée à la transformation monoclinique-quadratique est d'environ 4,5%. La transformation quadratique-monoclinique est, quant à elle, une transformation rapide de type martensitique. Le paramètre de réseau varie brusquement lors de cette transformation, s'accompagnant d'une dilatation au refroidissement de 3 à 6%. Dans le cas des zircons monolithiques, les déformations engendrées par la dilatation sont accommodées par une microfissuration. Cependant, lorsque la zircone est utilisée en tant que revêtement, la transformation peut conduire à la détérioration irréversible du dépôt. Les endommagements sont d'ailleurs d'autant plus importants que la transformation est rapide. Pour éviter au maximum ces différences volumiques dues aux transformations de phase, on a recours à la stabilisation partielle ou totale de la zircone. Cette stabilisation consiste à diminuer la température de changement de phase pour maintenir la céramique dans un état métastable.

La principale méthode pour stabiliser la zircone consiste à former des solutions solides en remplaçant de faibles quantités de zirconium par d'autres éléments tels que les cations de lanthanides, l'yttrium ou des alcalino-terreux tels que le magnésium ou le calcium.

La stabilisation de la phase quadratique métastable de la zirconie est possible grâce à la création de lacunes dans le réseau anionique. Ces lacunes sont formées à l'aide d'oxydes de valence plus faible que celle du zirconium tels que Y_2O_3 , CaO , MgO ... Si l'oxyde dopant présente des cations de faible taille (Ca^{2+} , Mg^{2+}), ceux-ci forment une solution solide d'insertion dans le réseau de zirconie. Néanmoins, la zirconie stabilisée à la magnésie ou celle stabilisée à la chaux sont peu utilisées pour l'application barrière thermique, dans la mesure où la magnésie et la chaux peuvent se décomposer lors des procédés de dépôt classiques comme la projection plasma. Pour les plus gros cations, comme Y^{3+} , ils forment des solutions solides de substitution. La stabilisation par l'yttrine Y_2O_3 , permet la substitution de Zr^{4+} par Y^{3+} . L'équilibre des charges est assuré par la formation de lacunes anioniques et finalement le matériau obtenu peut être écrit sous la forme $Zr_{2-x}Y_xO_{2-x/2}V_{x/2}$. Il apparaît que la zirconie partiellement stabilisée par l'yttrine est le revêtement le plus stable pour de longues périodes de cyclage thermique.

La phase quadratique stable t est dite « transformable » dans la mesure où elle se transforme en phase monoclinique sous l'action d'une contrainte. Ce mécanisme est d'un grand intérêt pour l'ingénierie des céramiques. Il permet un renforcement du matériau associé à un changement de volume avec une pseudo-plasticité.

La phase métastable t' est, quant à elle, dite « non transformable » dans la mesure où elle ne se transforme pas en structure monoclinique sous l'action d'une contrainte. La phase t' est particulièrement recherchée pour l'application barrière thermique et ses caractéristiques mécaniques (tenacité) sont meilleures que celles de la phase cubique. Nous pouvons distinguer la phase quadratique stable t , de la phase quadratique métastable t' par la valeur de son paramètre $c/a\sqrt{2}$ (voir Figure I.3).

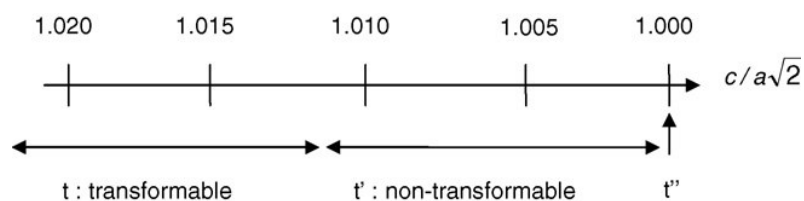


Figure I.3. Identification du type de phase quadratique en fonction du paramètre de maille

Selon le diagramme d'équilibre donné par H.G. Scott [5] (Figure I.4), on observe que la phase monophasée t est obtenue après une trempe, pour des concentrations molaires en $YO_{1,5}$ de 5 à 12%. R.A. Miller et al [6], précise que vers 6%mol $YO_{1,5}$, la phase t est présente, alors que pour 6-11% mol $YO_{1,5}$ la phase t' est obtenue.

Par la voie sol-gel, les mêmes résultats sont observés par C. Viazzi [7] et J. Fenech [8] (Figure I.5). En effet, pour 6%mol $YO_{1,5}$ seule la phase t est présente. De 8 à 12%mol $YO_{1,5}$, la phase t' est obtenue.

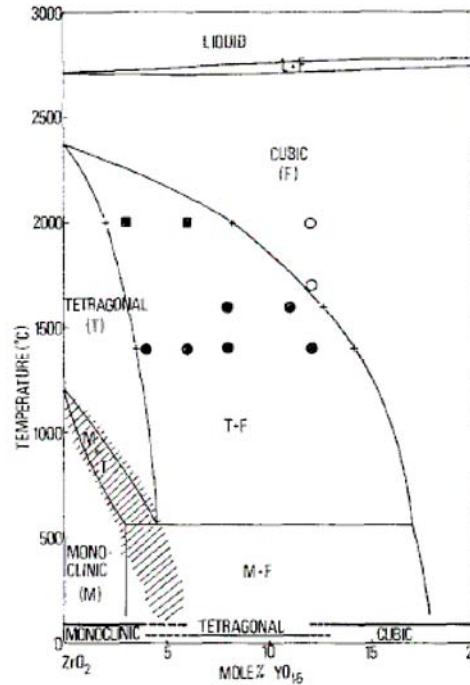


Figure I.4. Diagramme de Scott [5]

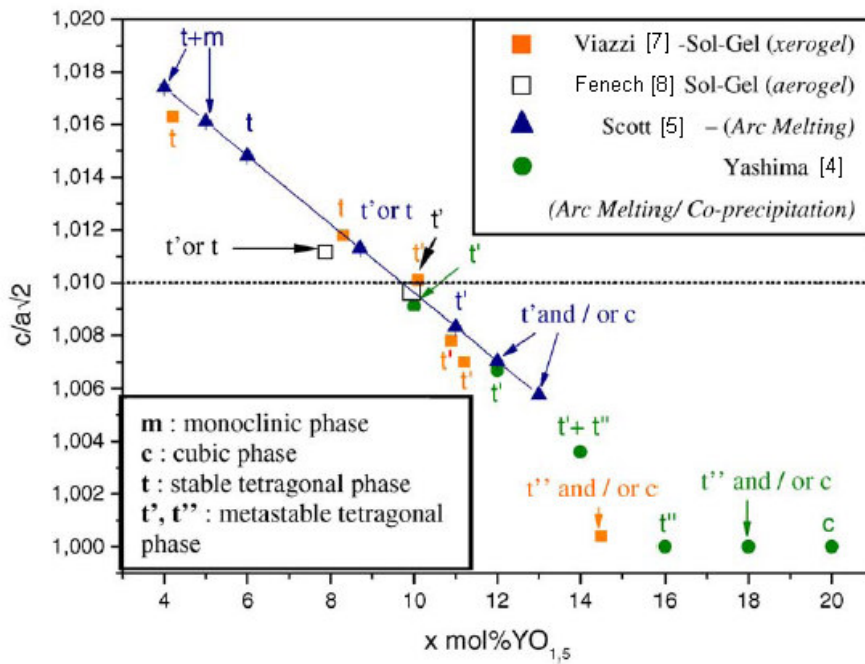


Figure I.5. Evolution du paramètre représentant la tétragonalité de YSZ en fonction du nombre de moles de $YO_{1,5}$ [8]

I.2. Procédés industriels de fabrication des barrières thermiques

Actuellement, deux principales techniques sont utilisées industriellement pour déposer la barrière thermique. Il s'agit de la projection plasma (APS pour Atmospheric Plasma Spraying) et de dépôt en phase vapeur assisté par faisceau d'électrons (EBPVD pour Electron Beam Physical Vapor Deposition). Les microstructures des revêtements obtenus sont spécifiques à chacun des procédés, ce qui engendre des différences en termes de propriétés thermomécaniques.

I.2.1. La projection plasma (BT_{APS}) [9]

La projection par torche à plasma consiste à injecter le matériau à déposer, sous forme pulvérulente, dans le jet d'une torche à plasma, comme le montre le schéma de la Figure I.6. Le jet est généré par la création d'un arc électrique entre l'anode et la cathode d'une torche, qui ionise alors le mélange gazeux soufflé à travers cet arc. La taille des particules des poudres injectées dans le jet varie, typiquement entre 1 et 50 μm . Le jet plasma, qui peut atteindre une température de 20000 K et une vitesse de l'ordre de 400 à 1000 m/s, fait fondre les particules et ces dernières viennent heurter le substrat sous forme de gouttelettes, qui se solidifient à l'impact, formant ainsi des strates de matière.

Le dépôt obtenu par projection par plasma présente ainsi une morphologie lamellaire (Figure I.7) : les lamelles sont superposées et parallèles à la surface du substrat. Le revêtement poreux possède des microfissures, qui sont dues à la trempe que les gouttelettes subissent à l'impact sur le substrat. Ce type de revêtement a donc l'avantage, de par sa structure et sa porosité, de posséder une faible conductivité thermique ($\sim 0,9 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$). En revanche, il présente une durée de vie limitée. En effet, les dilatations thermiques du substrat et la présence de fortes contraintes mécaniques ont tendance à fracturer le dépôt et à le délaminer. Par conséquent, la projection plasma est surtout utilisée pour les éléments composant la chambre de combustion : cette dernière est soumise à de hautes températures, mais ne subit pas de contraintes mécaniques trop importantes.

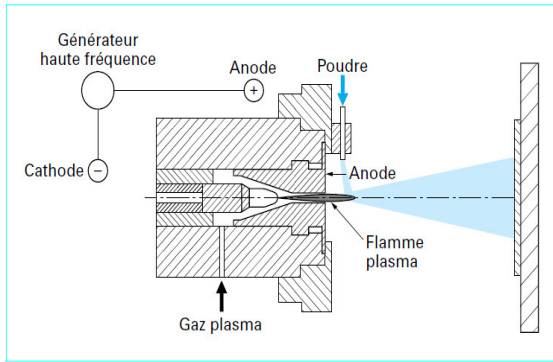


Figure I.6. Principe de la projection plasma [10]

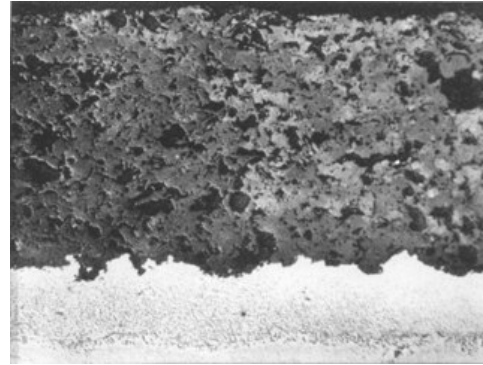


Figure I.7. Morphologie d'un dépôt obtenu par APS [11]

1.2.2. Dépôt en phase vapeur assisté par faisceau d'électrons (BT_{EB-PVD}) [9, 12, 13]

Le dépôt en phase vapeur (EB-PVD) utilise un faisceau d'électrons pour vaporiser le matériau à déposer, comme l'illustre la Figure I.8. Le matériau, une fois vaporisé par le faisceau d'électrons, vient se condenser sur le substrat. Les espèces évaporées réagissent avec un gaz pour former le composé recherché, en phase gazeuse ou directement sur le substrat. A cause de l'utilisation d'un faisceau d'électrons, un vide secondaire doit être maintenu dans l'enceinte de dépôt.

Le revêtement obtenu par EB-PVD présente une morphologie colonnaire (Figure I.9). Les colonnes sont agencées parallèlement les unes aux autres et sont perpendiculaires au substrat. Ce revêtement présente de bonnes durées de vie, d'une part grâce à sa microstructure, qui accommode les dilatations thermiques du substrat, et d'autre part grâce à sa résistance à l'érosion, qui est plus élevée que celle des dépôts obtenus par projection plasma [14] (voir paragraphe I.3.3). Cependant, la conductivité thermique des revêtements EB-PVD est plus élevée (de l'ordre de $1,5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) que celle des dépôts obtenus par projection plasma. Ceci s'explique par la microstructure du dépôt : la porosité inter-colonnaire, parallèle au flux de chaleur primaire, favorise en effet, le transfert de chaleur de la surface du revêtement au substrat.

Le procédé EB-PVD est généralement préféré pour l'élaboration des barrières thermiques sur les aubes de turbine, qui sont sollicitées à hautes températures et sous de fortes contraintes mécaniques, de type fatigue-fluage.

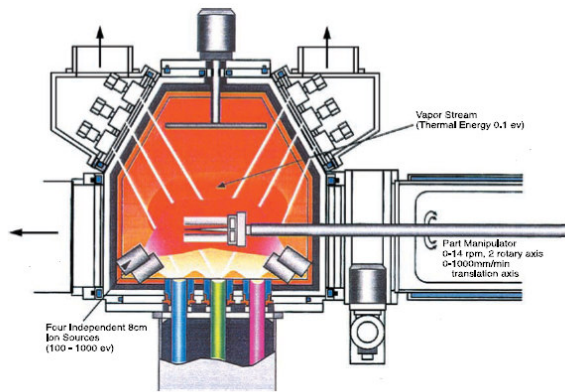


Figure I.8. Schéma de l'EB-PVD [12]

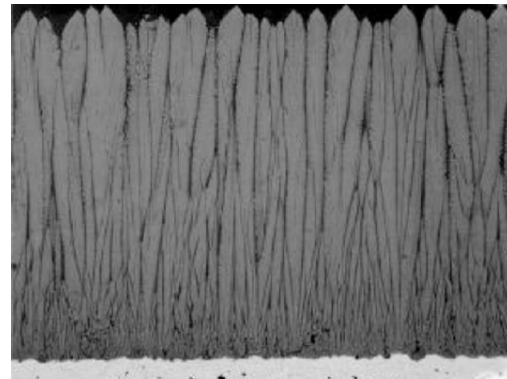


Figure I.9. Morphologie d'un dépôt obtenu par EB-PVD [15]

La conductivité thermique du matériau, ainsi que sa résistance mécanique dépendent de la microstructure du dépôt, et par conséquent du procédé d'élaboration mis en oeuvre.

I.3. Les principaux modes d'endommagement des barrières thermiques

Les systèmes barrières thermiques pour les aubes de turbine sont des systèmes multicouches dont la structure et la composition évoluent à haute température. Cette évolution liée à l'interaction avec l'environnement oxydant et aux contraintes thermomécaniques subies, peut provoquer leur endommagement.

En fonctionnement, les systèmes barrières thermiques sont soumis à l'agression du milieu environnant : oxydation par les gaz de combustion, impacts de particules, dépôts d'oxydes, différences de coefficients de dilatation, oxydation de la couche d'alumine, contraintes liées à la force centrifuge, auxquelles s'ajoutent les sollicitations en fatigue, mécaniques, thermiques. Ces interactions peuvent être à l'origine de déformations et de fissurations affectant l'intégrité du système.

La durabilité des barrières thermiques est gouvernée par une séquence d'évènements qui s'accumulent avant la rupture finale. Parce qu'il existe différentes approches industrielles et différents scénarii d'utilisation, plusieurs mécanismes spécifiques d'endommagement sont analysés.

I.3.1. Endommagement par oxydation

La couche de liaison du système barrière thermique est, dans notre cas, en aluminium de nickel modifié avec du platine (Ni,Al)Pt. Elle sert non seulement d'intermédiaire au niveau des coefficients de dilatation entre le superalliage et la barrière en céramique, mais elle

fournit aussi l'aluminium nécessaire à la croissance de la couche d'alumine, appelée TGO (Thermally Grown Oxide), qui joue un rôle de barrière de diffusion et permet de limiter les phénomènes de corrosion. De plus, la zircone yttrée, possédant une haute concentration en lacunes d'oxygène, favorise le transport de l'oxygène à haute température, aidant ainsi l'oxydation de la couche de liaison (formation du TGO).

L'oxydation de la couche de liaison s'accompagne de contraintes de croissance et de contraintes issues de la différence des coefficients de dilatation [16], sous l'influence desquelles la couche d'alumine peut se déformer, contribuant ainsi à augmenter la rugosité de l'interface « couche de liaison/alumine ».

De plus, Aurélie Vande-Put a montré dans ses travaux [17] que les mécanismes d'oxydation sont différents selon la couche de liaison utilisée :

- pour des couches de liaison de type MCrAlY : la surface est plane, mais présente des défauts localisés de type « corn kernel », comme représentés sur la Figure I.10, à partir desquels la naissance d'une fissure ou d'une décohésion peut se produire ;

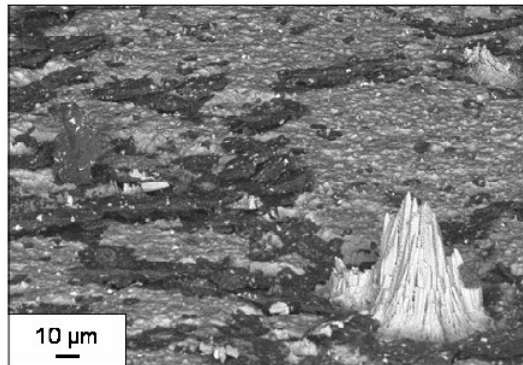


Figure I.10. Micrographie MEB d'une couche de liaison de type MCrAlY après oxydation cyclique [17]

- pour des couches de liaison de type (Ni,Al)Pt : la surface est ondulée (rumpling en terminologie anglo-saxonne), mais elle ne présente pas de défauts locaux (Figure I.11). Ce rumpling favorise la décohésion et par conséquent l'écaillage de la barrière thermique.

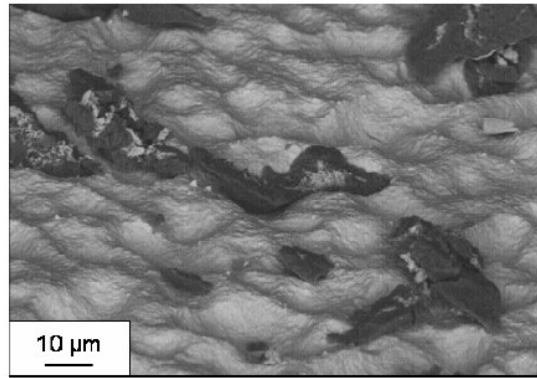


Figure I.11. Micrographie MEB d'une couche de liaison de type (Ni,Pt)Al après oxydation cyclique [17]

1.3.2. Endommagement par écaillage [18]

L'écaillage se produit généralement à la fin du refroidissement des cycles d'oxydation. L'endommagement est associé à la propagation rapide des fissures au niveau de l'interface, initié par un phénomène complexe mettant en jeu le mécanisme d'oxydation, l'évolution du champ de contraintes et les propriétés d'adhésion. Les contraintes sont essentiellement situées au sein du TGO : contraintes issues de la croissance de l'oxyde, des transformations de phase de l'alumine et des différences de coefficients de dilatation.

Deux mécanismes de décohésion sont généralement décrits : le flambage (buckling) et l'effet de coin (wedging). L'amorçage d'une décohésion survient dans une zone où l'adhésion est faible ou inexistante. La zone affaiblie peut mener au développement d'une microfissure interfaciale (Figure I.12i). L'état de contrainte de compression dans la couche superficielle peut alors conduire au flambage (Figure I.12ii). Deux possibilités sont alors envisageables :

- l'adhérence entre le substrat et la couche est faible : propagation de la fissure interfaciale (Figure I.12iii)
- l'adhérence entre le substrat et la couche est forte : rupture de la couche superficielle menant ainsi à l'écaillage du système (Figure I.12iv)

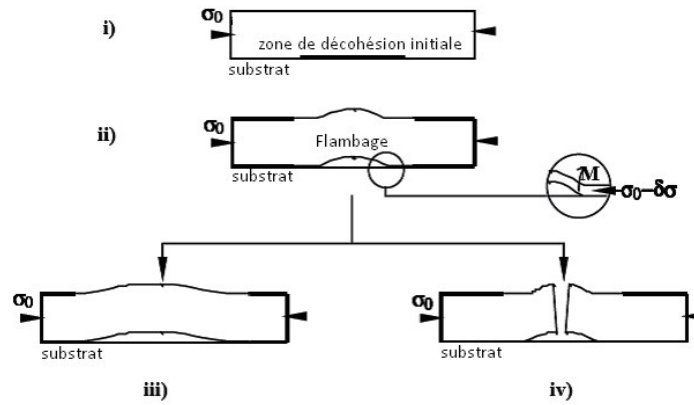


Figure I.12. Schéma représentant le mécanisme du flambage [19]

Le flambage ne peut survenir que pour des couches superficielles extrêmement minces par rapport au substrat ou pour de grandes longueurs de décohésion interfaciale initiales. Dans le cas contraire, le mécanisme de coin sera favorisé.

L'amorçage de l'effet de coin ne nécessite pas la présence d'une zone interfaciale affaiblie, contrairement à l'amorçage du flambage. L'initiation de l'endommagement se traduit par la fissuration en cisaillement de la couche mince superficielle (Figure I.13i). L'état de contrainte compressif dans la couche superficielle permet le développement et la propagation des fissures au sein de celle-ci, conduisant finalement à son écaillage (Figures I.13ii et iii).

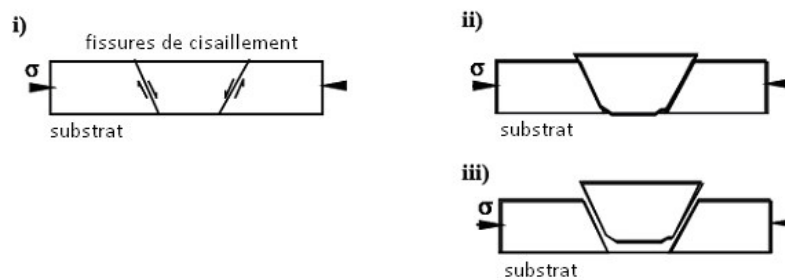


Figure I.13. Schéma représentant le mécanisme de l'écaillage par effet de coin [19]

L'écaillage dû à l'effet de coin n'affecte que de petites surfaces en des endroits isolés. En revanche, la propagation d'une fissure amorcée par flambage peut conduire à une surface écaillée très importante, voire même à l'écaillage total si la résistance interfaciale est faible.

Ces modèles, flambage et effet de coin, sont issus de l'approche énergétique, initialement décrite pour des systèmes métal/oxyde (TGO), par A. Stawbridge et H. E. Evans en 1995 [20]. Ils prennent en compte l'énergie de rupture interfaciale, et considèrent que selon les valeurs relatives de la tenacité interfaciale et de la tenacité de l'oxyde, l'un ou l'autre des mécanismes d'écaillage est privilégié.

1.3.3. Endommagement par érosion [11, 14, 21]

Les aubes de turbine sont soumises à l'impact de particules sous des conditions extrêmes de température et de vitesse de particules. L'érosion est un facteur limitant la durée de vie des matériaux. Les mécanismes d'érosion des barrières thermiques sont divisés en trois types reliant la morphologie et le degré du dommage causé au revêtement : l'érosion, les dommages de compaction et le dommage par des corps étrangers (Foreign Object Damage).

- L'érosion

L'érosion se produit sous l'impact de petites particules de grande énergie cinétique. Les dommages affectent généralement la surface sur 30 μ m d'épaisseur. J.R. Nicholls et al [14] ont analysé la différence de comportement face à l'érosion des BT_{EB-PVD} et BT_{APS}. Les observations réalisées montrent que les dépôts obtenus par EB-PVD sont 10 fois plus résistants que ceux obtenus par projection plasma. En effet, le comportement en érosion de la barrière thermique est associé au mode de rupture :

- Pour les BT_{APS} (Figure I.14i) : la rupture est possible grâce à la propagation des fissures interlamellaires et à travers le réseau de microfissures. Ces dernières étant faiblement liées, d'importants fragments de matière peuvent être éjectés à chaque impact de particules.
- Pour les BT_{EB-PVD} (Figure I.14ii) : les fissures sont initiées dans les colonnes et ne peuvent pas continuer à se propager d'une colonne à l'autre. La rupture est donc localisée et se produit dans la région de la colonne proche de la surface.

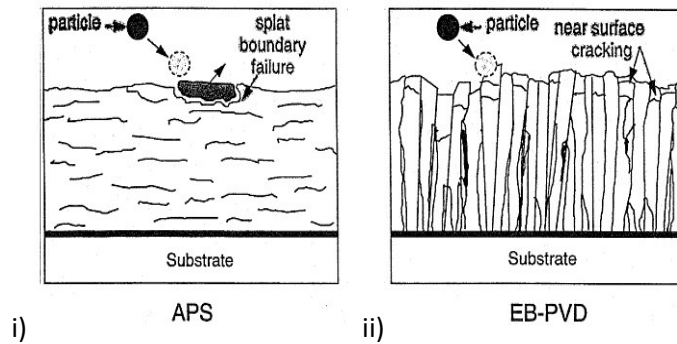


Figure I.14. Mécanisme d'érosion d'une barrière thermique i) issue du procédé projection par plasma ii) issue du procédé EB-PVD [14]

- Dommages de compaction

Ce mécanisme consiste en la densification de la partie supérieure du revêtement, sans qu'il y ait de fissures ou de grandes déformations (Figure I.15). Ce dommage de compaction est attribué à la grande porosité intra-colonnaire. Il est observé pour de larges particules qui ont une vitesse d'impact moyenne.

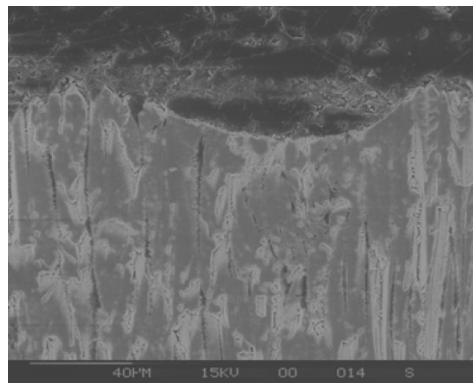


Figure I.15. Micrographie électronique d'une barrière thermique issue du procédé EB-PVD ayant subi un dommage de compaction [11]

- Dommages par des corps étrangers (FOD : Foreign Object Damage)

Ce dommage est causé par de larges particules qui ont une faible vitesse d'impact. Cet endommagement est caractérisé par une déformation importante du dépôt, qui peut atteindre le substrat. Il est accompagné d'une déformation plastique significative et de fissures de cisaillement.

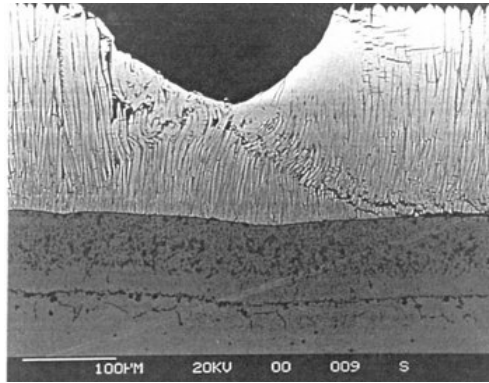


Figure I.16. Micrographie électronique d'une barrière thermique issue du procédé EB-PVD ayant subi un dommage de type FOD [11]

1.3.4. Endommagement par les CMAS [22]

Avec l'augmentation toujours croissante de la température des turbomachines en service, les surfaces des barrières thermiques présentes dans les sections chaudes peuvent atteindre des températures supérieures à 1240°C, température de fusion des CMAS : oxydes de Calcium-Magnésium-Aluminium-Silicium. Ces composés se retrouvent dans les diverses particules que peuvent ingérer les moteurs (sable, poussières, débris de piste d'envol, particules métalliques arrachées à certaines parties du moteur, etc.). Lorsque la surface des barrières thermiques atteint des valeurs de température supérieures à 1240°C, les CMAS fondent et s'infiltrent dans le revêtement grâce à leurs bonnes propriétés de mouillage à cette température. Ce phénomène est particulièrement accentué pour les BT_{EB-PVD} dont la microstructure colonnaire facilite l'infiltration des CMAS.

L'endommagement des barrières thermiques par les CMAS est illustré sur la Figure I.17. Puisqu'il existe un gradient de température dans la barrière, la profondeur de pénétration des CMAS est limitée par le point de la barrière se trouvant à une température égale à la température de fusion des CMAS (1240°C). Pendant la phase de refroidissement de la barrière thermique, en dessous de 1240°C, les CMAS se solidifient et rigidifient les colonnes infiltrées, ce qui affecte la tolérance à la déformation de la barrière. L'attaque des CMAS ne dégrade pas seulement la microstructure colonnaire de la barrière, mais aussi la structure cristalline. Ceci se traduit par la transformation de la phase quadratique métastable en phase monoclinique, entraînant une dilatation volumique du matériau et un abaissement de la tenue mécanique du matériau. Durant l'arrêt du moteur, associé à un rapide refroidissement de la barrière thermique, des contraintes élevées se développent dans la région de la surface, initiant une fissuration parallèle à la surface (Figure I.17). Les cycles postérieurs du moteur engendrent alors l'écaillage de la barrière (Figure I.17).

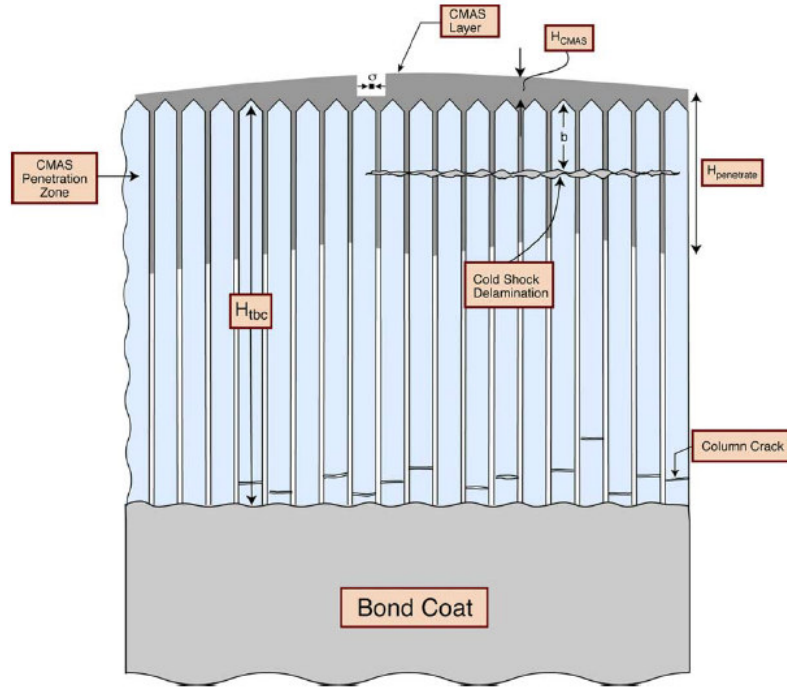


Figure I.17. Schéma de dégradation d'une barrière thermique par infiltration de CMAS [22]

II. Le procédé sol-gel

Comme il a été vu précédemment, la microstructure du revêtement dépend du procédé d'élaboration des barrières thermiques : microstructure directionnelle colonnaire pour les systèmes EB-PVD ; microstructure directionnelle lamellaire pour les revêtements issus de la projection plasma, conduisant à des propriétés thermomécaniques différentes : la conductivité thermique du matériau, ainsi que la résistance mécanique (tenue à l'érosion et accommodations des contraintes dans le dépôt). Nous pouvons donc imaginer qu'en changeant le procédé d'élaboration des revêtements céramiques, le changement de microstructure entraînera des modifications de ses propriétés. Dans le cadre de cette thèse, ont été étudiés des systèmes barrières thermiques élaborés par voie sol-gel (BT_{SG}), procédé alternatif aux deux procédés traditionnels cités précédemment.

Le paragraphe suivant présente le principe de la voie sol-gel, ainsi que les méthodes de dépôt.

II.1. Principe

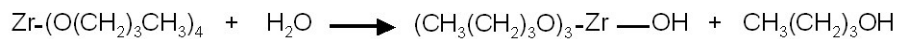
Il existe deux voies principales de synthèse sol-gel : la voie polymère, qui consiste à incorporer des métaux le long d'une chaîne polymère et la voie alcoxyde. Dans le cas de la

synthèse de zircone stabilisée par l'yttrium via le procédé sol-gel, c'est essentiellement la seconde voie qui est mise en œuvre. Les premiers travaux d'élaboration de revêtement en zircone par voie sol-gel ont été menés par Shane et al [23]. Le procédé d'élaboration consiste à préparer une solution, nommée « sol », qui contient un alcoxyde de zirconium en général de type $Zr(O-R)_4$, où R est un groupement alkyl. Le cation servant à doper la zircone est également introduit dans le sol sous forme de sel soluble (essentiellement sous forme de nitrates). Les proportions de cations dopants et d'ions zirconyles sont celles que l'on retrouvera dans la zircone dopée. Cette voie met en œuvre un mécanisme d'hydrocondensation des précurseurs.

A ce stade, il est important de contrôler la cinétique de ces réactions afin que le gel ne se forme pas trop rapidement. En effet, une gélification trop rapide conduirait à une certaine inhomogénéité. Il est parfois nécessaire d'ajouter des modificateurs qui permettent de contrôler la cinétique des réactions. Dans notre cas, le principal problème de l'utilisation de l'alcoxyde de zirconium est une hydrolyse trop rapide, qui favorise la précipitation d'hydroxyde de zirconium. Néanmoins, l'ajout d'acétylacétone permet de s'affranchir de ce problème en diminuant la cinétique d'hydrolyse [23].

II.2. Les différentes étapes du procédé sol-gel

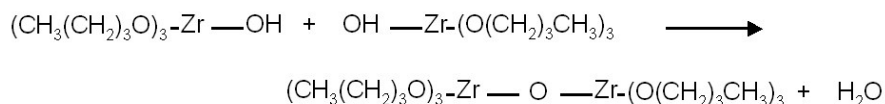
- L'hydrolyse de l'alcoxyde de zirconium forme un hydroxy-alcoxyde :



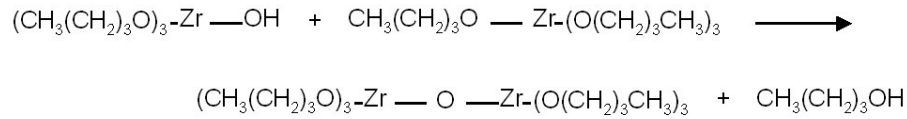
Il s'agit d'une attaque nucléophile d'une molécule d'eau sur l'atome métallique. Une molécule d'alcool est éliminée avec réarrangement électronique et formation d'un groupement hydroxyde (-OH). L'hydroxy-alcoxyde formé est instable et l'étape de condensation peut avoir lieu.

- La condensation, rendue possible grâce à l'hydrolyse de l'alcoxyde, peut se dérouler selon trois mécanismes :

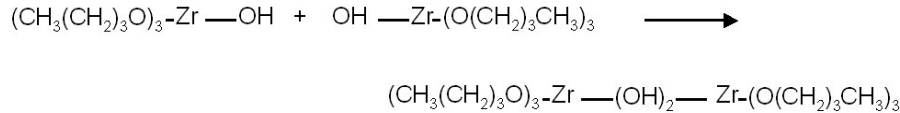
Condensation par alcoxylation (avec déshydratation) :



Condensation par oxolation (avec désalcoolation) :



Condensation par ololation (avec formation de ponts hydroxo) :



A partir du sol, deux applications principales sont envisageables comme le montre la Figure I.18 : la production de poudre de céramique de taille contrôlée ou l'élaboration de revêtements avec des propriétés spécifiques ajustables.

Pour la production d'une poudre, le sol est directement séché pour obtenir un gel. Selon les conditions de séchage effectuées, le produit obtenu est un xérogel ou un aérogel. La production d'un xérogel se fait grâce à un séchage conventionnel à l'étuve, entraînant une évaporation du solvant non contrôlée induisant un effondrement de la structure sous l'effet des forces capillaires. A l'inverse, l'aérogel est obtenu grâce à un séchage supercritique, qui permet une évaporation maîtrisée du solvant à température et pression contrôlées. Ainsi, la structure poreuse de l'aérogel est conservée (porosité > 90%). Le xérogel ou l'aérogel obtenus sont finalement calcinés à haute température (entre 500 et 1250°C) pendant quelques heures afin d'obtenir la poudre de zircon dopée.

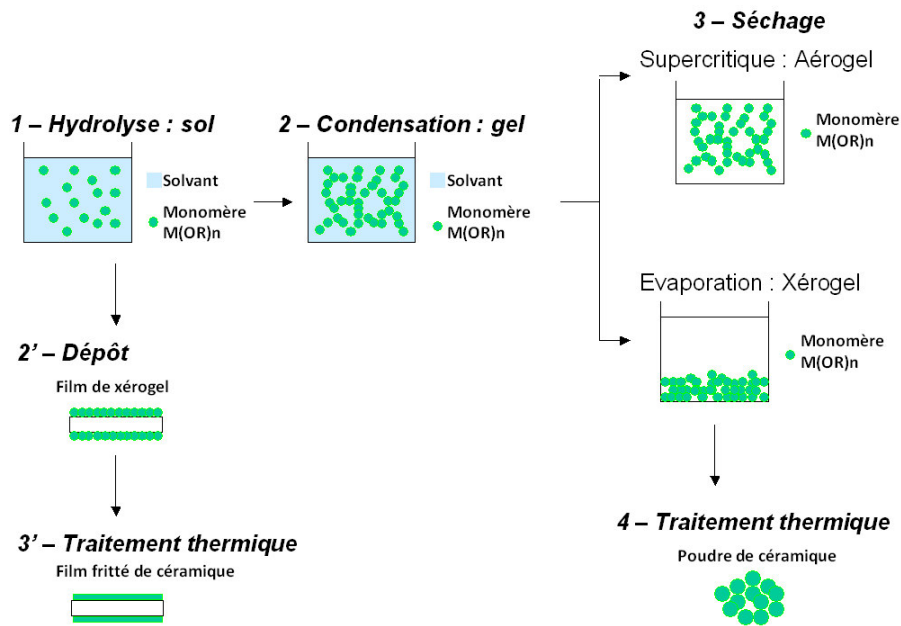


Figure I.18. Représentation de différentes applications de la voie sol-gel

II.3. Elaboration des revêtements

Divers moyens de mise en forme sont envisageables pour déposer de la matière sur un substrat à partir d'un milieu liquide. La méthode choisie dépend de l'épaisseur souhaitée pour le revêtement à élaborer, de la nature du substrat et des paramètres liés au milieu liquide proprement dit, comme sa viscosité par exemple. Le séchage est également un paramètre important à prendre en compte puisqu'il a une influence sur la cohésion et l'adhésion des dépôts. Ainsi, plusieurs méthodes sont couramment utilisées. Nous pouvons citer le « spin-coating » qui nécessite la mise en rotation du substrat selon un axe, qui lui est perpendiculaire ou le « spray-coating » qui consiste à pulvériser une solution, technique largement employée notamment pour le dépôt de peinture. Cette méthode consiste à obtenir un brouillard du milieu liquide, qui est projeté sur le substrat à revêtir.

La technique utilisée dans le cadre de ces travaux est celle du « dip-coating » (trempage-retrait), comme l'illustre la Figure I.19. Cette technique consiste à immerger le substrat à revêtir dans le milieu liquide et à le retirer ensuite à une vitesse contrôlée. Il est possible, d'après la loi de Landau et Levich [24] (équation 1-1) pour des fluides newtoniens de prévoir l'épaisseur des dépôts de sol (e) en fonction, en particulier, de la viscosité du milieu (η) et de la vitesse de retrait du substrat (v) :

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

Avec γ_{LV} , la tension de surface liquide / vapeur ; ρ , la masse volumique et g , la constante gravitationnelle.

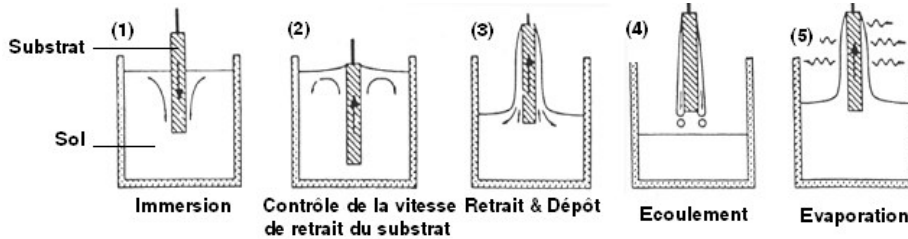


Figure I.19. La technique du trempage-retrait

Trois voies sont envisageables pour obtenir des revêtements en associant un milieu liquide à la technique du trempage-retrait.

- La première consiste à utiliser un sol «standard». Les revêtements obtenus sont alors minces (de l'ordre de la centaine de nanomètres).
- Nous pouvons également obtenir une suspension en incorporant de la poudre à un solvant (inerte vis-à-vis des particules). Les suspensions sont constituées de « poudre sèche » dans un solvant aqueux ou organique. La stabilité de la suspension est un paramètre essentiel pour garantir des dépôts homogènes et uniformes. Dans le terme « stabilité », il faut comprendre que la poudre soit peu sensible à la sédimentation. Les revêtements obtenus sont épais, de 1 à 100 μm selon la charge en poudre.
- Enfin, l'utilisation d'un sol chargé permet également d'obtenir des revêtements épais. Le sol chargé est un procédé mixte puisqu'il s'agit d'incorporer la poudre dans le sol réactif afin d'obtenir des revêtements épais. Il faut noter que la relation de Landau et Levich n'est pas valable dans le cas des sols chargés, pour lesquels les phénomènes sont beaucoup plus complexes. En effet, il faut tenir compte du comportement des particules et des interactions particules/milieu hôte.

Pour l'application de la voie sol-gel aux barrières thermiques, Céline Viazzi [25] a démontré la faisabilité de réaliser des dépôts épais de zircone yttrée à partir d'un sol chargé d'une poudre commerciale. De plus, elle a prouvé la possibilité d'élaborer de la poudre de zircone yttrée de phase métastable t' par la voie sol-gel, phase qui est incontournable dans l'élaboration des barrières thermiques pour assurer leur bonne tenue mécanique. Par la suite, Justine Fenech [26] a étudié l'influence du séchage (aérogel ou xérogel) et l'influence du traitement thermique sur la granulométrie et l'état de dispersion des poudres, ainsi que sur l'adhérence et la morphologie des revêtements. En effet, grâce à la voie aérogel, il est possible d'obtenir des cristallites de taille nanométrique, entraînant au niveau des sols

chargés une meilleure stabilisation de la suspension et au niveau de l'élaboration des revêtements une homogénéisation de l'état de surface, de l'épaisseur et du nivellement du dépôt. De plus, elle a montré la possibilité de réaliser des revêtements multicouches multimatériaux, afin d'augmenter la capacité isolante du système barrière thermique.

Il est présenté sur la Figure I.20 une morphologie de dépôt obtenue par voie sol-gel et conforme à celle qui était initialement souhaitée, c'est-à-dire un revêtement présentant une porosité équiaxe.

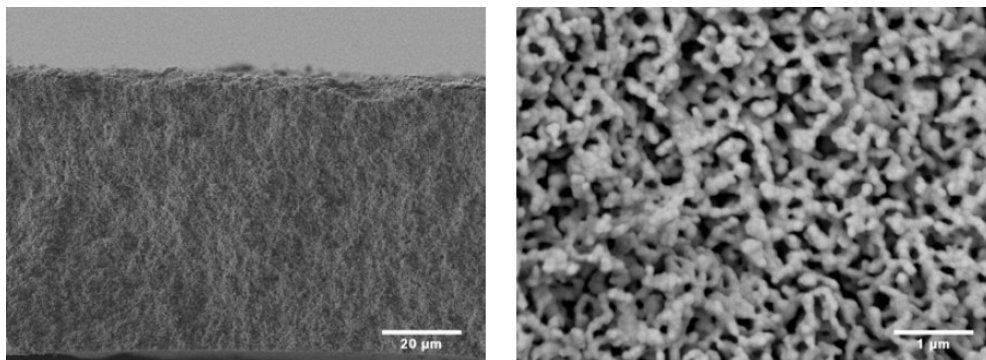


Figure I.20. Micrographies MEB d'un dépôt YSZ élaboré par voie sol-gel, vue en coupe et vue en surface [25]

III. Mesure de température dans les systèmes barrières thermiques

Les principaux phénomènes de dégradation menant à la rupture de la barrière thermique, comme l'oxydation de la couche de liaison, l'écaillage de la barrière thermique ou encore l'attaque par les CMAS, sont tous activés thermiquement. Par conséquent, la connaissance précise des températures surfacique, mais aussi interfaciale est importante pour établir des pronostics de durée de vie des composants. Notamment, les gradients thermiques génèrent et pilotent les contraintes thermomécaniques présentes dans la barrière thermique. Seulement, les techniques conventionnelles (thermocouples, pyrométrie infrarouge) ne permettent pas de réaliser des mesures de température au cœur du matériau. Ainsi, dans le cadre de ces travaux, la technique utilisée pour réaliser les mesures de température au sein du matériau est la thermométrie par phosphorescence, que nous allons détailler dans ce paragraphe.

III.1. Principe de la luminescence

La luminescence est la propriété qu'ont certaines substances de restituer sous forme de photons, une partie de l'énergie absorbée au cours d'une excitation. Il existe une multitude de processus d'excitation pour provoquer la luminescence. De plus, à chaque type d'excitation correspond une dénomination particulière de la luminescence. Par exemple, une excitation de type chimique donnera lieu à de la chimiluminescence ou de la bioluminescence, une excitation par échauffement sera caractérisée par de la thermoluminescence et une excitation UV ou visible se traduira par de la photoluminescence. C'est ce dernier mode d'excitation, qui est utilisé lors de ces travaux de thèse.

Un schéma simplifié du principe de luminescence est donné à la Figure I.21 montrant les niveaux d'énergie d'un dopant dans une structure hôte. Une lumière incidente excite une portion de la population de dopants située au niveau d'énergie fondamental. Cet apport d'énergie permet aux électrons de transiter vers un niveau d'énergie plus élevé (transition AA'). A partir de cette position, l'électron n'est pas nécessairement dans un état stable, il retourne à un état d'équilibre en dissipant de la chaleur par vibration du réseau cristallin (transition A'B). Finalement le système ne reste pas dans son état excité et retourne à l'état fondamental en émettant des photons (transition BB'). Ce retour est suivi d'une dissipation de l'énergie par la chaleur pour atteindre le niveau d'équilibre (B'A). La transition BB' correspond à l'émission d'énergie sous forme de photons, que l'on appelle luminescence. A partir du graphe, il semble de façon évidente, que l'énergie absorbée est plus grande que celle émise, i.e. que la longueur d'onde d'excitation est plus courte que celle émise (loi de Stokes). Dans le cas d'un processus non-radiatif, après excitation, les électrons peuvent aller à un niveau stable d'énergie plus élevé (transition AB). Cependant comme les deux niveaux se croisent (point C), la relaxation d'énergie ne se fait pas par l'émission de photons, mais par dissipation thermique, i.e. par l'émission de phonons.

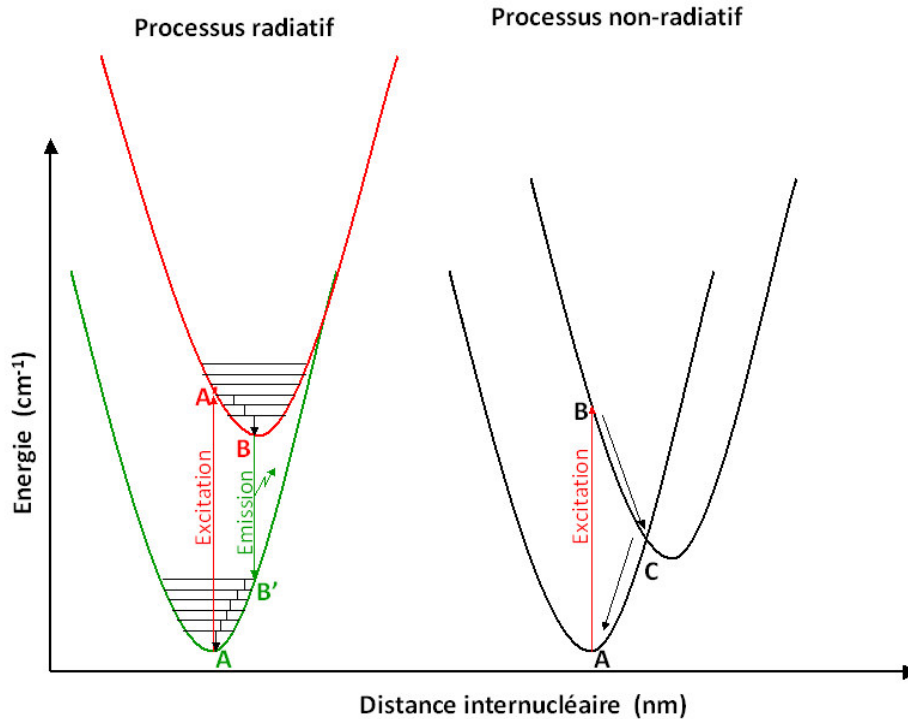


Figure I.21. Schéma des transitions radiatives et non radiatives d'un système simplifié à deux niveaux d'énergie

On distingue deux types de luminescence, la fluorescence et la phosphorescence. Si le temps qui sépare l'irradiation de l'émission est inférieur à 10^{-8} s, on parle de fluorescence. Dans le cas contraire, il s'agit de phosphorescence. Dans notre situation, les temps caractéristiques de durée de vie du signal sont de l'ordre de 10^{-6} s, nous parlerons donc de phosphorescence.

III.2. Thermométrie par phosphorescence

La thermométrie par phosphorescence nécessite à introduire en petite quantité des atomes de terre rare dans une céramique, qui agissent comme centres actifs de luminescence. Les ions luminescents sont directement incorporés dans la structure du cristal du matériau hôte. Cette incorporation de dopants présente deux avantages : i) le revêtement peut être architecturé selon un empilement de plusieurs couches, comprenant pour chacune un dopant différent, permettant ainsi de collecter des informations thermiques à différentes profondeurs et ii) la mesure n'est pas dépendante de l'adhérence entre la couche dopée et le matériau phosphorescent, contrairement aux revêtements de peinture thermosensible, par ailleurs communément utilisés. Après une excitation avec une fréquence UV courte, le dopant restitue l'énergie absorbée sous forme de photons. La

température affecte le signal de phosphorescence de deux manières : par le changement de l'intensité des pics de phosphorescence et par la diminution de la durée de vie du signal de phosphorescence.

- Rapports d'intensité des émissions

A la sortie du banc de mesure, un signal de phosphorescence est récupéré sous la forme d'un spectre représentant l'intensité des raies en fonction de la longueur d'onde (Figure I.22). Grâce alors aux rapports d'intensité de deux raies spectrales, la température peut être calculée selon l'équation 1-2. Une courbe reliant le rapport d'intensité à la température est ensuite tracée (Figure I.23). Néanmoins, le principal inconvénient de cette méthode est sa sensibilité à l'uniformité de la source UV.

$$\frac{I_1}{I_2} = \exp\left(\frac{\Delta E}{k_b \cdot T}\right) \quad 1-2$$

avec : ΔE : différence d'énergie

k_b : constante de Boltzmann = $1,38 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$

T : température

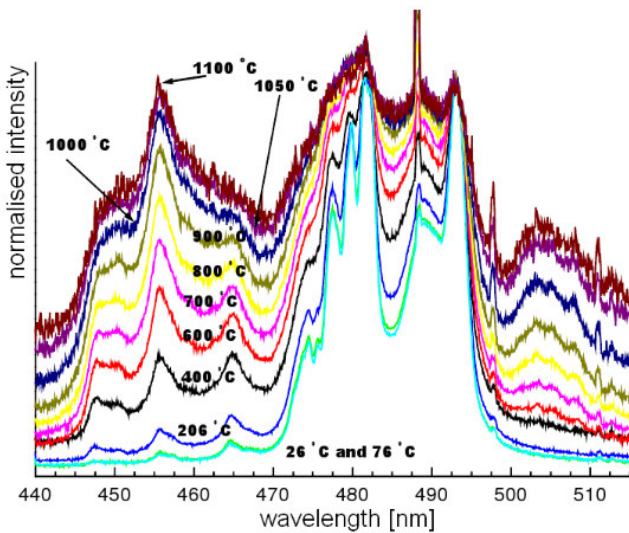


Figure I.22. Spectre représentant l'intensité des lignes d'émission en fonction de la longueur d'onde pour différentes températures [27]

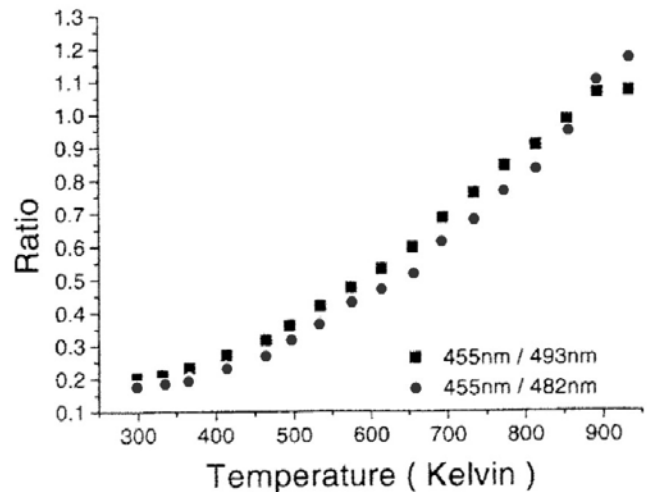


Figure I.23. Courbe représentant le rapport d'intensité de deux longueurs d'onde en fonction de la température [27]

- Durée de vie du signal de phosphorescence

Cette méthode consiste à utiliser la caractéristique temporelle du signal, i.e. la durée de vie du signal, permettant ainsi de s'affranchir de l'intensité émise par la source excitatrice. Toutefois, les mesures réalisées par cette technique sont limitées par la très courte durée du signal vers les hautes températures.

Après une excitation, les électrons retournent à l'état fondamental par des processus d'émissions radiatives et non radiatives. Dans le cas du processus radiatif, la relaxation de l'énergie est assurée par l'émission de photons, alors que dans le cas du processus non radiatif, la relaxation de l'énergie est réalisée par l'émission de phonons, c'est-à-dire par la vibration du réseau cristallin. Dans le cas le plus simple où une population d'électrons est à l'état excité et retourne à l'état fondamental, on a :

$$\frac{dN(t)}{dt} = -P(N)t \quad 1-3$$

où N est le nombre d'électrons correspondant à l'état excité, t est le temps et P est la probabilité que les électrons passent de l'état excité à l'état fondamental. Il est possible de déterminer la population d'électrons à l'état excité, en fonction du temps, par l'intégration de l'équation 1-3, donnant :

$$N(t) = N_0 \times \exp(-Pt) \quad 1-4$$

où N_0 est le nombre d'électrons à l'état excité à l'instant 0.

En supposant que la densité d'un électron excité est directement proportionnelle à l'intensité observée, l'équation 1-4 pourrait être convertie en termes d'intensité de phosphorescence, I, donnant :

$$I(t) = I_0 \times \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) \quad 1-5$$

où, $\tau = P^{-1}$ représente la durée de vie du signal de phosphorescence.

Cependant, la probabilité que les électrons excités passent à l'état fondamental est la somme des probabilités de transitions radiatives (P_R) et non radiatives (P_{NR}). Par conséquent, la durée de vie du signal de phosphorescence peut s'écrire selon l'équation 1-6 :

$$\tau = \frac{1}{P_R + P_{NR}} \quad 1-6$$

La probabilité de transitions non radiatives est dépendante de la température. Ainsi, lorsque la température augmente, le nombre de phonons disponibles pour dissiper l'énergie augmente, entraînant ainsi une hausse de la probabilité d'émission non radiative. Par conséquent, à de hautes températures, la durée de vie est plus courte.

La loi de dépendance en température des transitions non radiatives peut être obtenue par la théorie de l'émission multi-quantum [28, 29], donnée par l'équation 1-7 :

$$P_{NR}(T) = P_{NR}(T = 0) \left[1 - \exp\left(\frac{E_{Phonon}}{k_B \times T}\right) \right]^{-n} \quad 1-7$$

où n correspond au nombre de phonons émis avec une énergie de E_{Phonon} , k_B est la constante de Boltzmann, et T est la température.

Cette équation peut être utilisée pour prédire la durée de vie de phosphorescence avec la température. Cette relation montre qu'à basse température, la décroissance non radiative est presque constante, et qu'elle augmente rapidement à haute température. La transition entre ces deux régimes traduit le minimum de la gamme de températures mesurable par cette technique.

III.3. Facteurs influençant le phénomène de phosphorescence

III.3.1. L'élément dopant

Pour réaliser une mesure de température à l'interface substrat/revêtement, la barrière thermique étant en contact physique avec la TGO, il existe des restrictions sévères sur la sélection possible du matériau phosphorescent. En effet, si ce dernier n'est pas compatible thermodynamiquement, la couche d'oxyde réagit avec le matériau phosphorescent, pouvant créer la décomposition et la dégradation de la barrière.

En plus des restrictions thermodynamiques, pour obtenir une réponse optimisée du signal, le choix de la terre rare doit satisfaire les conditions suivantes :

- un pic d'émission intense et étroit dans le visible (Figure I.24). Selon le diagramme proposé par S. Allison et al [30], l'intensité de phosphorescence dépend fortement de l'ion lanthanide utilisé : l'euporium et le dysprosium sembleraient être les meilleurs candidats en

tant que dopants phosphorescents. Par ailleurs, le diagramme de Dieke (Figure I.25) permet au préalable des mesures de phosphorescence, d'estimer les transitions radiatives possibles de chaque dopant, et par conséquent les longueurs d'onde d'émissions possibles. Ces deux graphes peuvent donc aider à déterminer le dopant optimal pour la thermométrie par phosphorescence dans un premier temps.

- une solubilité dans le matériau hôte avec le degré d'oxydation désiré sans altérer les propriétés du matériau hôte
- une utilisation possible à hautes températures.

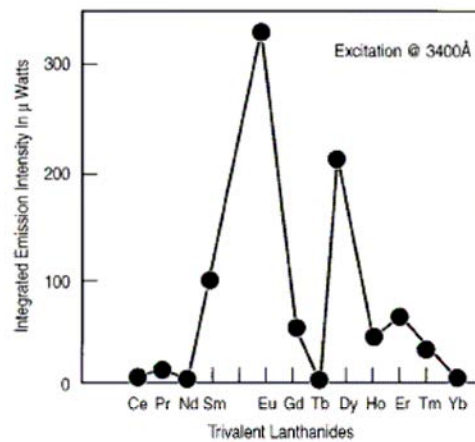


Figure I.24. Graphe représentant l'intensité des émissions de plusieurs terres rares [30]

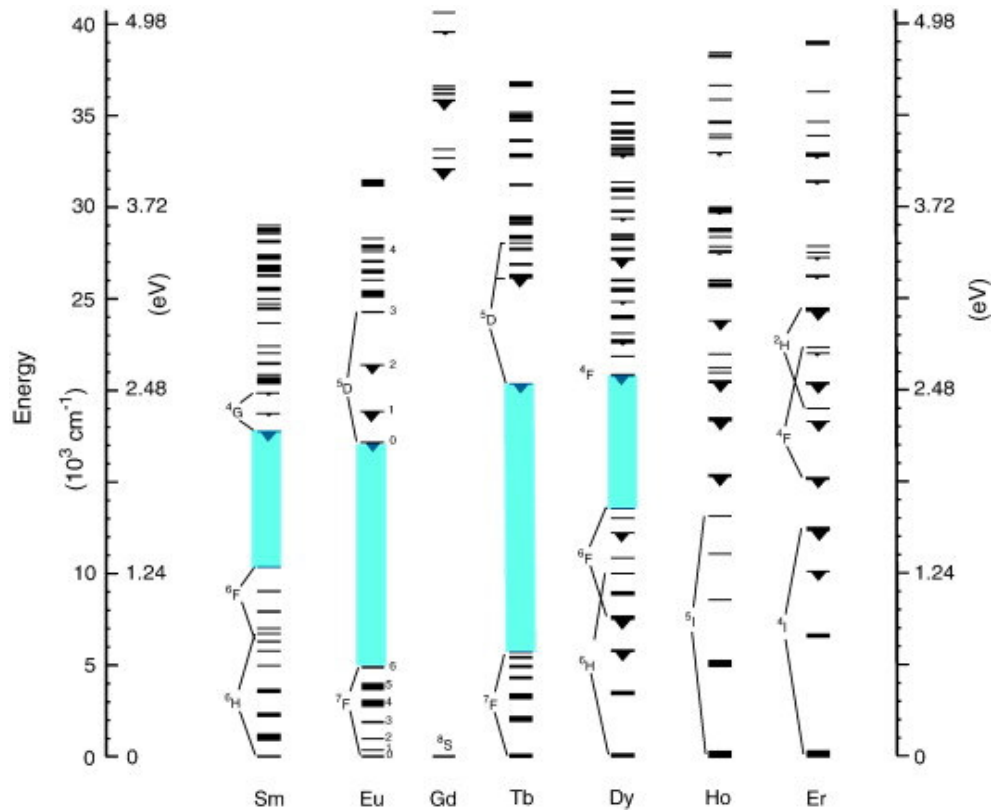


Figure I.25. Extrait du diagramme de Dieke présentant les transitions radiatives de plusieurs ions lanthanides [31]

III.3.2. Concentration du dopant

Nous pouvons supposer que pour augmenter l'intensité du signal de phosphorescence, il serait nécessaire d'augmenter la concentration en dopant. Cependant, dans la littérature [30, 32] il a été montré qu'une concentration critique existe, au-dessus de laquelle l'intensité de phosphorescence diminue radicalement. Ceci est expliqué par le fait, que lorsque la concentration en dopant augmente, il y a une plus grande interaction entre les ions dopants, augmentant la probabilité de transitions non radiatives entre eux. Par conséquent, l'intensité et la durée de vie de phosphorescence, ainsi que la réponse en température sont toutes affectées dans une certaine mesure par la concentration en dopant, qui peut être considérée comme un facteur important pour la conception d'un système de mesure de température.

III.3.3. Impuretés

La présence d'impuretés peut affecter le signal de phosphorescence en absorbant des longueurs d'onde d'excitation similaires à celles des dopants, diminuant ainsi l'énergie

disponible pour exciter les centres phosphorescents. Les impuretés peuvent aussi absorber la longueur d'onde émise, réduisant ainsi l'intensité de phosphorescence ou raccourcissant la durée de vie de la luminescence due à l'énergie de transfert provenant des dopants et allant vers les impuretés. D'où la nécessité de pouvoir élaborer des systèmes avec une grande pureté.

Références bibliographiques

- [1] P.-Y. Théry, Adhérence de barrières thermiques pour aube de turbine avec couche de liaison β -(Ni,Pt)Al ou β -NiAl(Zr). en Matériaux et Génie des Procédés, (2007), Université Joseph Fourier

- [2] F. Tang, L. Ajdelsztajn, G.E. Kimb, V. Provenzano, and J.M. Schoenung, Effects of variations in coating materials and process conditions on the thermal cycle properties of NiCrAlY/YSZ thermal barrier coatings, (2006), p. 94-106.

- [3] G. Moulin, J. Favergeon, and G. Béranger, Zirconie Céramique fonctionnelle, dans Technique de l'ingénieur, n°N3510, (2008)

- [4] M. Yashima, M. Kakihana, and M. Yoshimura, Metastable-stable phase diagrams in the zirconia-containing systems utilized in solid-oxide fuel cell application, Solid State Ionics. 86-88, (1996), p. 1131-1149.

- [5] H.G. Scott, Phase relationships in the zirconia-yttria system, Journal of Materials Science. 10, (1975), p. 1527-1535.

- [6] R.A. Miller, J.L. Smialek, and R.G. Garlick. Phase stability in plasma-sprayed partially stabilized zirconia-yttria. in Science and Technology of Zirconia. Cleveland, Ohio: Advances in ceramics, 3, (1981), p.241-253.

- [7] C. Viazzi, J.P. Bonino, F. Ansart, and A. Barnabe, Structural study of metastable tetragonal YSZ powders produced via a sol-gel route, Journal of alloys and compounds. 452, (2008), p. 377-383.

- [8] J. Fenech, C. Viazzi, J.-P. Bonino, F. Ansart, and A. Barnabé, Morphology and structure of YSZ powders: Comparison between xerogel and aerogel, *Ceramics International*. 35, (2009), p. 3427-3433.
- [9] F. Braillard, J. Menuey, E. Nogues, A. Tricoire, and M. Vardelle, U.S Patent (2007)
- [10] A. Proner, Revêtements par projection thermique, dans *Technique de l'ingénieur*, n°M1645, (1999)
- [11] J.R. Nicholls, and R.G. Wellman, Erosion and Foreign Object Damage of Thermal Barrier Coatings, *Materials Science and Forum*. 251-254 (1997) p.935-948.
- [12] D.E. Wolfe, J. Singh, R.A. Miller, J.I. Eldridge, and D.-M. Zhu, Tailored microstructure of EB-PVD 8YSZ thermal barrier coatings with low thermal conductivity and high thermal reflectivity for turbine applications, *Surface & Coatings Technology*. (2005), p. 132-149.
- [13] J.P. Feist, A.L. Heyes, and J.R. Nicholls, Phosphor thermometry in an electron beam physical vapour deposition produced thermal barrier coating doped with dysprosium, *Journal of Aerospace Engineering*. 215, (2001), p. 333-341.
- [14] J.R. Nicholls, M.J. Deakin, and D.S. Rickerby, A comparison between the erosion behaviour of thermal spray and electron beam physical vapour deposition thermal barrier coatings, *Wear*. (1999), p. 352-361.
- [15] J.R. Nicholls, K.J. Lawson, A. Johnstone, and D.S. Rickerby, Methods to reduce the thermal conductivity of EB-PVD TBCs, *Surface and Coatings Technology*. 151-152, (2002), p. 383-391.
- [16] A.G. Evans, D.R. Mumm, J.W. Hutchinson, G.H. Meier, and F.S. Pettit, Mechanisms controlling the durability of thermal barrier coatings, *Progress in Materials Science*. (2000), p. 505-553.
- [17] A. Vande-Put, D. Oquab, and D. Monceau, Characterization of TBC systems with NiPtAl or NiCoCrAlYTa bond coatings after thermal cycling at 1100°C: a comparative study of failure mechanisms, *Materials Science Forum*. (2008), p. 213-221.

- [18] P.Y. Théry, M. Poulain, M. Dupeux, and M. Braccini, Spallation of two thermal barrier coating systems: experimental study of adhesion and energetic approach to lifetime during cyclic oxidation, *Journal of Materials Science*. 44, (2009), p. 1726-1733.
- [19] A. Bickard, Endommagement sous sollicitations thermiques et mécaniques d'une barrière thermique et d'un aluminure de nickel déposés sur un superalliage monocristallin. en *Science et Génie des Matériaux* (1998), Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.
- [20] A. Stawbridge and H. E. Evans, Mechanical failure of thin brittle coatings, *Engineering Failure Analysis*. 2, (1995), p. 85-103.
- [21] R.G. Wellman, and J.R. Nicholls, Erosion, corrosion and erosion-corrosion of EB PVD thermal barrier coatings, *Tribology International*. 41, (2008), p. 657-662.
- [22] C. Mercer, S. Faulhaber, A.G. Evans, and R. Darolia, A delamination mechanism for thermal barrier coatings subject to calcium-magnesium-alumino-silicate (CMAS) infiltration, *Acta Materialia*. 53, (2005), p. 1029-1039.
- [23] M. Shane, and M.L. McCartney, Sol-gel Synthesis of zirconia barrier coating, *Journal of Materials Science*. 25, (1990), p. 1537-1544.
- [24] L.D. Landau, and B.G. Levich, Dragging of a liquid by a moving plate, *Acta Physicochimica USSR*. 17, (1942), p. 42-44.
- [25] C. Viazzi, Elaboration par le procédé sol-gel de revêtements de zircone yttrée sur substrats métalliques pour l'application barrière thermique. en *Science et Génie des Matériaux* (2007), Université de Toulouse.
- [26] J. Fenech, Nouvelles compositions de revêtements de zircone substituée (Y, La, Sm, Er) élaborés par la voie sol-gel : Applications aux barrières multicouches, en *Science et Génie des Matériaux*. (2010), Université de Toulouse.
- [27] J.P. Feist, A.L. Heyes, and J.R. Nicholls, Phosphor thermometry in an electron beam physical vapour deposition produced thermal barrier coating doped with dysprosium, *Journal of Aerospace Engineering*. 215, (2001), p. 333-341.

- [28] M.J. Weber, Radiative and Multiphonon Relaxation of Rare Earth Ions in Y_2O_3 , The Physical Review. 171, (1968), p. 283-291.
- [29] T. Miyakawa D. L. Dexter, Phonon Sidebands, Multiphonon Relaxation of Excited States and Phonon-Assisted Energy Transfer between Ions in Solids, Physical Review B. 1, (1970), p. 2961-2969.
- [30] S.W. Allison and G.T. Gillies, Remote thermometry with thermographic phosphors : Instrumentation and applications, Review Science Instrument. 68, (1997), p. 2615-2650.
- [31] D. R. Clarke, and M. M. Gentleman, Luminescence sensing of temperatures in thermal barrier coatings, Surface and Coatings Technology. 202, (2007), p. 681-687.
- [32] L.A. Diaz-Torres, E.D.I. Rosa, P. Salas, V.H. Romero, and C. Angeles-Chavez, Efficient photoluminescence of Dy^{3+} at low concentrations in nanocrystalline ZrO_2 , Journal of Solid State Chemistry. 181, (2008), p. 75-80.

Chapitre 2.

Méthodes d'analyse des caractéristiques physico-chimiques et des propriétés des barrières thermiques

Chapitre 2. Méthodes d'analyse des caractéristiques physico-chimiques et des propriétés des barrières thermiques

I. <u>Caractérisations microstructurales du matériau</u>	-42-
I.1. Mesures rhéologiques	-42-
I.2. Observations microscopiques	-42-
I.3. Caractérisation de l'état de surface	-43-
I.4. Analyse structurale	-44-
I.5. Etude dilatométrique	-48-
II. <u>Les essais d'oxydation</u>	-49-
II.1. Description du pilote d'oxydation	-49-
II.2. Analyse de l'endommagement	-52-
III. <u>Thermométrie par phosphorescence</u>	-53-
<u>Références bibliographiques</u>	-55-

Le chapitre présente en trois parties les méthodes expérimentales utilisées lors de ces travaux de thèse. Les techniques de caractérisation du matériaux sont tout d'abord détaillées. Le banc d'oxydation, ainsi que les méthodes utilisées pour caractériser l'endommagement en oxydation cyclique des barrières thermiques sont ensuite décrits. Enfin, le dernier paragraphe présente la technique de phosphorescence, qui permet de réaliser des mesures de température sur des revêtements fonctionnalisés.

I. Caractérisations microstructurales du matériau

I.1. Mesures rhéologiques

La viscosité des sols a été mesurée à l'aide du viscosimètre à cisaillement Rhéomat RM100. Sur cet appareil, plusieurs vitesses de cisaillement comprises entre 322s^{-1} et 1933s^{-1} sont disponibles. Par ailleurs, le viscosimètre est équipé d'une sonde en température permettant de faire des suivis rhéologiques en température.

Le sol est placé entre deux cylindres coaxiaux. Un cisaillement intervient entre une surface solide fixe (paroi extérieure) et une autre en rotation, le rotor (paroi intérieure du système). On impose un couple moteur qui entraîne le rotor, et un cisaillement va alors intervenir entre les surfaces des deux cylindres. La valeur de ce cisaillement, calculée par l'appareil, permet de déduire la viscosité du sol. Les viscosités sont mesurées en mPa.s. Il donne directement accès à la viscosité apparente des sols pour les différentes vitesses de cisaillement. Dans le cadre de ces travaux, la viscosité apparente a été mesurée pour des sols chargés. Les mesures ont permis de comparer les viscosités entre les différents sols chargés. Les valeurs ont été relevées à de grandes vitesses de cisaillement (de l'ordre de 1611 s^{-1}) et à une température de 20°C .

I.2. Observations microscopiques

I.2.1. Préparation des échantillons

Pour la caractérisation des barrières thermiques préparées par voie sol-gel après élaboration, ou encore après les tests d'oxydation cyclique, il est important de pouvoir analyser l'échantillon en coupe. Pour ne pas endommager celui-ci, il est nécessaire d'utiliser une résine époxyde, ayant un grand temps de réticulation de 24h (résine EPOFIX-STRUERS). Les échantillons sont ensuite polis avec différents grades de disques de polissage.

1.2.2. Microscopie électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage PHILIPS XL30 est utilisé soit en mode électrons secondaires (SE : Secondary Electrons) ce qui permet d'obtenir un contraste topographique de la zone observée, soit en mode électrons rétrodiffusés (BSE : Back Scattering Electrons) où le capteur est sensible au numéro atomique moyen de la cible, procurant un très fort contraste entre les éléments en présence. Un spectromètre à dispersion d'énergie de type EDAX permet d'obtenir le spectre d'émission X ou EDS (Energy Dispersion Spectroscopy). L'analyse du spectre renseigne sur la composition chimique locale. Il est aussi possible de réaliser des images en cartographie X.

Un microscope à effet de champ (MEB-FEG) de type FEI Nova Nanosem 450 a également été utilisé pour observer les échantillons à une échelle plus réduite.

1.2.3. Microscopie optique numérique

Les images microscopiques optiques ont été obtenues à l'aide d'un microscope numérique KEYENCE VHX-1100. Ce type de microscope offre une profondeur de champ au moins 20 fois supérieure à celle des microscopes optiques conventionnels. Ainsi, le VHX-1000 peut observer précisément une cible (même avec une grande différence de hauteur) qui ne pourrait pas être mise au point avec les microscopes classiques.

De plus, le microscope est équipé d'une fonction vidéo permettant d'enregistrer et de visualiser les changements dans le temps ou les mouvements les plus lents de l'échantillon. Les données peuvent être enregistrées pendant une heure, à une vitesse maximale de 28 images/seconde. Durant ces travaux de thèse, la fonction vidéo est utilisée pour observer en temps réel le séchage des revêtements.

1.3. Caractérisation de l'état de surface

L'analyse de l'état de surface des barrières thermiques est faite par microtopographie de surface sans contact. Le principe de mesure et les paramètres statistiques usuels d'analyse sont détaillés dans la suite. L'apport de cette technique est double : déterminer la rugosité moyenne de la surface étudiée, et décrire, avec précision, les points spécifiques observés (défauts de surface, surépaisseur, arrachements de matière,...).

Le principe de fonctionnement de l'appareil (Altisurf 500) est le suivant : un faisceau lumineux issu d'une lampe halogène (lumière blanche, polychromatique) passe par une fibre optique jusqu'à une sonde passive. Cette sonde passive possède une lentille à forte aberration chromatique. Le rôle de cette lentille est de décomposer le faisceau lumineux en

ondes monochromatiques sur une certaine distance que l'on appelle gamme de mesure, ici 300 microns. En fonction du relief de la surface analysée, certaines longueurs d'ondes vont être réfléchies et ces dernières vont être interprétées en termes d'altitude.

Le logiciel Altimap est utilisé pour le traitement des données, comme la visualisation de la surface en 3D, ou encore l'extraction de profil, qui permet de caractériser la profondeur et la largeur des fissures.

I.4. Analyses structurales

I.4.1. Diffraction des rayons X

I.4.1.1. Identification des phases cristallines

Un diffractomètre Bruker D4 ENDEAVOR équipé d'un détecteur linéaire BRUKER lynxEye à technologie Microstrip est utilisé pour acquérir les diffractogrammes. Les analyses ont été effectuées en configuration Θ - 2Θ dans le domaine angulaire de 10° à 100° , avec un pas de mesure de $0,015^\circ$ et un temps de comptage de 0,13s par pas. Une anticathode de cuivre ($\lambda_{K\alpha}=1.5418 \text{ \AA}$) a été utilisée comme source de rayonnement. La raie $K\beta$ et la fluorescence sont absorbées sélectivement par un filtre de Ni situé à l'extérieur du détecteur. L'identification des phases cristallisées a été effectuée à l'aide du logiciel EVA.

I.4.1.2. Affinement structural par la méthode Rietveld

La détermination des paramètres de maille a été réalisée grâce à un affinement structural par la méthode Rietveld [1]. Elle peut être rapidement décrite comme la minimisation par les moindres carrés de la différence entre l'intensité calculée ($Y_{i(\text{Calc})}$) et l'intensité mesurée ($Y_{i(\text{Mes})}$) comme le montre l'équation suivante :

$$\Delta = \sum_i (Y_{i(\text{Obs})} - Y_{i(\text{Calc})})^2 \quad 2-1$$

Cette méthode permet d'affiner le modèle structural par rapport aux données expérimentales grâce aux logiciels FullProf et WinPlotr, mis au point par Rodriguez [2] et Roisnel [3], comme le montre la Figure II.1 (exemple du diffractogramme de YSZ dopé à l'erbium). Lors de l'affinement, plusieurs paramètres peuvent être ajustés, tels que :

- les paramètres liés à l'instrument de mesure : le décalage de l'origine, le facteur d'échelle, le bruit de fond, ...

- les paramètres liés à la structure cristalline : la position atomique, le facteur d'agitation thermique, le taux d'occupation, les paramètres de maille,...
- les paramètres liés au profil des pics : le choix de la fonction, la forme, la largeur à mi-hauteur, ...

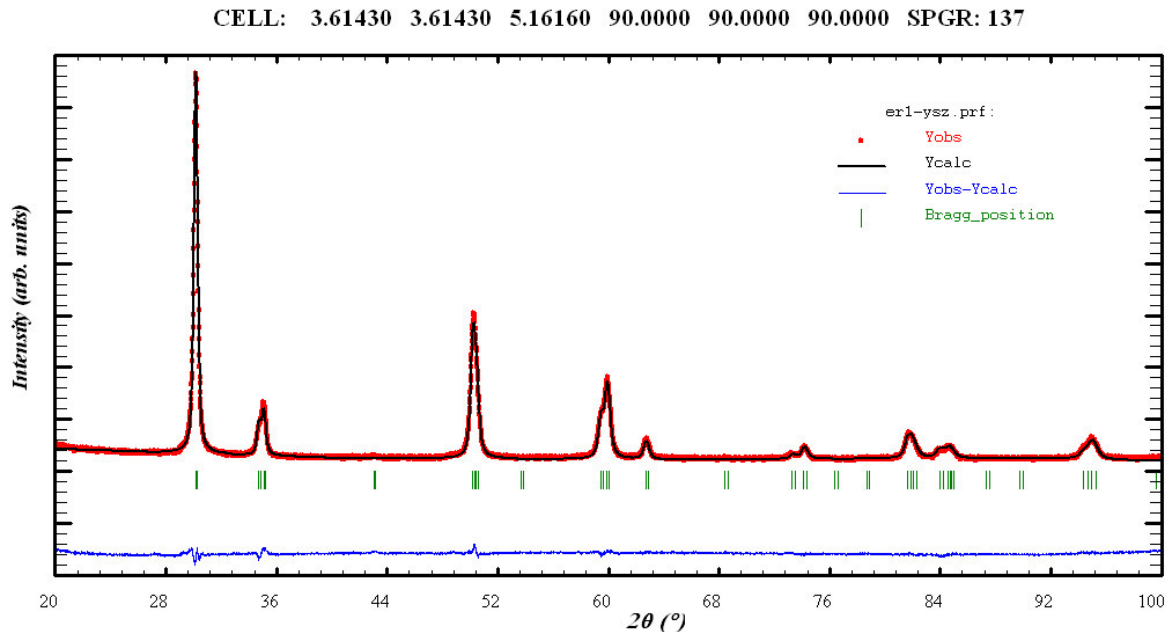


Figure II.1. Représentation d'un diffractogramme expérimental (I_{obs}), du modèle structural utilisé (I_{calc}), de la différence ($I_{obs} - I_{calc}$) ainsi que les positions de Bragg correspondantes. Le diffractogramme expérimental correspond à une poudre de YSZ dopé avec 1%mass d'erbium.

1.4.2. Rayonnement X Synchrotron

Les campagnes d'essais ont été menées au synchrotron situé à Grenoble, l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility), sur la ligne ID15b nommée High Energy Scattering Beamline. Les mesures réalisées consistent à suivre l'évolution de la déformation élastique du revêtement durant le traitement thermique de frittage. L'énergie intense utilisée sur cette ligne de l'ordre de 90 keV, permet d'étudier en transmission des matériaux très absorbants et de réaliser des mesures extrêmement rapides. Ce système est tout à fait approprié pour des expériences in-situ. Le détecteur utilisé est un détecteur spatial PIXIUM 4700 rectangulaire à 2 dimensions, permettant d'enregistrer les anneaux de diffraction d'ordre 2. La taille du panneau est de 1920 x 2640 pixels, avec une résolution, i.e. une taille de 154 μm x 154 μm . Par conséquent, le panneau couvre une surface effective de 296 x 406 mm.

La Figure II.2 montre la photographie du dispositif expérimental. Pour réaliser les essais durant le traitement thermique de frittage, un four résistif de marque KANTHAL de géométrie sandwich est utilisé. Le four est monté sur un bras motorisé, qui permet de le déplacer verticalement lors des cycles d'oxydation. La taille de la fente pour insérer l'échantillon est de 50 x 12mm. Les échantillons étudiés sont donc tous découpés en fonction de ce critère spatial (taille 20 x 10mm). L'ouverture de sortie du faisceau diffracté est de 20mm, permettant de réaliser des spectres allant en 2θ jusqu'à 20° . La température du four est mesurée par un thermocouple S, situé à 2mm de la surface de l'échantillon. Enfin, un atténuateur situé en face du faisceau incident des RX, permet de stopper les rayons X incidents non diffractés.

Les conditions expérimentales des mesures sont :

- énergie du faisceau : 87,1 keV
- distance entre le détecteur et l'échantillon : 746,35 mm
- temps d'acquisition des mesures : 40s
- traitement thermique : vitesses de montée et de descente en température de 100°C/h et un palier à 1100°C pendant 2h
- mesure toutes les 30min, i.e. tous les 50°C
- dimension du faisceau : $300 \times 100 \mu\text{m}$

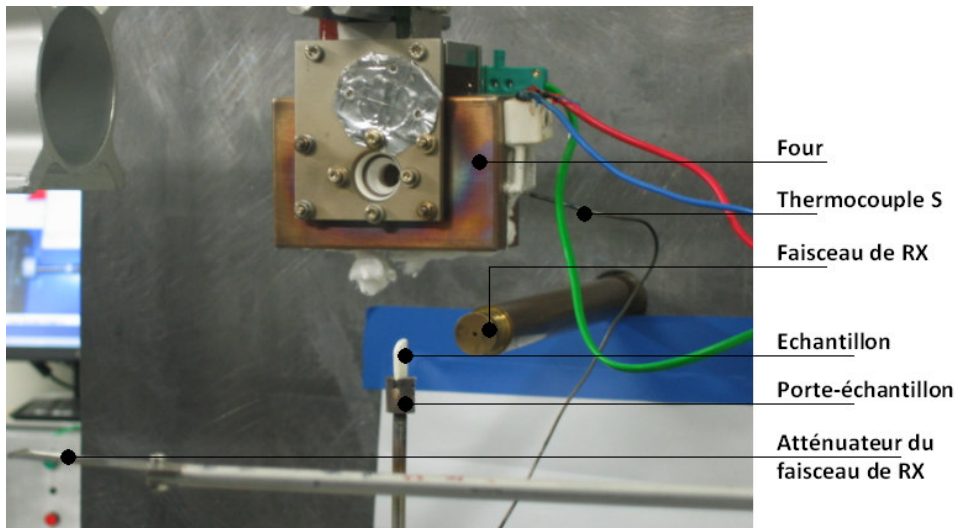


Figure II.2. Dispositif expérimental utilisé pour réaliser les essais par rayonnement synchrotron durant le traitement thermique.

La mesure est faite en transmission. Néanmoins, pour limiter au maximum les tâches très intenses de diffractions du substrat en superalliage monocristallin, l'échantillon est positionné parallèlement au faisceau (voir schéma Figure II.3). De plus, pour trouver la

meilleure position de l'échantillon, un balayage sur l'axe des y est réalisé. Par conséquent, seules les raies de la zircone yttrée diffractent.

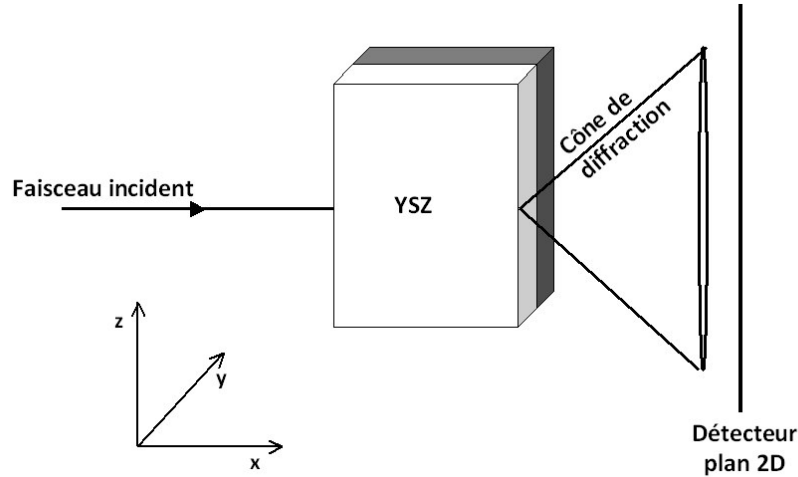


Figure II.3. Position de l'échantillon lors de la diffraction par rayonnement synchrotron

A partir du dispositif expérimental décrit ci-dessus, on obtient par transmission sur le détecteur 2D, des anneaux complets de diffraction de Debye-Scherrer de la zircone yttrée. Ces données 2D sont intégrées (intégration circonférentielle) pour obtenir ainsi des diffractogrammes « plus classiques » de type : $I=f(Q)$, où I est l'intensité de diffraction en coups et Q est le vecteur de diffraction, qui est égal à $\frac{2\pi}{d}$; d étant la distance inter-réticulaire (Figure II.4).

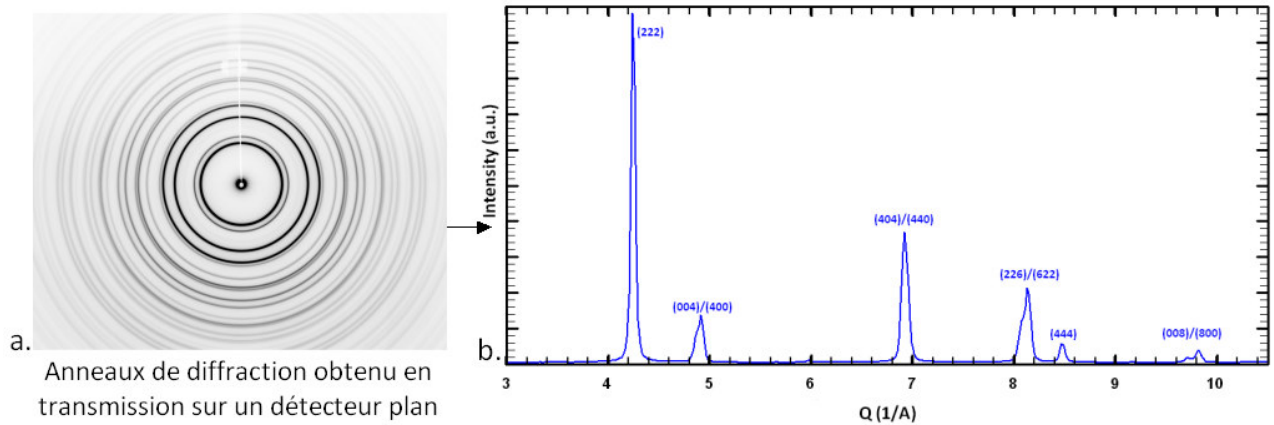


Figure II.4. Représentation a. des anneaux de diffraction du revêtement YSZ, avant le traitement thermique et b. du diffractogramme extrait de l'intégration circconférentielle des anneaux.

Les diffractogrammes acquis en temps réel durant le traitement thermique de frittage permettront de suivre l'évolution de la déformation élastique dans le revêtement de zirconium yttrée au cours du temps (voir chapitre 3-§V.5).

I.5. Etude dilatométrique

I.5.1. Préparation des pastilles de YSZ

La poudre YSZ (60%massique) est mélangée avec du sol de YSZ (40%massique) qui joue le rôle de liant afin d'obtenir une meilleure cohérence entre les particules lors du pressage de la poudre. Après l'obtention d'une pâte homogène et collante, celle-ci est chauffée à l'étuve à 70°C. Enfin, la poudre est compactée sous une pression de 20 bars.

I.5.2. Dilatométrie

L'étude dilatométrique des pastilles constituées de poudres de zirconium yttrée a été effectuée avec un dilatomètre électronique SETARM SETSYS. Ce dilatomètre permet l'enregistrement en continu, en fonction de la température (maximum 1200°C), de la variation relative de longueur des échantillons analysés : DL/LO, avec dans la gamme utilisée, une incertitude relative de 1%.

La pastille compactée est placée sur un porte-échantillon en alumine, sur lequel vient s'appuyer un palpeur qui est l'élément de mesure de l'appareil. Le palpeur capte les

déplacements lors du cycle thermique, et restitue la mesure des variations de longueur L de l'échantillon.

II. Les essais d'oxydation

II.1. Description du pilote d'oxydation

II.1.1. Description générale

Les cycles d'oxydation imposés aux barrières thermiques ont souvent des caractéristiques très similaires dans la plupart des laboratoires de recherche travaillant sur le sujet et un cycle de référence "standard" est utilisé [4-8]. Il consiste en un chauffage en 5 minutes jusqu'au palier, un maintien de 60 minutes au palier dont la température est 1100, 1120 ou 1150°C et enfin, un refroidissement de 10 minutes jusqu'à la température ambiante. Ce type de cycle est considéré comme représentatif des cycles de température vus par les pièces en service sur les turbines à gaz aéronautiques. Afin de respecter la rampe de refroidissement imposée par le cycle, les échantillons sont refroidis par un jet d'air. Le cycle est répété plusieurs dizaines, centaines ou milliers de fois jusqu'à atteindre un niveau d'endommagement des échantillons, défini par la fraction surfacique écaillée, par exemple. Des analyses non destructives peuvent être réalisées en cours de cycles (cycles interrompus) afin de caractériser au mieux l'évolution de l'endommagement des échantillons.

Le banc d'oxydation utilisé pour la caractérisation des échantillons à l'ICA d'Albi est un pilote unique, développé par Julien Sniezewski lors de ces travaux de thèse [9], permettant l'étude des dégradations relatives à l'oxydation à haute température. L'acronyme utilisé pour le désigner est EVE pour Etude Vidéométrique de l'Ecaillage. Géré automatiquement par des moyens informatiques et équipé d'un four pouvant atteindre 1300°C, il permet de réaliser de longues séries de cycles de manière parfaitement reproductible.

Ce pilote possède des moyens spécifiques, qui permettent de réaliser des essais d'oxydation qui peuvent être assimilés d'un point de vue thermique aux conditions réelles de fonctionnement d'une barrière thermique. En effet, il est possible grâce à un échangeur de chaleur situé sous le porte-échantillon, d'appliquer un gradient thermique dans l'épaisseur de la barrière thermique. Ce gradient thermique est censé représenter le système de refroidissement dans les aubes de turbines, qui permet de diminuer la température d'utilisation des superalliages. De plus, l'originalité de ce pilote réside dans l'emploi de caméra permettant de suivre l'endommagement subi par les échantillons durant l'étape de refroidissement après chaque cycle, selon une approche in-situ porteuse d'informations particulièrement intéressantes.

La photographie présentée sur la Figure II.5 détaille le moyen d'essai. Les différents éléments qui le composent sont présentés. Le four navette (1) est mobile et se déplace, en condition d'oxydation, sur le porte-échantillons (2). Lorsque le maintien en température est terminé, le four revient à sa position initiale laissant le porte-échantillons refroidir afin de générer un cycle complet d'oxydation. La caméra et le système d'éclairage (3) se mettent alors en route pour enregistrer en temps réel durant le refroidissement, l'évolution de la surface de l'échantillon. Parallèlement, la mesure de la température des échantillons, paramètre particulièrement important pour l'interprétation des résultats, est assurée sans contact par un pyromètre infrarouge (4). Une interface de commande (5) permet de piloter le four, et de programmer les cycles d'oxydation de façon automatique. Enfin, un échangeur thermique (6) permet de refroidir le porte-échantillon, afin d'appliquer un gradient thermique dans l'épaisseur du revêtement.

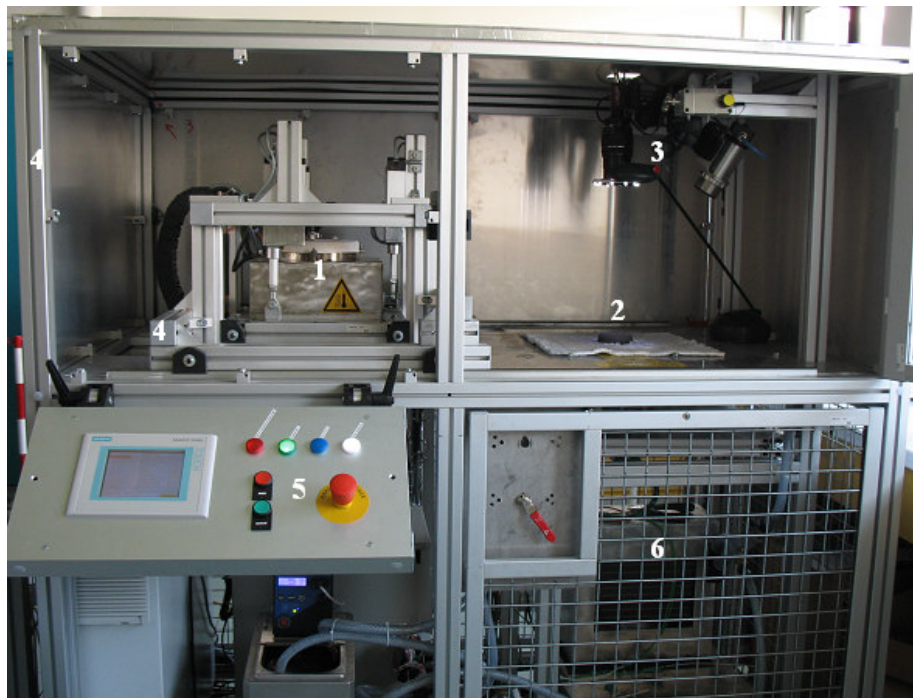


Figure II.5. Banc d'oxydation cyclique instrumenté EVE (Etude Vidéométrique de l'Ecaillage)

1. Élément chauffant
2. Porte échantillon
3. Caméra CCD
4. Ossature
5. Interface de commande
6. Echangeur thermique

A la suite des essais, les séquences enregistrées par la caméra, sont analysées à l'aide du logiciel Aphélon, permettant l'analyse et le traitement d'images et d'obtenir des informations quantitatives, telles que par exemple les taux de fissuration ou d'écaillage du revêtement.

II.1.2. Performance du banc

- Performances Thermiques :

Le principe utilisé pour établir un gradient thermique au sein du matériau consiste à absorber le flux de chaleur qui provient de la surface inférieure de l'échantillon, alors que sa surface supérieure est exposée au rayonnement de la résistance chauffante du four situé 10 cm au-dessus de l'échantillon. Pour garantir cette condition thermique, un porte-échantillon spécifique, composé d'un cylindre métallique refroidi par un échangeur de chaleur à base d'eau, a été conçu. La Figure II.6 montre différents exemples qu'il est possible d'obtenir sur des échantillons de type barrière thermique. Ainsi il est possible, soit de fixer le gradient thermique et d'ajuster les températures de surface et de l'interface, soit de diminuer le gradient thermique en choisissant l'une des températures extrêmes. Des expériences isothermes peuvent être réalisées si le porte-échantillon est isolé de l'échangeur de chaleur.

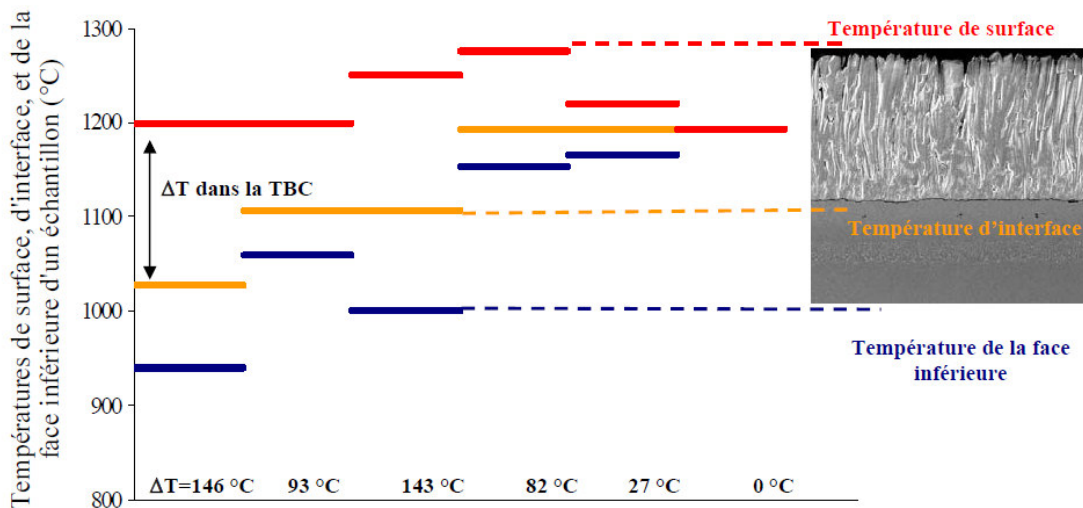


Figure II.6. Performance thermique du banc d'oxydation [9]

- Performances optiques et résolution massique :

Une caméra CCD à haute résolution est utilisée pour surveiller les événements d'écaillage. La résolution des images obtenues est de 1600 x 1200 pixels et la caméra peut enregistrer jusqu'à 7,5 images par seconde en pleine résolution. Il est également possible d'augmenter le nombre d'images par seconde si la résolution est réduite. La longueur focale de la caméra peut être modifiée de 28 à 200 mm, ce qui garantit la possibilité de visualiser soit toute la surface d'un échantillon de taille 20mm x 20mm, soit d'observer des zones beaucoup plus petites pour analyser des détails plus fins. Les images prises par la caméra sont enregistrées directement sur un ordinateur et peuvent être directement traitées en utilisant un logiciel d'analyse d'images. La résolution en masse de la mesure peut être calculée à partir des spécifications et des caractéristiques optiques de la caméra. Considérant que la plus petite écaille détectable correspond exactement à la taille d'un pixel élémentaire du détecteur de la caméra, Δm la variation de masse peut être écrite comme :

$$\Delta m = \left(\frac{d_{éch}}{d_{focal}} \right)^2 \times \delta_x \times \delta_y \times \xi_o \times \rho_o \quad 2-2$$

où $d_{éch} = 400\text{mm}$ est la distance entre la caméra et l'échantillon,

$d_{focal} = 45\text{mm}$ est la distance focale de la caméra,

δ_x ($4,4\mu\text{m}$) et δ_y ($4,4\mu\text{m}$) sont les tailles d'un pixel de la caméra, utilisée pour les expériences,

ξ_o et ρ_o sont respectivement l'épaisseur et la masse volumique du revêtement.

Dans le cas des barrières thermiques issues de la voie sol-gel, avec une masse volumique approximative de 4 g/cm^3 (i.e. 30% de porosité) et pour une épaisseur de $100\mu\text{m}$ environ, la masse minimale détectable pour un échantillon est de l'ordre de 2,4 mg. Dans la pratique, la zone la plus petite qui peut être analysée raisonnablement est d'environ 10 pixels, ce qui augmente d'un ordre de grandeur, la masse minimale détectable de particules écaillées.

II.2. Analyse de l'endommagement

On désigne par traitement d'images numériques l'ensemble des techniques permettant de modifier une image numérique, dans le but d'en améliorer la qualité visuelle ou d'en extraire des informations. C'est principalement ce deuxième type d'opération qui a été effectué sur les échantillons.

D'une manière générale, la première opération est de déterminer la chaîne de traitement qui permettra d'obtenir les paramètres voulus. Cette chaîne de traitement définit

une suite d'opérations élémentaires basées sur des concepts mathématiques. Chaque cas d'analyse est unique et il n'y a pas de méthode universelle, il faut donc écrire un nouvel algorithme pour chaque nouvelle analyse. La Figure II.7 montre un exemple classique de chaîne de traitement.

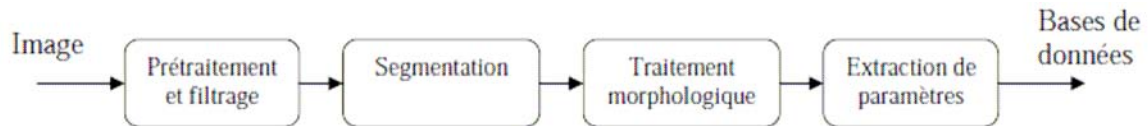


Figure II.7. Algorithme utilisé pour l'analyse d'images

L'algorithme se compose de quatre opérations principales. La première est un prétraitement/filtrage qui a pour but de mettre en forme l'image et d'améliorer sa qualité. Cela est nécessaire au bon fonctionnement de l'algorithme et conditionne la qualité des résultats. L'opération suivante est la segmentation. Elle consiste à extraire les objets d'intérêt en les séparant du fond de l'image. A partir de ce moment, l'image est binarisée, et donc composée seulement de noir et blanc, alors que les images de départ peuvent être en niveaux de gris ou polychromes. Le traitement morphologique consiste à filtrer les objets afin de permettre leur analyse. Enfin, la dernière étape consiste à analyser les objets extraits, afin de les décrire par des paramètres quantitatifs ou faire de la reconnaissance de forme. Les informations obtenues alimentent ensuite une base de données. L'ensemble de ce traitement est réalisé de manière automatique.

III. Thermométrie par phosphorescence

Toutes les mesures de phosphorescence ont été réalisées à Southside Thermal Science à l'Imperial College de Londres. Les spectres de phosphorescence ont été obtenus grâce au montage ci-dessous (Figure II.8). Les signaux de phosphorescence des poudres et des dépôts ont été mesurés à température ambiante et à haute température. Dans les deux cas, la même source d'excitation a été utilisée : un laser Nd :YAG (Brilliant B, Quantel). Le laser, dont la fréquence est quadruplée pour fonctionner à 266nm lorsque le dopant étudié est le samarium et doublée pour fonctionner à 532nm lorsque le dopant étudié est l'erbium, est dirigé sur l'échantillon grâce à un miroir. Pour les mesures à température ambiante, le spectre d'émission de phosphorescence est enregistré grâce à un spectromètre (Horiba JobinYvon, MicroHR), en utilisant un objectif à focale variable. Le spectromètre transmet la

lumière à un détecteur CCD (Horiba Synature), qui digitalise le signal et l'envoie à un ordinateur, où les données sont collectées, comme l'illustre la Figure II.8. Le détecteur CCD balaie la gamme spectrale de 200 à 1100nm. Cependant, seul 143nm peuvent être enregistrés lorsque l'on est en configuration d'utilisation.

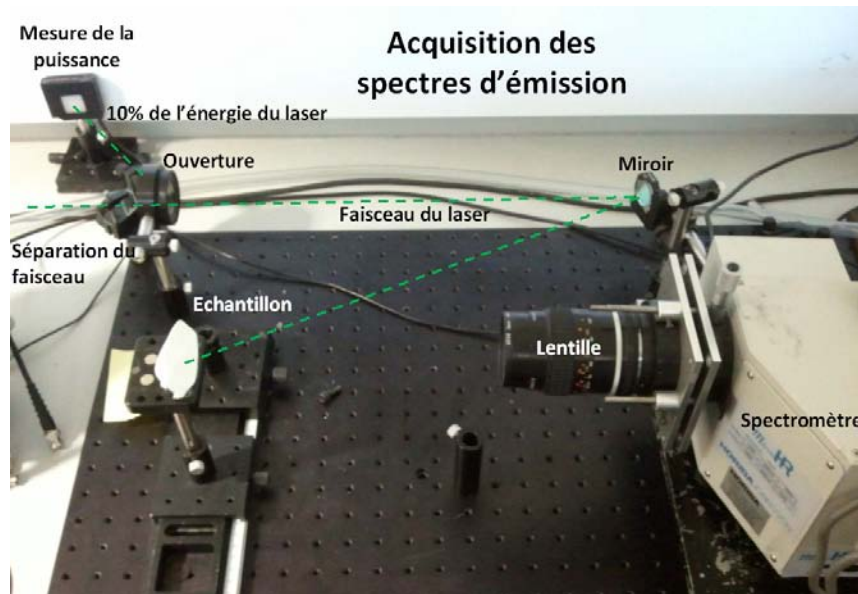


Figure II.8. Montage expérimental pour réaliser les spectres de phosphorescence à température ambiante.

Pour les mesures de phosphorescence à des températures élevées, on enregistre la durée de vie du signal. L'échantillon est positionné dans le four, comme le montre la Figure II.9. Le laser est dirigé dans le four à travers une fenêtre, en utilisant un simple miroir. Une fibre optique est utilisée pour collecter l'émission du signal de phosphorescence, à travers cette même fenêtre du four. La lumière est ensuite transmise à un tube photomultiplicateur (PMT) via un filtre passe-bande, centrée sur 620nm (Comar 620IL25). Le signal est alors amplifié avant d'être digitalisé et moyenné avec un oscilloscope (Tektronix DPO 3034). Pour chaque mesure, un ajustement de la courbe de la décroissance de la durée de vie est réalisé en utilisant la méthode Levenburg-Marquart. La valeur de la décroissance de la durée de vie choisie est la moyenne des temps de décroissance déterminés à partir de 30 enregistrements.

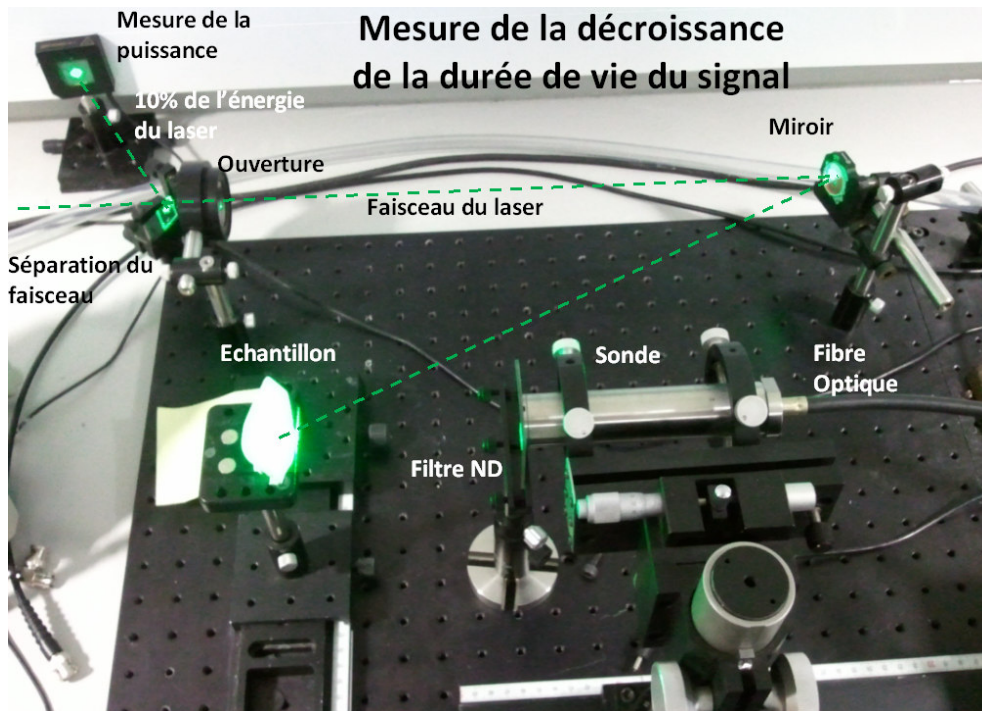


Figure II.9. Montage expérimental pour réaliser les spectres de phosphorescence à haute température.

Références bibliographiques

- [1] H.M. Rietveld, A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *Journal of Applied Crystallography*. 2, (1969), p. 65-71.
- [2] Rodriguez-Carjaval, FullProf : A program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis, *Journal of Physics B*. 192, (1993), p. 55-69.
- [3] T. Roisnel, and Rodriguez-Carjaval. WinPlotr : a Windows tool for powder diffraction patterns analysis, in *J. Proceeding of Seventh European Powder Diffraction Conference (EPDIC7)*. Materials Science Forum, (2000) p118-123.
- [4] S. Sridharan, L. Xie, E.H. Jordan, and M. Gell, Stress variation with thermal cycling in the thermally grown oxide of an EB-PVD thermal barrier coating, *Surface and Coatings Technology*. 179, (2003), p. 286-296.
- [5] D. Monceau, D. Oquab, C. Estournes, M. Boidot, S. Selezneff, and N. Ratel-Ramond, Thermal Barrier Systems and Multi-Layered Coatings Fabricated by Spark Plasma

Sintering for the Protection of Ni-Base Superalloys, Materials Science Forum. 654-656, (2012), p. 1826-1831.

- [6] H. Guo, S. Gong, K.A. Khor, and H. Xua, Effect of thermal exposure on the microstructure and properties of EB-PVD gradient thermal barrier coatings, Surface and Coatings Technology. (2003), p. 23-29.
- [7] V.K. Tolpygo, and D.R. Clarke, Surface rumpling of a (Ni,Pt)Al bond coat induced by cyclic oxidation, Acta Materialia. 48, (2000), p. 3283-3293.
- [8] D.R. Mumm, A.G. Evans, and I.T. Spitsberg, Characterization of a cyclic displacement instability for a Thermally Grown Oxide in a Thermal Barrier System, Acta Materialia. 49, (2001), p. 2329-2340.
- [9] J. Sniezewski, Etude in-situ sous gradient thermique de l'écaillage d'alliage aluminiformes et de barrières thermiques aéronautiques, en Génie Mécanique, Mécanique des Matériaux (2009) : Institut National Polytechnique de Toulouse.

Chapitre 3 :

**Optimisation de l'élaboration des barrières thermiques obtenues
par voie sol-gel en vue de l'amélioration
de leur tenue en oxydation cyclique.**

Chapitre 3. Optimisation de l'élaboration des barrières thermiques obtenues par voie sol-gel en vue de l'amélioration de leur tenue en oxydation cyclique

I. <u>Formulation des sols YSZ et des suspensions</u>	-59-
I.1. Synthèse d'un sol YSZ	-60-
I.2. Synthèse de poudre YSZ	-61-
I.3. Préparation d'un sol chargé en poudre de YSZ	-62-
II. <u>Mise en forme des dépôts épais de YSZ par voie sol-gel</u>	-64-
II.1. Conditions de dépôts	-64-
II.2. Rappel sur le séchage	-65-
II.3. Observations qualitatives des phénomènes de séchage des dépôts épais lors de leur mise en forme	-67-
III. <u>Etude préliminaire et orientation des travaux de thèse</u>	-70-
IV. <u>Maîtrise du réseau de microfissures : Etude du frittage de systèmes YSZ</u>	-74-
IV.1. Rappel sur le frittage	-74-
IV.2. Analyse dilatométrique des pastilles de YSZ	-79-
IV.3. Analyse des surfaces pour différents traitements thermiques	-84-
IV.4. Evolution des microstructures en fonction de la température de frittage	-87-
IV.5. Evolution in-situ de la déformation élastique durant le traitement thermique	-89-
V. <u>Renforcement par colmatage du réseau de microfissures des barrières thermiques obtenues par voie sol-gel</u>	-94-
V.1. Protocole expérimental de colmatage des fissures	-95-
V.2. Influence du pourcentage massique de poudre dans le sol chargé	-95-
V.3. Influence du nombre de dépôts	-97-
V.4. Influence de la technique de dépôt	-99-
V.5. Optimisation du colmatage des fissures	-101-
VI. <u>Conclusion du chapitre</u>	-104-
<u>Références bibliographiques</u>	-105-

Ce chapitre a pour but de présenter les résultats obtenus lors de l'optimisation du procédé d'élaboration des barrières thermiques issues de la voie sol-gel (BT_{SG}), en vue de l'amélioration de leur durabilité en oxydation cyclique.

L'élaboration de barrières thermiques, i.e. de revêtements épais de zircone yttrée (YSZ) par la voie sol-gel passe par cinq principales étapes :

- la synthèse du sol,
- l'élaboration de poudres après séchage puis traitement thermique du gel,
- la mise en suspension des poudres dans le sol,
- le dépôt de sol chargé par la méthode de trempage-retrait,
- et enfin le traitement thermique final des dépôts, permettant de fritter et de consolider le revêtement.

Tout d'abord, les différentes étapes nécessaires à l'élaboration de sols précurseurs de BT_{SG} seront présentées. Puis, nous nous intéresserons plus précisément à la mise en forme des dépôts par la méthode classique de trempage-retrait. En parallèle, une étude préliminaire sur les phénomènes d'endommagement en oxydation des BT_{SG} sera réalisée, afin d'identifier les mécanismes responsables de leur dégradation en oxydation cyclique et inhérents à ce procédé. A partir de cette étude, des pistes d'optimisation du procédé en vue de l'amélioration de leur tenue en oxydation cyclique seront étudiées. Les deux derniers paragraphes seront consacrés à l'optimisation du procédé : nous présenterons les travaux sur le frittage des barrières thermiques qui ont permis de suivre l'évolution de la microstructure et des contraintes thermomécaniques ; et enfin nous présenterons une méthode de renforcement mécanique du revêtement par l'initiation et le colmatage des microfissures et ce, en conservant le même procédé sol-gel.

I. Formulation des sols YSZ et des suspensions

La Figure III.1 ci-dessous présente les différentes étapes nécessaires à l'élaboration de la mise en suspension des poudres de YSZ, à partir de laquelle les BT_{SG} sont obtenues.

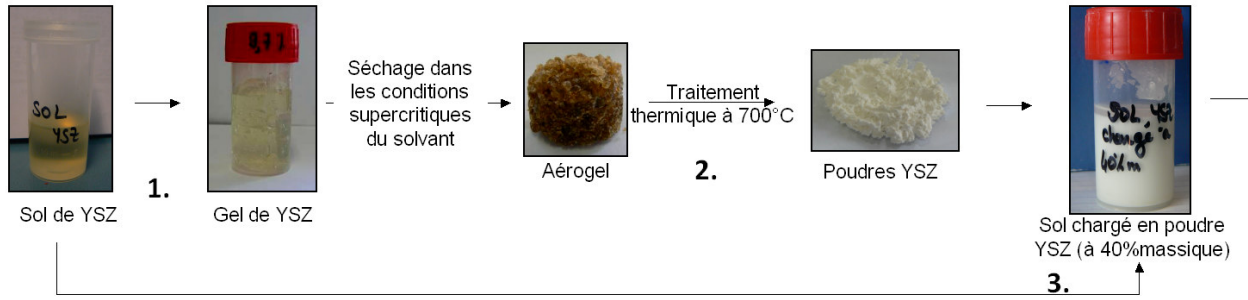


Figure III.1. Les différentes étapes pour la mise en suspension de poudre de YSZ par la voie sol-gel : 1. Elaboration du sol de YSZ, 2. Préparation de la poudre de YSZ et 3. Mise en suspension de la poudre de YSZ dans le sol YSZ.

Nous pouvons distinguer sur la Figure III.1, trois principales étapes, qui sont détaillées dans les paragraphes suivants :

1. Elaboration d'un sol de YSZ
2. Préparation de la poudre de YSZ
3. Préparation du sol chargé en poudre de YSZ

I.1. Synthèse d'un sol YSZ

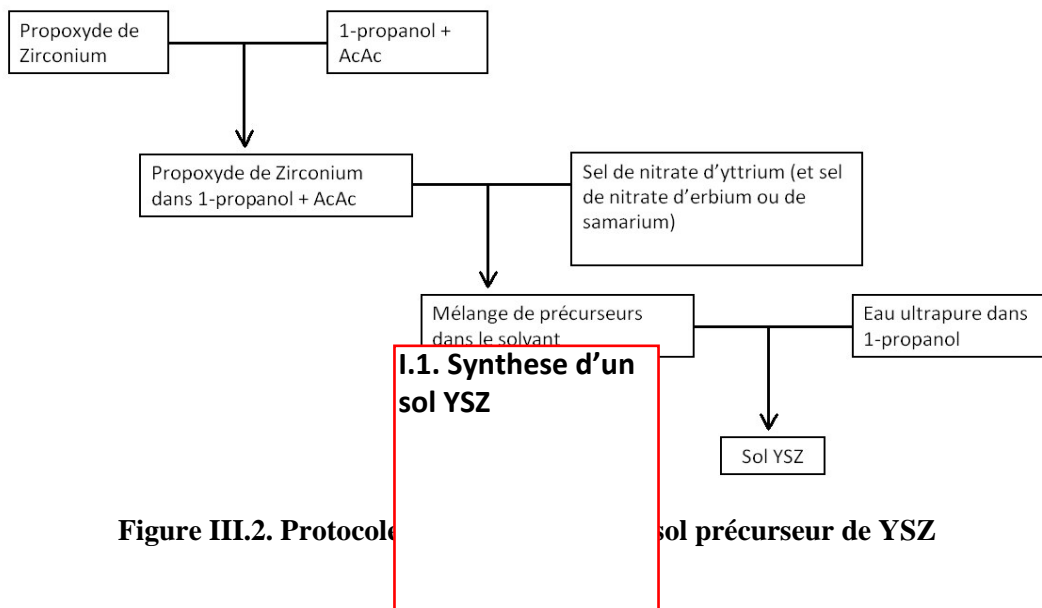
Actuellement, les barrières thermiques utilisées dans les moteurs aéronautiques sont élaborées en zircone yttriée de structure cristalline quadratique métastable t' . Lors de précédents travaux de thèse menés au laboratoire du CIRIMAT [1,2], il a notamment été démontré que la stabilisation de la structure quadratique métastable t' se fait par l'ajout de 9,7%mol d' $YO_{1.5}$.

Afin de garder une continuité avec les précédents travaux de thèse, le protocole de synthèse d'un sol de zircone yttriée est resté inchangé. Le propoxyde de zirconium IV ($Zr(OC_3H_7)_4$) est utilisé comme alcoxyde métallique et est incorporé à un mélange de propanol (le solvant) et d'Acétylacétone (AcAc). L'AcAc est un agent complexant qui forme un complexe avec le propoxyde de zirconium, ralentissant fortement les réactions d'hydrolyse par répulsion stérique [4]. Le sol est ainsi plus stable dans le temps [5]. Le nitrate d'yttrium hexahydraté est ensuite ajouté dans les proportions molaires souhaitées : 9,7%mol de $YO_{1.5}$, permettant ainsi la stabilisation de la phase quadratique métastable (t'). Enfin, de l'eau ultrapure est introduite pour amorcer les réactions d'hydrolyse et de condensation menant à la formation du réseau métallorganique Zr-O-Zr. Ce réseau forme l'ossature du gel précurseur de zircone yttriée dans lequel est emprisonné le solvant à la fin des réactions de condensation. Les rapports du taux d'hydrolyse ($[H_2O]/[précurseurs]$) et du taux de

complexation ([AcAc]/[précurseurs]) n'ont pas été modifiés. Ils sont respectivement de 8,7 et 0,7. De plus, la concentration en propoxyde de zirconium est fixée à 0,5mol/L.

Dans la suite des travaux de thèse, des revêtements de zircone yttrée fonctionnalisés avec du samarium ou de l'erbium seront élaborés pour la mesure de température par phosphorescence. Au niveau du protocole d'élaboration, les dopants sont, de manière similaire, ajoutés sous forme de nitrate en même temps que le nitrate d'yttrium, dans les proportions massiques souhaitées.

L'organigramme de la Figure III.2 ci-dessous résume les différentes étapes nécessaires à la synthèse d'un sol précurseur de zircone dopée avec 9,7%mol d'yttrium.



Le gel précurseur de zircone yttrée est ensuite séché sous pression et température contrôlées (conditions supercritiques du solvant) de façon à garder la structure aérée et poreuse du réseau Zr-O-Zr lors de l'obtention de l'aérogel. Le protocole de séchage est décrit dans le paragraphe suivant.

I.2. Synthèse de poudres YSZ

La poudre aérogel précurseur de zircone yttrée est obtenue après gélification du sol, grâce à un séchage dans les conditions supercritiques du solvant (1-propanol). Ce mode de séchage permet d'obtenir des poudres, dont la taille des particules est inférieure à la centaine de nanomètres. J. Fenech et C. Viazzi ont montré lors de leurs travaux de thèse [1, 2], l'importance du contrôle de la morphologie des poudres permettant une meilleure

maîtrise de la dispersion de celles-ci lors de leur mise en suspension et par conséquent, lors de l'élaboration des dépôts épais par la méthode de trempage-retrait. Le séchage est réalisé à température et à pression contrôlées dans un autoclave. Pour dépasser le point critique du 1-propanol ($T_c=263^\circ\text{C}$ et $P_c=51\text{bar}$) piégé dans le réseau du gel, ce dernier est chauffé à une température de 270°C et sous une pression de 90bar . On maintient pendant 1heure un palier isotherme à 270°C , afin que la température soit homogène dans l'ensemble de l'autoclave. Après dépressurisation du solvant en température, un aérogel de YSZ est obtenu en sortie de l'autoclave. Il se présente sous forme d'un monolithe de couleur brune qui s'effrite facilement. Sa couleur est due à la présence de composés organiques qui n'ont pas totalement été calcinés. L'aérogel est ensuite recuit à 700°C pendant 2h, pour permettre la calcination des derniers éléments organiques, ainsi que la cristallisation de la zircone yttrée [1]. Finalement, une étape de broyage est nécessaire dans un broyeur à boulet pendant 1h à $350\text{tour}/\text{min}$ pour obtenir la poudre la plus fine possible, afin de faciliter sa mise en suspension ultérieure. Le traitement thermique de frittage appliqué à l'aérogel permet de contrôler la morphologie des poudres, ainsi que leur structure cristalline. Il permet aussi la cristallisation de la phase quadratique métastable souhaitée, ainsi qu'une densification et une croissance des grains. Il est alors nécessaire de trouver un compromis entre une taille de grains la plus fine possible possédant la structure cristalline voulue, et une bonne aptitude à leur mise en suspension.

I.3. Préparation d'un sol chargé en poudre de YSZ

Dans la littérature, la voie sol-gel est dédiée généralement à l'élaboration de films minces, pour obtenir en surface d'objet massif des propriétés spécifiques, qui peuvent être par exemple liées à des applications optiques [6-10], anti-corrosion [11-15] ou bien encore tribologiques [16-19]. Pour l'élaboration de film épais, deux solutions sont possibles : utiliser des sols de viscosité élevé ou des sols chargés. Cependant, dans le premier cas, l'étape de frittage peut mener à la dégradation des dépôts. Dans le cas de l'utilisation des sols chargés, la cohérence du revêtement est conservée lors du frittage. La formation de ponts de frittage entre les différentes particules (Figure III.3) permet d'assurer la cohérence globale du revêtement et de jouer le rôle de ciment interparticulaire "actif".

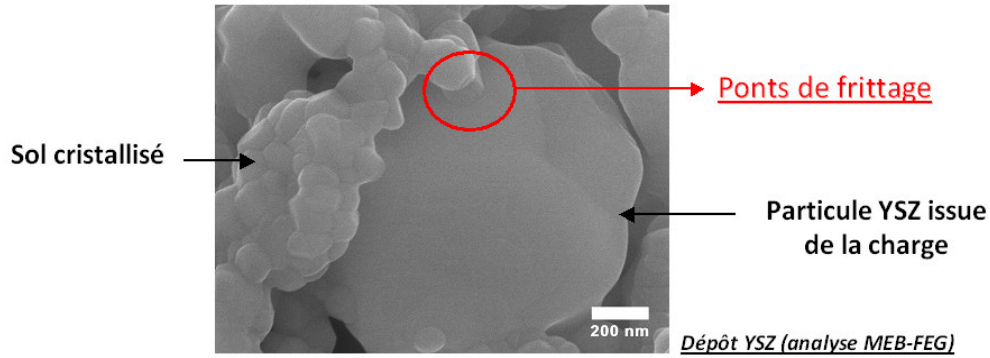


Figure III.3. Pont de frittage entre les particules de YSZ issues du sol et celles de la poudre [1]

Du fait de la présence de particules dans le sol YSZ "non inerte", il est nécessaire de prendre certaines précautions afin d'éviter la gélification précoce et totale du sol chargé. En effet, un excès d'eau présent dans la poudre peut mener à la gélification de la suspension due à une hydrolyse accélérée des précurseurs. Ainsi, au préalable à la mise en suspension de la poudre, celle-ci est lyophilisée pour extraire l'eau adsorbée à sa surface (Surface spécifique de la poudre YSZ d'environ $100\text{m}^2/\text{g}$). La lyophilisation est une opération de déshydratation à basse température, qui consiste à éliminer par sublimation, la majeure partie de l'eau contenue dans la poudre. Le procédé de lyophilisation repose sur deux opérations successives : la congélation et la déshydratation. La congélation de l'eau présente dans la poudre est réalisée par l'immersion de celle-ci dans de l'azote liquide durant une dizaine de minutes. La déshydratation est basée sur deux principes physiques : la sublimation de la glace (passage direct de l'état solide à l'état vapeur) et la désorption finale de la quantité d'eau résiduelle non congelée. Dans notre cas, la technique utilisée est la lyophilisation sous vide. La poudre, après avoir été immergée dans de l'azote liquide, est ensuite placée dans des piluliers raccordés au lyophilisateur, qui permettent de faire le vide sous une pression de 0.1mbar. Par conséquent l'eau présente dans la poudre est désorbée.

Une fois la poudre de YSZ déshydratée, elle est ajoutée à un mélange de 1-propanol et de dispersant Beycostat C213. Cet additif est un ester phosphorique composé à 50% d'un groupe monoester hydrophobe et à 50% d'un groupe diester hydrophile. Ce dernier permet une meilleure dispersion des particules de poudres, grâce à la combinaison des forces de répulsions électrostatiques, mais aussi des forces de répulsions stériques. Enfin, le sol précurseur de YSZ est ajouté à la suspension. Les quantités utilisées et optimisées par C. Viazzi et J. Fenech [1, 2] pour l'élaboration des suspensions sont inchangées et sont présentées dans le Tableau III.1.

Tableau III.1. Proportions massiques des différents constituants des sols chargés

Elément	Pourcentage Massique
1-propanol	28,5
Beycostat C213	2
Poudre YSZ	49
Sol YSZ	20,5

II. Mise en forme des dépôts épais de YSZ par voie sol-gel

II.1. Conditions de dépôts

La méthode utilisée pour l'élaboration des dépôts par voie sol-gel est la méthode du trempage-retrait (dip-coating selon la terminologie anglo-saxonne). Comme son nom l'indique, le procédé consiste à immerger le substrat dans un sol ou un sol chargé, puis à le retirer à vitesse contrôlée. Cette méthode permet de réaliser des dépôts homogènes en composition et en épaisseur, sur des substrats qui peuvent être de formes complexes.

Pour l'élaboration de revêtements épais, il est parfois nécessaire de réaliser plusieurs immersions pour un même échantillon afin d'atteindre l'épaisseur souhaitée (environ 100 μ m dans notre cas pour une barrière thermique). Les paramètres utilisés lors de la mise en œuvre du dépôt sont : vitesses d'immersion et de retrait de 250mm/min, et un temps d'immersion du substrat dans le sol de 10s. Entre chaque immersion c'est-à-dire entre chaque couche de YSZ, le protocole de séchage utilisé lors des précédents travaux de thèse [1,2] est reconduit; il s'agit d'un séchage à température ambiante de 1-2 minutes. Une fois le revêtement déposé par trempage-retrait, le frittage est réalisé par traitement thermique, à une température de 950°C pendant 2heures avec des vitesses de montée et de descente en température de 100°C/h.

Toutefois, lors de la mise en forme des dépôts, une micro-fissuration a été observée pendant les phases de séchage, entre les différents trempages/retraits. Ainsi, la maîtrise des phénomènes se produisant durant le séchage peut permettre un meilleur contrôle de l'élaboration du dépôt. Aussi, dans le prochain paragraphe, nous nous intéresserons aux mécanismes pouvant se produire durant le séchage des dépôts entre chaque immersion. Nous présenterons tout d'abord, un bref rappel sur les phénomènes se produisant lors du séchage d'un gel. Puis des observations et interprétations qualitatives des surfaces des revêtements durant le séchage seront réalisées. Néanmoins, dans ces rappels, les effets dus au drainage, caractéristiques de la méthode de trempage-retrait, ne sont pas pris en compte.

II.2. Rappel sur le séchage :

II.2.1. Principe du séchage d'un gel

Le mécanisme de séchage dans le procédé sol-gel, c'est-à-dire l'extraction du solvant, est un phénomène complexe et important, durant lequel le dépôt tend à évoluer et à se fissurer. Le séchage d'un gel est défini à une échelle macroscopique, selon G. Scherrer [20], en deux principales étapes (Figure III.4). La première consiste en l'évaporation du solvant, menant à la contraction du dépôt de matière, tout en gardant le réseau poreux rempli de solvant, appelée Constant Rate Period (CRP). La seconde étape correspond à l'évaporation du solvant se trouvant dans les porosités, appelée Falling Rate Period (FRP).

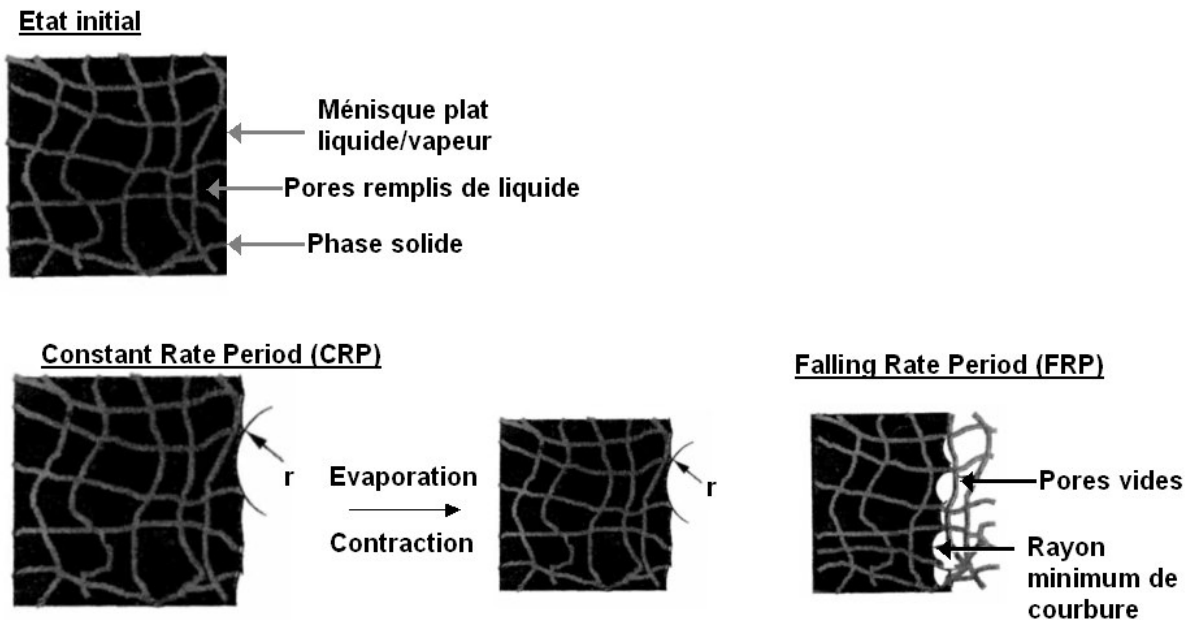


Figure III.4. Les différentes étapes du séchage d'un gel données par G. Scherrer [20]

II.2.2. Fissuration des revêtements lors du séchage

Il n'existe pas de modèle simple permettant de modéliser la fissuration des revêtements durant le séchage. Par ailleurs dans notre cas, il ne s'agit pas d'un simple réseau sol-gel, mais la poudre est également présente dans le milieu. Néanmoins, d'un point de vue qualitatif, différentes observations expérimentales ont permis de déterminer les paramètres ayant une influence sur la fissuration des dépôts lors du séchage : i) la vitesse

d'évaporation du solvant, ii) la composition de la suspension et iii) l'épaisseur du revêtement.

L'interprétation la plus classique des phénomènes de fissuration consiste à considérer qu'il y a fissuration lorsque le dépôt est épais et lorsque la vitesse d'évaporation est rapide [21]. Ces conclusions sont étayées par divers travaux sur la fissuration des revêtements en fonction de leur épaisseur [22, 23]. Ainsi, il a été montré qu'au-dessous d'une certaine épaisseur critique, la couche reste exempte de toute formation de fissures. Cette épaisseur critique est propre au système couche/support. Pour des couches dont l'épaisseur est supérieure à cette valeur critique, il existe une hiérarchie dans la formation du réseau de microfissures en fonction de l'épaisseur du revêtement [22]. D'autre part, une réduction de la fissuration est possible, lorsque la suspension est composée de particules de poudre dont la distribution en taille est bimodale, ce qui favorise une meilleure compacité [24]. La nature des particules a aussi une grande influence sur la fissuration du dépôt : des particules « dures », non déformables favorisent la fissuration, contrairement aux particules « molles » déformables, où les contraintes mécaniques de séchage sont dissipées par la déformation des particules, et non par la fissuration [25, 26].

Deux modèles (macroscopique et microscopique) peuvent expliquer les contraintes établies durant le séchage. Dans le cas du modèle macroscopique, la fissuration est due aux tensions produites par le gradient de pression capillaire dans la phase liquide. Dans le cas du modèle microscopique, la fissuration provient de la distribution des tailles de pores. Les différences de vitesse d'évaporation du liquide situé dans les pores (le liquide présent dans les pores les plus larges est évaporé plus rapidement que le liquide présent dans les pores moins larges) engendrent des contraintes près des petits pores, qui peut générer de la fissuration.

Différentes stratégies peuvent être proposées pour éviter la fissuration :

- Ajouter des tensioactifs pour diminuer l'énergie interfaciale et diminuer la pression capillaire. Cependant, plus les pores sont de grande taille, plus le frittage est difficile.
- Uniformiser la taille des pores en ajoutant des agents micellaires qui permettent de structurer la porosité de façon homogène,
- Réaliser un séchage supercritique : mais le protocole est complexe dans le cas de revêtements,
- Ajuster la composition des suspensions (pourcentage massique de particules « molles » et « dures »)
- Diminuer l'épaisseur des revêtements.

II.3. Observations qualitatives des phénomènes de séchage des revêtements épais lors de leur mise en forme

Lors de la mise en forme des revêtements, des problèmes de fissuration ont été rencontrés durant le séchage. Dans le but de maîtriser l'élaboration des dépôts et d'éviter une fissuration précoce, des observations qualitatives in-situ ont été réalisées lors de la mise en forme. Les observations sont faites dans un premier temps à l'échelle macroscopique, puis dans un second temps à l'échelle microscopique. Dans ce paragraphe, les effets dus au drainage, caractéristiques de la méthode de trempage-retrait, ne sont pas pris en compte.

- Au niveau macroscopique

Compte tenu de la forme circulaire du substrat, le front de séchage suit un chemin préférentiel. Sur la Figure III.5 est représentée la surface du dépôt après l'immersion du substrat dans un sol chargé de YSZ, pour différents temps de séchage. Nous pouvons suivre le trajet du front de séchage identifié sur la Figure III.5 par les flèches, qui part du côté droit de la pièce pour se concentrer vers la zone incurvée de l'échantillon. A cette échelle, le front de séchage est régulier, et ne permet pas d'identifier les différentes étapes du séchage. Le parcours du front de séchage dépend essentiellement de la forme du substrat.

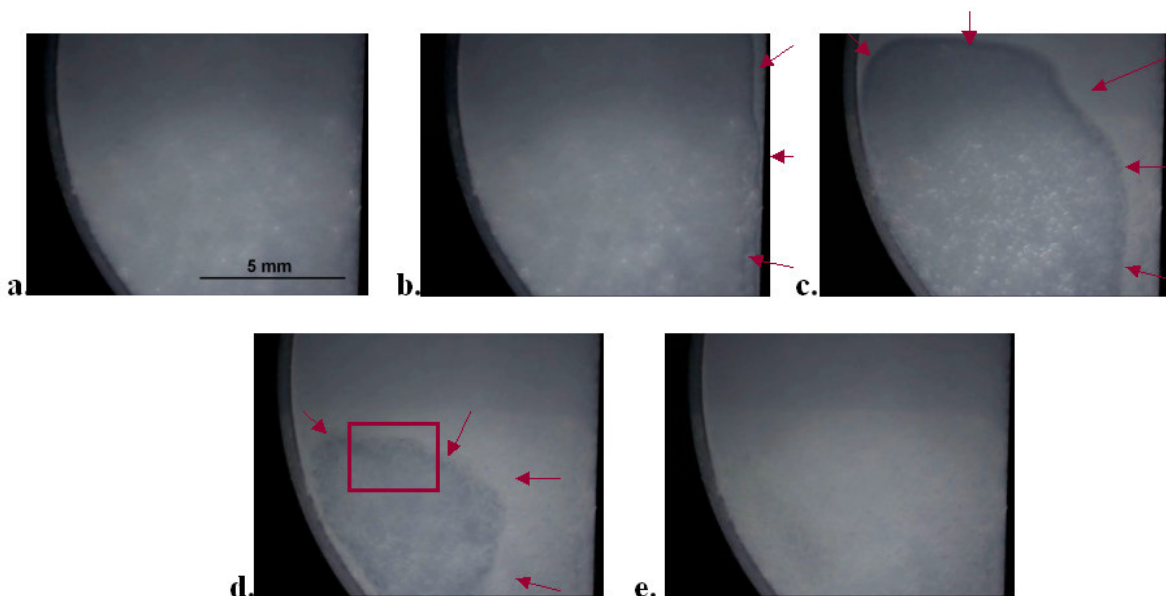


Figure III.5. Surface du dépôt de YSZ à différents temps de séchage :
a. $t=0s$, b. $t=5s$, c. $t=47s$, d. $t=64s$, e. $t_{final}=83s$.

Dans le paragraphe suivant, nous nous intéresserons à la zone de l'échantillon encadrée en rouge.

- Au niveau microscopique

Sur la Figure III.6 est représentée voir la surface du dépôt après l'immersion du substrat dans un sol chargé de YSZ, pour différents temps de séchage. Nous pouvons remarquer que le front de séchage se déplace du haut vers le bas des images. En amont de ce front de séchage, le dépôt est sec, et en aval du front de séchage le dépôt est encore saturé de solvant (Figure III.6.c). Il est difficile de distinguer les différentes étapes du séchage, comme il peut être fait dans le cas du séchage d'un gel donné par G. Scherrer (voir Figure III.4), car dans notre cas, il ne s'agit pas d'un simple réseau sol-gel, mais la poudre de YSZ est également présente dans le milieu. Néanmoins, nous pouvons essayer de schématiser les phénomènes entrant en jeu durant le séchage de ces dépôts « composites », i.e. d'un dépôt composé d'un gel et de poudres (Figure III.7.). Ainsi, il peut être supposé que dans un premier temps, le dépôt est saturé en solvant et que les particules ne sont pas compactées (Figures III.6.a. et III.7.a). Dans un second temps, l'évaporation du solvant, ainsi qu'un réarrangement des particules se produisent jusqu'à atteindre une compaction maximale des particules, induisant la contraction du dépôt (Figures III.6.b. et III.7.b). Enfin, la troisième et dernière étape consisterait à l'évaporation du solvant entre les pores permettant l'obtention d'un revêtement sec (Figures III.6.e et III.7.c). De plus, sur les Figures III.6c et III.6d, nous pouvons aussi noter des irrégularités au niveau du front de séchage, ce qui comme proposé par T.M. Shaw [27], peut s'expliquer par l'influence de la différence de taille de pores sur la vitesse de séchage. En effet, le solvant présent dans les pores de grand diamètre s'évapore plus vite que celui présent dans les pores de petit diamètre, ce qui se traduit par des différences au niveau des progressions dans le front de séchage.

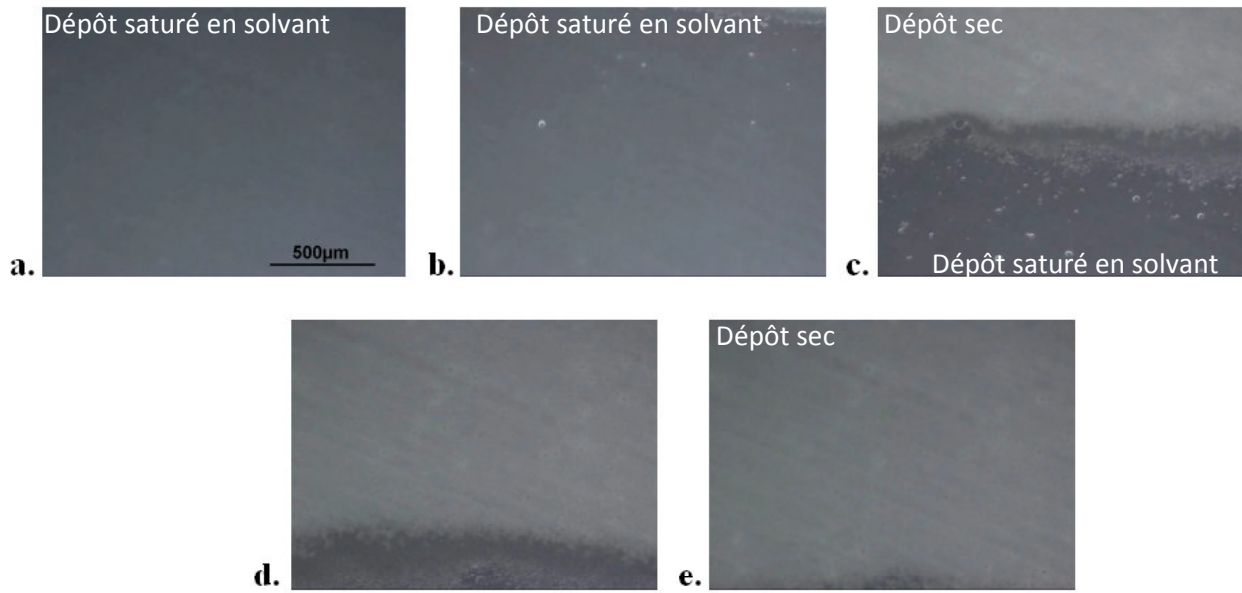


Figure III.6. Surface du dépôt de YSZ à différents temps de séchage :
a. $t=0s$, b. $t=15s$, c. $t=36s$, d. $t=52s$, e. $t_{final}=58s$.

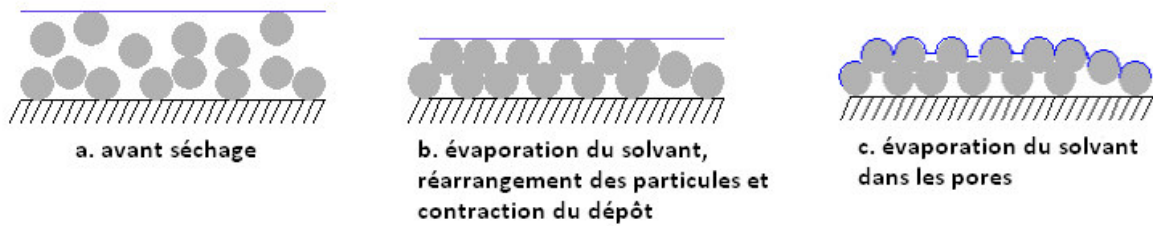


Figure III.7. Schématisation du séchage d'un dépôt « composite » composé d'un gel et de particules de poudres

Dans notre cas d'étude, en général une dizaine d'immersions sont nécessaires pour atteindre une épaisseur finale de dépôt d'environ 100µm. Les conditions de séchage entre les différentes immersions, i.e. entre les différentes couches de YSZ sont importantes. En effet, si du solvant est encore présent dans la couche et qu'une immersion est réalisée au dessus de cette couche non totalement sèche, il peut apparaître de la fissuration dans la nouvelle couche superficielle, due à l'évaporation du solvant de la couche inférieure (Figure III.8). La microstructure du dépôt présentera alors une fissuration précoce.

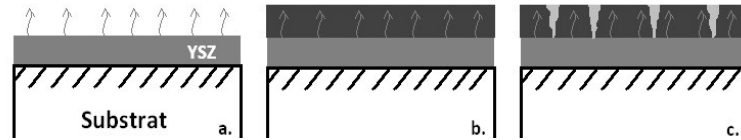


Figure III.8. Schématisation du séchage des couches entre deux immersions

En conclusion, la microstructure finale après séchage, i.e. avant frittage, conditionnera l'état final de la surface du dépôt après le frittage. En effet, si des défauts sont présents à la fin du séchage, tels que la fissuration, ils continueront à se développer durant le frittage. Il est alors important de bien contrôler le protocole de séchage du dépôt après chaque immersion. D'un point de vue expérimental, il a été ajouté une étape de séchage à l'étuve à 50°C pendant 5 minutes, afin de s'assurer que le film obtenu est totalement sec. La microstructure de surface d'un échantillon après le séchage est représentée sur la Figure III.6e. Enfin, le frittage du revêtement est réalisé à l'aide d'un traitement thermique à 950°C durant 2 heures.

III. Etude préliminaire et orientation des travaux de thèse

Dans ce paragraphe, les BT_{SG} sont testées en condition cyclique d'oxydation, afin d'identifier les principaux mécanismes d'endommagement. Cette étude préliminaire sur l'endommagement en oxydation cyclique des barrières thermiques permettra de définir les paramètres d'élaboration à optimiser en vue d'améliorer leur durabilité.

Tout d'abord une comparaison qualitative de l'endommagement en oxydation cyclique d'une BT_{EB-PVD} avec une BT_{SG} (Figure III.9.a et III.9.b) est effectuée, afin d'identifier les mécanismes de dégradation opérant pour les deux systèmes. Les résultats obtenus pour la BT_{EB-PVD} sont issus de la thèse de J. Sniezewski [28]. Notons que la BT_{EB-PVD} présente une épaisseur de 175 μ m, alors que la BT_{SG} présente une épaisseur de 60 μ m. Afin d'accélérer l'endommagement, les essais ont été réalisés à une température d'oxydation de 1180°C pour la BT_{EB-PVD} et de 1150°C pour la BT_{SG} . Les palliers isothermes sont dans les deux cas, d'1h. Une température d'oxydation élevée favorise un endommagement prématuré de la barrière thermique (voir chapitre 4), expliquant ainsi la faible durée de vie obtenue. Cependant, comme l'objectif de cette analyse est de réaliser une étude comparative qualitative des mécanismes d'endommagement pour les deux systèmes, le nombre de cycles d'oxydation n'est pas pris en compte.

Le comportement en oxydation cyclique entre les deux barrières est clairement différent. Dans le cas de la BT_{EB-PVD}, des fissures sont initiées au bord de l'échantillon, s'en suit alors l'écaillage total et brutal du revêtement. Ce phénomène est observé classiquement dans la littérature [29-32]. Dans le cas de la BT_{SG}, l'endommagement est progressif et se fait par l'apparition d'un réseau de microfissures et un écaillage localisé et progressif du revêtement. Ces tests mettent en évidence l'influence du procédé d'élaboration, et par conséquent l'influence de la microstructure, sur les propriétés thermomécaniques des revêtements obtenus, ainsi que sur leur mode d'endommagement.

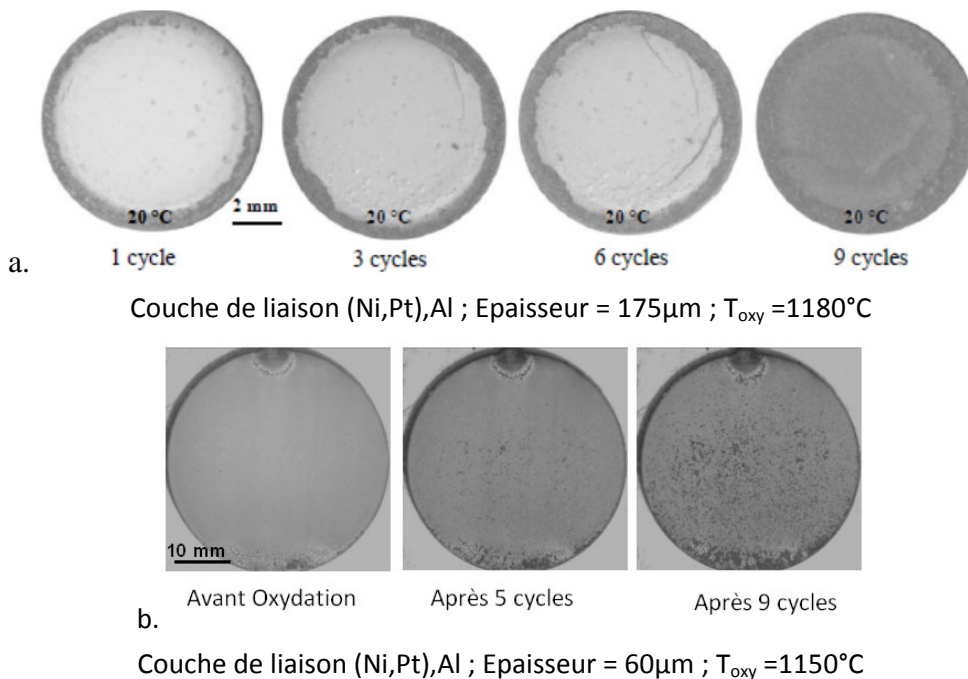


Figure III.9. Comparaison de l'état de surface en oxydation cyclique entre a. BT_{EB-PVD} YSZ [28] et b. une BT_{SG} YSZ

Pour mieux comprendre les mécanismes d'endommagement, une BT_{SG} non-optimisée a été testée en oxydation cyclique à une température de 1150°C (épaisseur 60μm). L'état de surface de l'échantillon est observé avant oxydation cyclique et après le 5^{ème} et le 55^{ème} cycle d'oxydation en microscopie électronique à balayage en électrons secondaires (Figure III.10). La Figure III.10a représente l'état de surface initial de la BT_{SG} après élaboration et un traitement thermique de frittage de 2h à 950°C. Aucun défaut n'est apparent. La Figure III.10b, représente l'état de surface de la même barrière thermique après le 5^{ème} cycle d'oxydation, à 1150°C durant 1heure. La présence d'un réseau de microfissures est alors observée. Compte tenu de l'augmentation de la température entre les deux observations, nous pouvons supposer que le réseau de microfissures résulte de la relaxation des

contraintes thermomécaniques, créées principalement pendant le frittage du revêtement, qui n'était vraisemblablement pas complet après un traitement thermique à 950°C. Les Figures III.10b, c, d et e, représentent l'état de surface de la barrière thermique au 5, 20, 40 et 55^{ème} cycle d'oxydation. Nous pouvons alors observer que l'endommagement s'est progressivement développé avec le nombre de cycles, allant jusqu'à l'écaillage localisé de la barrière thermique au cycle 40 et encore plus au cycle 50.

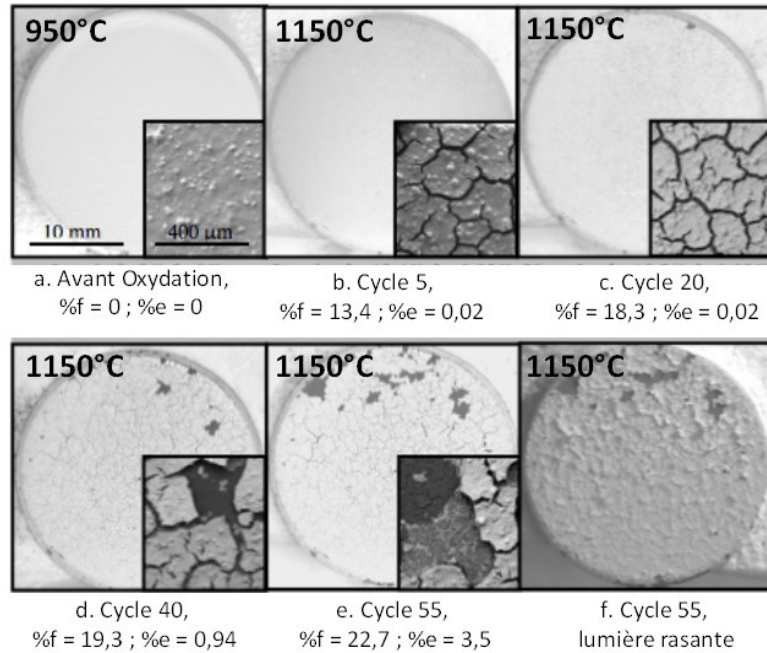


Figure III.10. Endommagement en oxydation à 1150°C d'une BT_{SG} YSZ, composée d'une couche de liaison (Ni,Pt)Al et dont l'épaisseur est de 60μm [33]

Pour compléter ces observations, des analyses d'images des surfaces ont été réalisées, permettant de suivre l'évolution de la fraction surfacique endommagée en fonction du nombre de cycles d'oxydation (Figure III.11). Nous pouvons constater que le réseau de microfissures s'établit dès les premiers cycles d'oxydation, pour se stabiliser à un taux de fissuration de 20% environ (courbe avec les carrés noirs de la Figure III.11). Cette fissuration, résultant de la relaxation des contraintes de frittage, s'établit pendant une durée, qui correspond concrètement à un temps d'incubation pour l'écaillage. Au delà, de ce temps d'incubation, correspondant à 20 cycles environ, la dégradation se poursuit par l'écaillage localisé de la barrière thermique (courbe avec les ronds noirs de la Figure III.11).

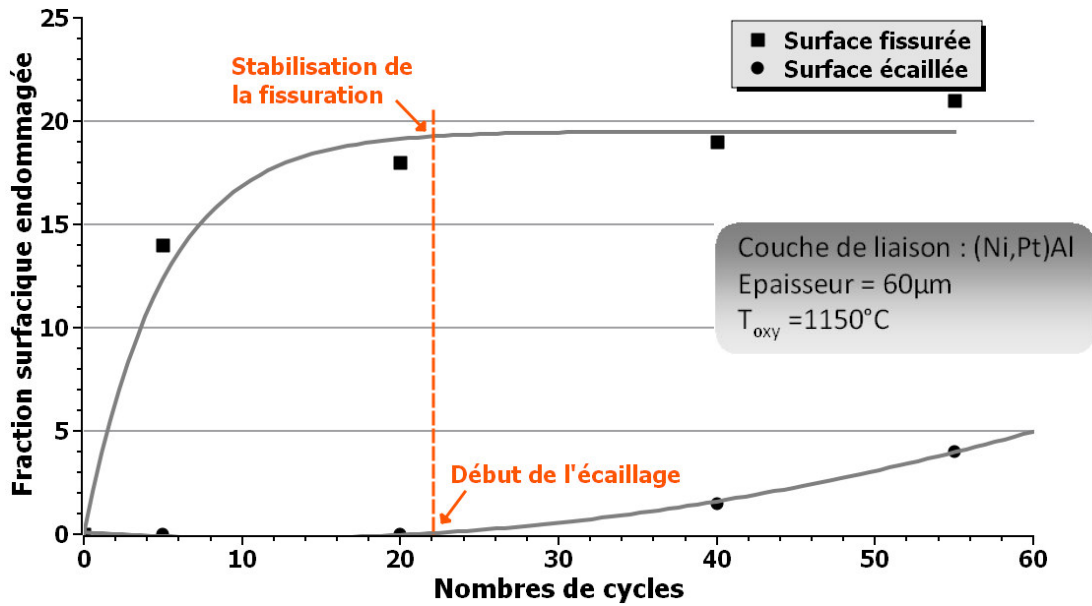


Figure III.11. Evolution de l'endommagement en oxydation cyclique d'une BT_{SG} YSZ [33]

En conclusion, lors des premiers cycles d'oxydation (température 1150°C), la barrière thermique subit un important retrait, dû probablement au fait que le revêtement n'est pas totalement fritté après un traitement thermique à 950°C. Ce retrait dû au frittage provoque ainsi la formation d'un réseau de microfissures issu de la relaxation des contraintes thermomécaniques. Le réseau de microfissures ainsi formé, dessine à la surface des barrières thermiques, des cellules régulières, ce qui peut traduire un revêtement contraint de façon biaxiale durant l'oxydation. A ce stade de vieillissement, qui représente le temps de stabilisation de la formation du réseau de microfissures, la relaxation des contraintes thermomécaniques se fait probablement à l'interface revêtement/substrat et conduit à l'écaillage des cellules du revêtement, prédéfinies par le réseau de microfissures. Toutefois, il est à noter que l'établissement d'un réseau de microfissures, s'il est bien maîtrisé et stabilisé, n'est pas a priori préjudiciable pour la tenue en oxydation cyclique des barrières thermiques.

Ainsi, dans le but d'augmenter la durée de vie en oxydation cyclique des BT_{SG}, l'idée est alors de provoquer un réseau de microfissures contrôlé et de le bloquer, afin de retarder l'écaillage du revêtement. Dans le paragraphe suivant, une étude a donc été menée sur le frittage des revêtements épais préparés par voie sol-gel, afin de pouvoir maîtriser la formation du réseau de microfissures. L'idée principale à l'origine de notre approche, est de réaliser le traitement thermique de frittage à la température de 1100°C, température à laquelle seront testées les barrières thermiques en oxydation cyclique et de générer ainsi un réseau de microfissures. Dans le but de renforcer ces barrières thermiques vis-à-vis de leur comportement en oxydation cyclique, une seconde étape de colmatage du réseau de

microfissures par voie sol-gel sera réalisée, permettant de le stabiliser. Les différents paramètres du procédé influant sur l'efficacité du colmatage des fissures seront étudiés. Dans le chapitre 4, les essais d'oxydation cyclique seront réalisés sur ces barrières thermiques renforcées, afin d'évaluer l'efficacité du renforcement.

IV. Maîtrise du réseau de microfissures : Etude du frittage de systèmes YSZ

Dans ce paragraphe, tout d'abord, un rappel sur la théorie du frittage sera présenté. Puis une étude dilatométrique des pastilles de YSZ sera réalisée pour étudier l'influence de différents paramètres, tels que la morphologie des poudres, les rampes de montée et de descente en température. Ensuite, une analyse de l'état de surface en fonction du traitement thermique appliqué et en fonction de la température de frittage sera réalisée. Enfin, la déformation élastique dans le revêtement sera évaluée in-situ, pendant le traitement thermique, par diffraction des rayons X de haute énergie (rayonnement synchrotron).

IV.1. Rappel sur le frittage

Lors de ces travaux, le point important de l'étude est le frittage contraint par un substrat, i.e. le frittage 2D. Néanmoins, l'étude du frittage de composés pulvérulents, i.e. le frittage 3D, semble important pour la compréhension du frittage contraint. En effet, pour des revêtements épais, la matière située à la surface de l'échantillon se comporte en termes de frittage comme un matériau exempt de contraintes [34-36] : plus on se rapproche de l'interface, plus l'effet du substrat sur le frittage devient important.

IV.1.1. Définition

Le frittage peut être décrit comme le passage d'un composé pulvérulent (poudre) et/ou dispersé à un matériau cohérent et continu sous l'action de la chaleur, où la température de frittage reste inférieure à la température de fusion du matériau fritté. Au cours de cette transformation, la morphologie de la pièce est conservée, mais son volume global diminue (phénomène de retrait). La consolidation s'effectue par la formation de liaisons entre les grains par diffusion sous l'action de contraintes superficielles et de la température.

D'un point de vue physico-chimique, trois types de frittage se distinguent (Figure III.12):

- la vitrification : apparition d'une phase vitreuse lors du chauffage dont la quantité est alors suffisante pour combler les porosités.
- le frittage en phase liquide : apparition d'une quantité suffisante de liquide, qui permet le réarrangement des particules, en formant des ponts liquides entre les grains et en les amenant au contact les uns des autres.
- le frittage en phase solide : tous les constituants restent solides. La densification est produite par le soudage de diffusion et le changement de morphologie des grains.

Dans l'étude de la zircone yttrée, c'est le frittage naturel en phase solide non réactif qui nous intéresse.

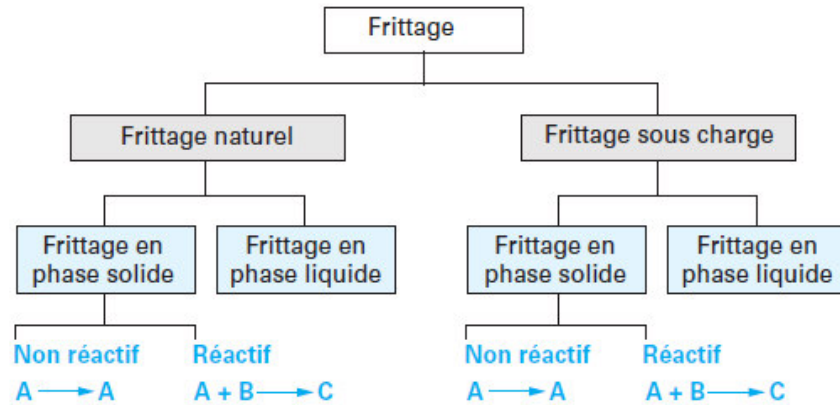


Figure III.12. Les différents types de frittage

IV.1.2. Mécanisme de frittage

Afin que le matériau pulvérulent puisse donner lieu à un solide fritté, il est nécessaire qu'il y ait une force motrice capable de conduire le système vers un état d'équilibre thermodynamique, correspondant à une diminution de l'enthalpie libre ΔG (tension superficielle), suivant l'équation :

$$\Delta G = \gamma_g \times \Delta A_g + \gamma_{jg} \times \Delta A_{jg} < 0 \quad 3-1$$

avec γ_g et γ_{jg} , les énergies superficielles, respectivement des grains et des joints de grains et ΔA_g et ΔA_{jg} , les variations de surfaces, respectivement des grains et des joints de grains.

La diminution de l'énergie superficielle peut se faire selon deux processus (Figure III.13) :

- par coalescence : diminution de l'aire globale des interfaces solide-gaz par la baisse du nombre de grains. On a alors un grossissement moyen de grains (mûrissement d'Ostwald),
- par densification : diminution de l'aire des interfaces solide-gaz par des interfaces solide-solide d'énergie libre inférieure, par le soudage des grains. Le soudage entre les grains peut intervenir avec ou sans densification et donne lieu à la construction de ponts.

La construction des ponts de raccordement entre les particules entraîne des différences de courbure entre les zones où les particules sont en contact (courbure négative : convexe) et le reste de surface libre des particules (courbure positive : concave). Ces courbures au niveau des interfaces génèrent des contraintes mécaniques qui font évoluer le système pulvérulent vers une diminution de l'énergie superficielle. Mais aussi, elles génèrent des déséquilibres de concentration de matière entre les surfaces concaves et convexes, ce qui entraîne une diffusion de la matière.

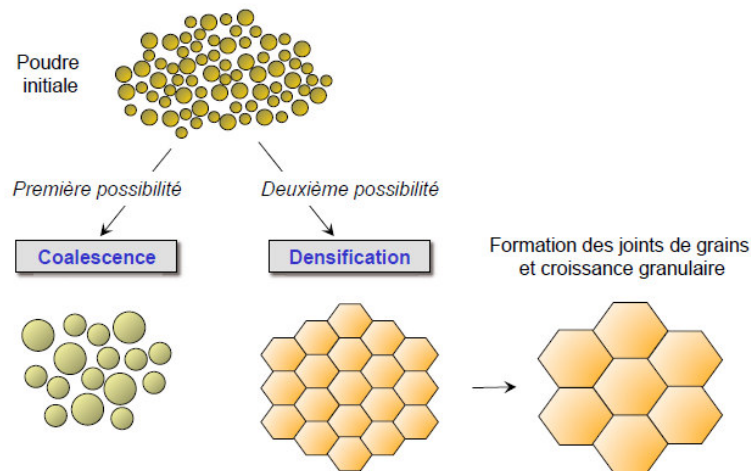


Figure III.13. Les différents processus de frittage

IV.1.3. Suivi de densification par dilatométrie

La densification du matériau lors du frittage donne lieu à un important retrait volumique, qui peut-être caractérisé à partir d'une analyse dilatométrique. Une telle analyse consiste à suivre les variations dimensionnelles (dans notre cas : l'épaisseur de la pastille) en fonction de la température (Figure III.14). Cette analyse peut être divisée en plusieurs phases (numérotées sur la Figure III.14) :

- 1- Dilatation du compact cru, réorganisation interne des grains. Début de formation des cols de matière entre les grains. Un squelette solide est ainsi formé et une certaine tenue mécanique est déjà acquise.
- 2- Importante densification des grains (jusqu'à 90% de densification théorique) : apparition de joints de grains et élimination de la porosité ouverte entre les grains. Les pores diminuent de volume et se scindent en pores fermés localisés aux jonctions entre les grains.
- 3- Elimination de la porosité fermée, accompagnée d'une croissance significative des grains jusqu'à la densification maximale.
- 4- Croissance exagérée des plus gros grains qui absorbent les plus petits. Apparition possible d'une porosité supplémentaire pouvant amener à une dédensification.
- 5- Retrait thermique dû au refroidissement du matériau.

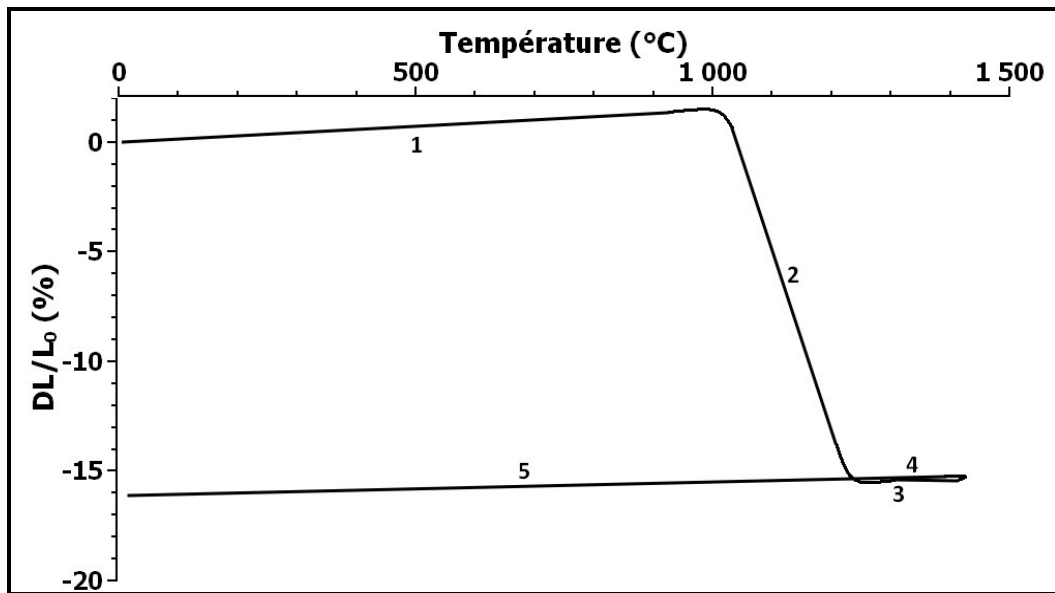


Figure III.14. Exemple d'une courbe obtenue après une analyse dilatométrique

La dilatométrie permet de déterminer la vitesse de retrait, la densification relative, la vitesse de densification, le taux de porosité, ainsi que le coefficient de dilatation thermique du matériau.

IV.1.4. Frittage contraint

Le frittage d'un revêtement céramique possède des caractéristiques différentes du frittage d'une céramique crue. La présence d'un substrat engendre des contraintes lors du frittage dans le revêtement. En effet, le substrat s'oppose à la contraction de la céramique durant le processus de frittage, créant ainsi des contraintes thermomécaniques dans le revêtement. De plus, la différence des coefficients de dilatation thermique entre le substrat et le revêtement [37] est une source supplémentaire de tension. L'ensemble de ces contraintes peuvent conduire à différents types de défauts et dégrader les propriétés mécaniques du matériau. La fissuration, le délaminage et la décohésion sont les principales manifestations macroscopiques de ce phénomène. Lorsque ces contraintes sont suffisamment importantes, elles peuvent entraîner la destruction totale du dépôt lors du traitement thermique [38].

Les deux principales solutions proposées et vérifiées par P. Cai et al [37, 39] pour atténuer les contraintes, et par conséquent les fissures dans le dépôt durant le frittage sont :

- la diminution de la vitesse de chauffe et/ou de refroidissement lors du traitement thermique pour accommoder progressivement les contraintes,
- l'ajout d'un matériau permettant de réaliser une évolution graduelle des coefficients de dilatation thermique entre les couches.

De nombreux travaux ont été réalisés afin de comprendre les mécanismes spécifiques de frittage d'un revêtement. Ainsi, il a été observé par X.J. Lu et al [36] que la densité en surface d'un revêtement épais se rapproche de celle correspondante à un frittage non-contraint. En effet, dans l'épaisseur du revêtement, il existe un gradient de porosité : la porosité est plus importante au niveau de l'interface substrat/revêtement [36], qu'à la surface. X. Wang et al [40] ont observé que plus le dépôt est épais, plus les contraintes en surface diminuent ce qui est logique puisque l'on se rapproche davantage d'un matériau massif en surface dans un tel cas. Ces observations permettent d'affirmer que l'obtention d'un frittage homogène dans l'épaisseur du revêtement passe par la réalisation d'un frittage plus long que pour des céramiques crues. En conclusion, le traitement thermique est déterminant dans l'élaboration par voie sol-gel des barrières thermiques, pour conserver l'intégrité des propriétés thermomécaniques du dépôt.

Par la suite de ces travaux de thèse, les barrières thermiques seront testées en oxydation cyclique à une température de 1100°C (température représentant les conditions thermiques réelles de mise en service). Lors des travaux de thèse antérieurs menés au CIRIMAT, la température de frittage appliquée était de 950°C. Néanmoins, dans le paragraphe précédent, il a été montré la nécessité de contrôler le frittage des barrières thermiques, afin de maîtriser le développement du réseau de microfissures. Ainsi, il a été

nécessaire tout d'abord d'étudier grâce à la dilatométrie, le comportement en frittage de pastilles YSZ en fonction de différents paramètres, tels que le type de poudre, les vitesses de montée et de descente en température et la température du palier. Une analyse microstructurale de dépôts de YSZ permettra de valider ou non les paramètres retenus pour les différents traitements thermiques. Cette étude sera complétée par des mesures de déformations élastiques dans le revêtement durant le traitement thermique par rayonnement synchrotron.

IV.2. Analyse dilatométrique des pastilles de YSZ

Les essais dilatométriques réalisés consistent à effectuer un traitement thermique de frittage (Figure III.15) et de suivre l'évolution de la longueur L de la pastille de YSZ au cours du temps. Différents paramètres, tels que la morphologie des poudres, la température du palier, ou encore les vitesses de montée et de descente en température, ont été étudiés et sont présentés dans ce paragraphe.

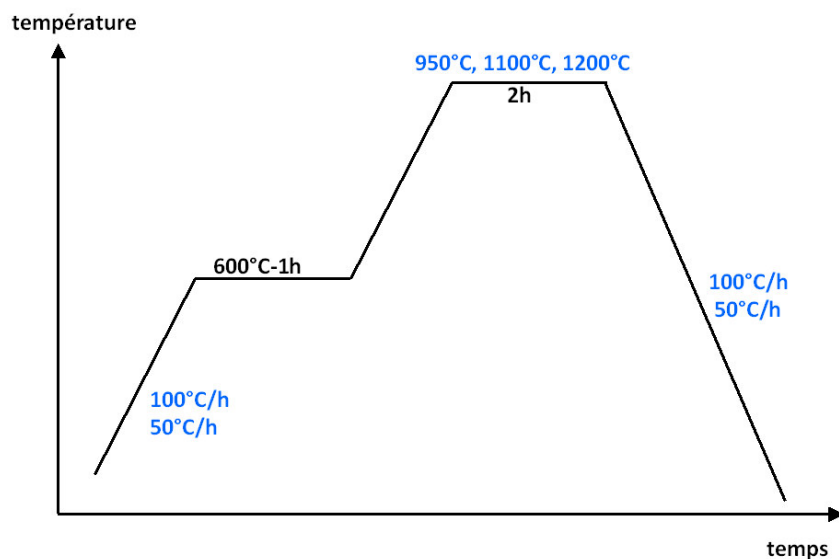


Figure III.15. Le traitement thermique appliqué lors des analyses dilatométriques, avec en bleu les paramètres qui ont été étudiés.

IV.2.1. Différentes morphologies de poudres

Durant les travaux de thèse de J. Fenech [1], il a été montré que selon le traitement thermique appliqué sur les poudres de YSZ, il est possible d'ajuster leur morphologie, ainsi

que leur structure cristalline (Tableau III.2). Dans le but de sélectionner les poudres ayant les meilleures aptitudes au frittage, une étude dilatométrique a été réalisée. La nomenclature utilisée pour les poudres A500, A700, A950 est déterminée par le traitement thermique des poudres d'aérogel, respectivement à 500°C, 700°C, 950°C durant 2heures sous air avec une vitesse de montée de 100°C/h.

Nous pouvons noter dans le Tableau III.2. que les poudres A500 et A700 présentent de plus grands volumes poreux (noté V), une plus grande surface spécifique (notée S_w), ainsi que des diamètres de cristallites (noté D_{BJH} , D_{hkl} et D_{BET}) plus petits que la poudre A950. Tous ces indicateurs laissent penser que les poudres A500, A700 ont de meilleures capacités au frittage, que la poudre A950.

Tableau III.2. Caractéristique des différentes poudres YSZ suivant leur traitement thermique [1]

Poudre	S_w (m ² /g)	V (cm ³ /g)	D_{BJH} (nm)	D_{HKL} (nm)	D_{BET} (nm)	Structure Cristalline
A500	141,4	4,01	8,77	6,92	6,99	t
A700	100,7	3,78	14,9	10,4	9,86	t'
A950	27,7	0,15	23,5	25,6	35,9	t'

Parallèlement, sur le graphe de la Figure III.16, sont présentées les courbes dilatométriques pour les différentes poudres compactées dans les mêmes conditions. Les trois courbes présentent les étapes de frittage suivantes : élaboration des ponts de raccordements entre les grains (faible retrait), importante densification (fermeture de la porosité) et retrait thermique dû au refroidissement. Les trois courbes ne présentent pas encore de palier à la température de 1100°C, traduisant ainsi que la densité maximale n'est pas atteinte. Néanmoins, la densification est plus importante pour la poudre A500, que pour la poudre A700, elle-même plus densifiée que la poudre A950. De plus, pour la poudre A950, le début de la densification se fait à partir de 1000°C environ, contrairement aux poudres A500 et A700 où le début de densification se situe respectivement aux environs de 800°C et 900°C. En effet, lorsque la surface spécifique diminue et le diamètre des grains augmente, le frittage de la poudre nécessite plus d'énergie, conduisant à une augmentation du retard sur le frittage de la pastille. Par conséquent, pour une température de frittage de 1100°C, la poudre A950 a une densification de 10% moindre que pour les poudres A700 et A500. Nous pouvons dire alors que la poudre A500 est la plus apte au frittage en vue de l'élaboration des BT_{SG}. Néanmoins, la poudre A500 possède la structure cristalline quadratique et non la structure quadratique métastable. Cette dernière structure étant plus stable dans le temps et en température que la structure quadratique, elle confère au revêtement de meilleures

propriétés thermomécaniques. Par conséquent, lors de ces travaux de thèse, la poudre A700 sera utilisée pour l'élaboration de BT_{SG}.

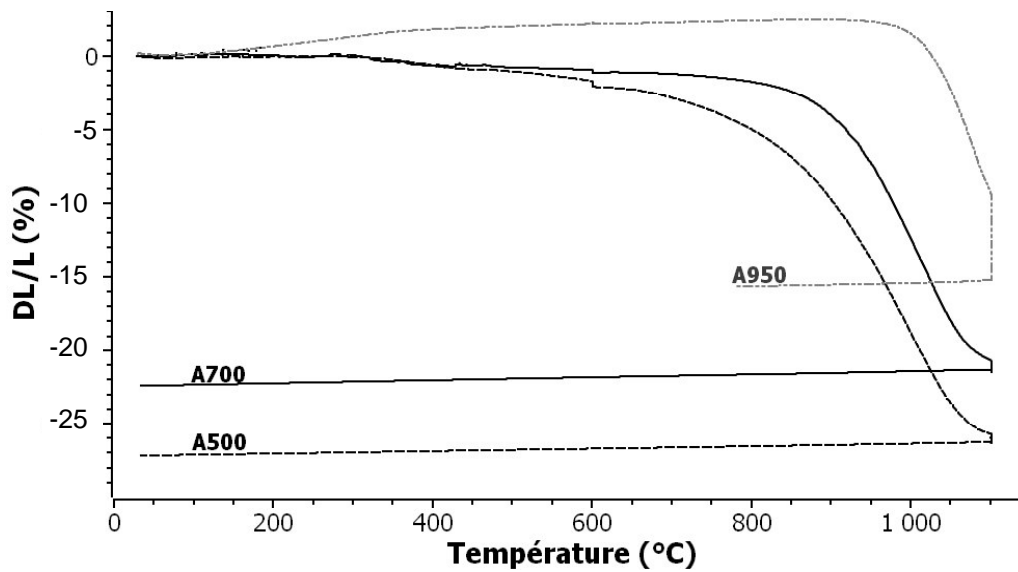


Figure III.16. Courbes dilatométriques pour différentes morphologies de poudres YSZ. Le traitement thermique de frittage durant l'analyse consiste en un palier à 1100°C durant 2h avec des vitesses de montée et de descente en température de 100°C/h.

IV.2.2. Différentes températures de frittage

Les traitements thermiques utilisés pour l'élaboration des BT_{SG} durant les précédents travaux de thèse [1, 2] étaient caractérisés par une température maximale de frittage de 950°C. A cette température, comme on a pu le voir précédemment, le retrait dû au frittage ne fait que débiter. Néanmoins, les essais d'endommagement en oxydation cyclique étant réalisés à 1100°C durant 1heure, dans la suite de cette thèse, il est donc important d'adapter le traitement thermique permettant le contrôle du frittage et la consolidation des revêtements, i.e. la formation et la stabilisation du réseau de microfissures, dans le but d'améliorer la tenue en oxydation cyclique de ces barrières.

Des essais dilatométriques sur la poudre A700 à différentes températures de palier (950°C, 1100°C, 1200°C) ont été réalisés pour évaluer le pourcentage de retrait (Figure III.17). Nous pouvons remarquer clairement que pour une température de frittage de 950°C la densification de la pastille n'est pas totale (70%), contrairement aux pastilles frittées à des températures de 1100°C et de 1200°C (93%) (Tableau III.3). Or, le frittage d'un revêtement est toujours ralenti à cause de la contrainte liée au substrat. Ainsi, une température de frittage de 1100°C semble appropriée pour la consolidation des BT_{SG} bien qu'elle entraîne un retrait beaucoup plus important. Néanmoins, la relaxation des contraintes

thermomécaniques de frittage pourra provoquer une fissuration du dépôt plus importante et pourra aboutir à un endommagement préjudiciable et précoce de la BT_{SG}. Afin de contrôler cette fissuration, il est nécessaire de diminuer les vitesses de montée et de descente en température.

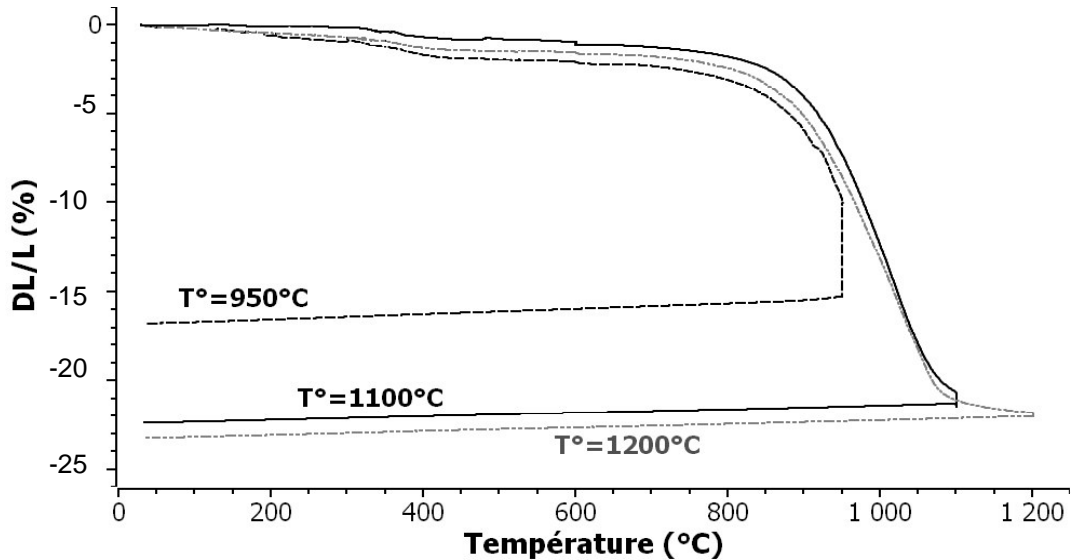


Figure III.17. Courbes dilatométriques pour différentes températures de palier de 2 heures sur des pastilles de poudres A700, vitesses de montée et de descente en température de 100°C/h

Tableau III.3. Densification des pastilles de poudre A700

Température de palier		950°C	1100°C	1200°C
Avant dilatométrie	Densité à cru	2,77	2,78	2,82
	% densification	46	46	47
Après dilatométrie	Densité à cru	4,06	5,5	5,59
	% densification	68	92	93

IV.2.3. Différentes vitesses de montée et de descente en température

Dans le but de contrôler le frittage du revêtement de YSZ, i.e. de contrôler la fissuration durant cette étape, une étude dilatométrique est réalisée sur des pastilles A700 en faisant varier les rampes de montée et de descente en température lors du traitement thermique. Ainsi, le retrait et la vitesse de déplacement, autrement dit les conditions de frittage seront suivies (Figure III.18). Il a été enregistré, sur la Figure III.18a, le pourcentage de retrait en fonction de la température. Pour les deux rampes de température : 100°C/h et 50°C/h, les courbes dilatométriques sont similaires, signifiant ainsi que les deux pastilles

atteignent le même niveau de densification finale à la fin des deux différents traitements thermiques. Sur la Figure III.18b, la vitesse de déplacement du palpeur en alumine, c'est-à-dire la cinétique de frittage des pastilles en fonction de la température, est tracée pour les deux rampes de température. Nous pouvons remarquer dans ce cas là, que les courbes ont la même allure, mais qu'elles ne sont pas similaires : pour une rampe de 50°C/h la vitesse maximale de frittage atteinte est d'environ de 3µm/min, alors que pour une rampe de 100°C/h, la vitesse maximale de frittage atteinte est d'environ de 5µm/min. Ceci indique que les contraintes de frittage, pour le traitement thermique dont la rampe est de 100°C/h, seront créées et relaxées plus vite que celles du traitement thermique dont la rampe est de 50°C/h. Ces différences de vitesse, au niveau de la création et de la relaxation des contraintes thermomécaniques, peuvent se traduire par une différence de microstructure du revêtement. Cela sera vérifié dans le paragraphe suivant grâce à une analyse de surface du revêtement fritté.

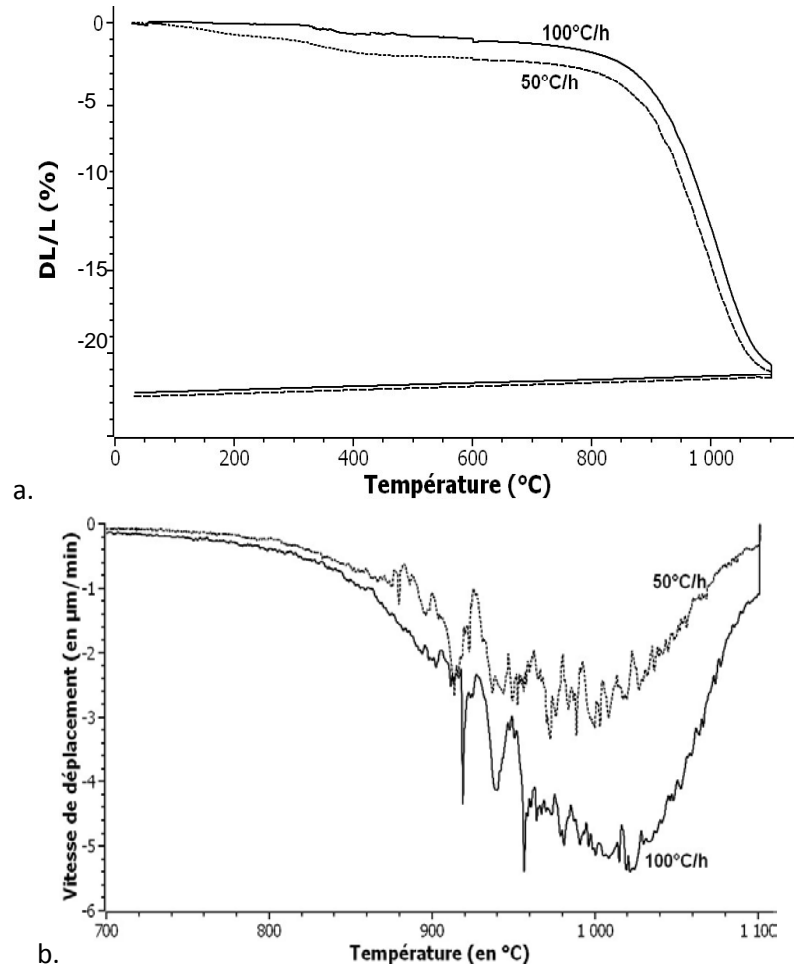


Figure III.18. Dilatométrie de pastilles de poudre A700 pour différentes vitesses de montée et de descente en température ; 100°C/h et 50°C/h, et un pallier à 1100°C de 2h a. Pourcentage de retrait, b. Vitesse de frittage

IV.3. Analyse des surfaces pour différents traitements thermiques

Différents traitements thermiques ont été appliqués sur des revêtements YSZ, afin d'observer, au niveau de leur microstructure, l'influence des paramètres de frittage. Les défauts observés sont quantifiés par analyse d'images (Figure III.22). Sur la Figure III.19, sont présentés les différents traitements thermiques étudiés. Le traitement thermique, dit de référence, est défini par des vitesses de montée et de descente en température de 100°C/h, avec un premier palier à 600°C pendant 1heure, permettant d'éliminer tous les composés organiques non calcinés après l'étape de séchage, et un second palier à 1100°C pendant 2heures, permettant le frittage du revêtement (traitement thermique référencé A). Les autres traitements thermiques étudiés sont présentés dans le Tableau III.4. Les épaisseurs des barrières thermiques choisies pour cette étude sont volontairement importantes (environ 300µm), afin d'augmenter l'ampleur des défauts qui se produisent lors des traitements thermiques appliqués. En comparaison, deux tests (échantillons A' et E) ont été réalisés sur des dépôts dont l'épaisseur est de 100µm environ.

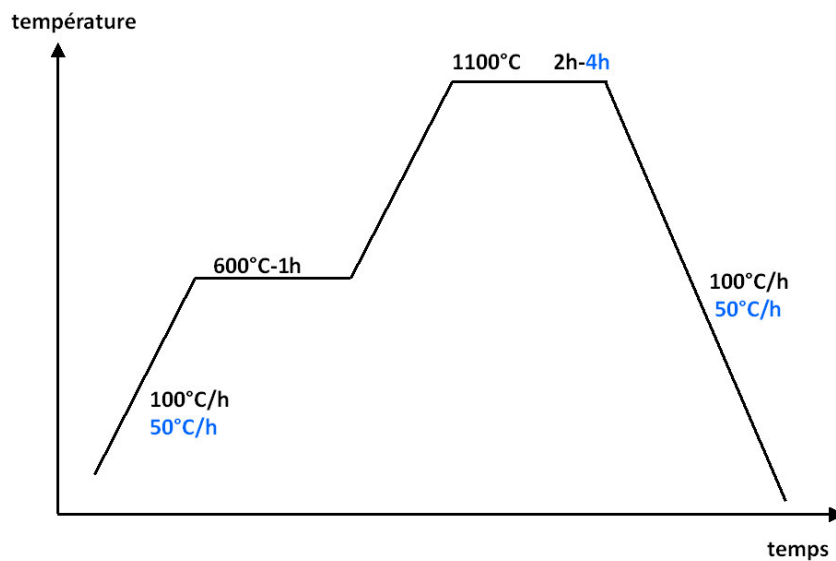


Figure III.19. Traitements thermiques de frittage des BT_{SG} YSZ, avec en bleu les paramètres qui ont été étudiés

Tableau III.4. Présentation des traitements thermiques appliqués aux différents revêtements

Référence échantillon	Vitesse de montée en température	Vitesse de descente en température	Durée du palier à 1100°C	Epaisseur
A	100°C/h	100°C/h	2h	300µm
A'	100°C/h	100°C/h	2h	100µm
B	100°C/h	100°C/h	4h	300µm
C	50°C/h	100°C/h	2h	300µm
D	100°C/h	50°C/h	2h	300µm
E	50°C/h	50°C/h	2h	100µm

La Figure III.20a présente l'état de surface du revêtement de 300µm d'épaisseur avant traitement thermique. Nous pouvons noter qu'il est parfaitement homogène et exempt de défauts. Les Figures III.20b et III.20c, présentent l'état de surface des revêtements après le traitement thermique référencé, respectivement A et A' (rampes de température 100°C/h, suivi d'un palier à 1100°C pendant 2heures). Les échantillons diffèrent par leurs épaisseurs, respectivement 300µm et 100µm. Ainsi, pendant le frittage d'un dépôt épais de 300µm, les contraintes emmagasinées sont telles, qu'elles mènent à la dégradation quasi totale du dépôt (90% d'endommagement : Figures III20.b et III.22). Par contre, pour un revêtement de 100µm d'épaisseur, les contraintes emmagasinées sont moins importantes et par conséquent conduisent à un dépôt présentant un meilleur état de surface (40% d'endommagement : Figures III20.c et III.22). Néanmoins, la relaxation des contraintes thermomécaniques durant le frittage se traduit toujours par la formation d'un réseau de microfissures. De par sa morphologie, ce réseau traduit donc la quantité de contraintes relaxées dans le revêtement, permettant ainsi d'évaluer les effets défavorables des différents traitements thermiques étudiés.

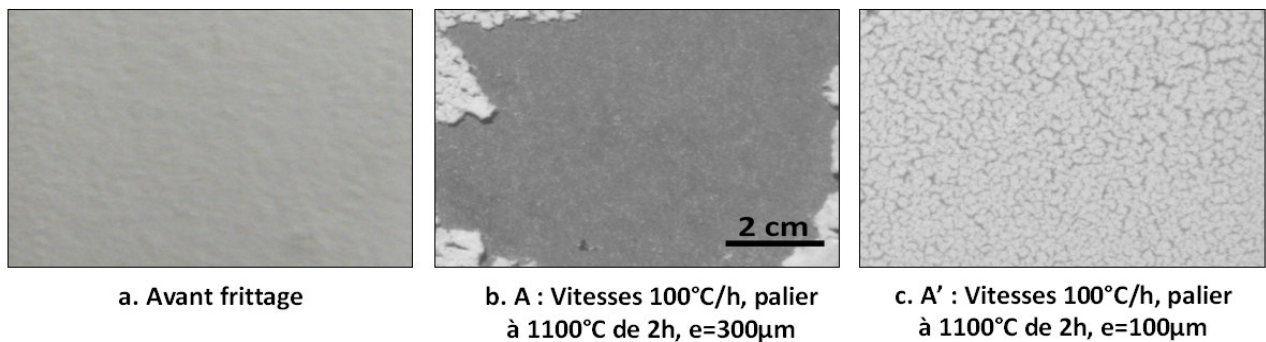


Figure III.20. Etat de surface des dépôts de YSZ, a. avant frittage, b. et c. après frittage pour deux épaisseurs différentes

La Figure III.21 montre l'état de surface des échantillons après différents traitements thermiques, référencés dans le Tableau III.4. Le traitement thermique B, dont le palier à 1100°C est de 4heures, génère un état de surface moins endommagé (60% : Figures III.21.a et III.22) que le traitement thermique A. L'allongement de la durée du palier peut induire une meilleure consolidation du revêtement durant le frittage, ce qui permet lors de la relaxation des contraintes, un meilleur ancrage du revêtement sur le substrat. Les Figures III.21b et III.21c présentent l'état de surface des revêtements ayant subi respectivement les traitements thermiques C et D. Les deux revêtements sont cohérents malgré la présence du réseau de microfissures. Dans ces cas là, le pourcentage d'endommagement est d'environ 40%, (Figure III.22). Par conséquent, nous pouvons affirmer que les vitesses de montée et de descente en température sont deux paramètres importants pour la maîtrise du frittage au sein des revêtements.

Enfin, la Figure III.21d, présente l'état de surface du revêtement ayant subi le traitement thermique référencé E. Dans ce cas, l'épaisseur du dépôt est d'environ 100µm. Nous pouvons comparer ainsi les traitements thermiques A' et E, qui diffèrent par leur rampe de montée et de descente en température. Les deux revêtements sont couvrants et cohérents et présentent un réseau de microfissures. Néanmoins, grâce à un traitement par analyse d'images, nous pouvons évaluer que la fraction surfacique de fissuration est plus importante pour l'échantillon A' (35%), que pour l'échantillon E (25%). Ceci traduit une meilleure consolidation du revêtement pour les traitements thermiques, dont les vitesses de montée et de descente en température sont plus lentes (échantillon E).

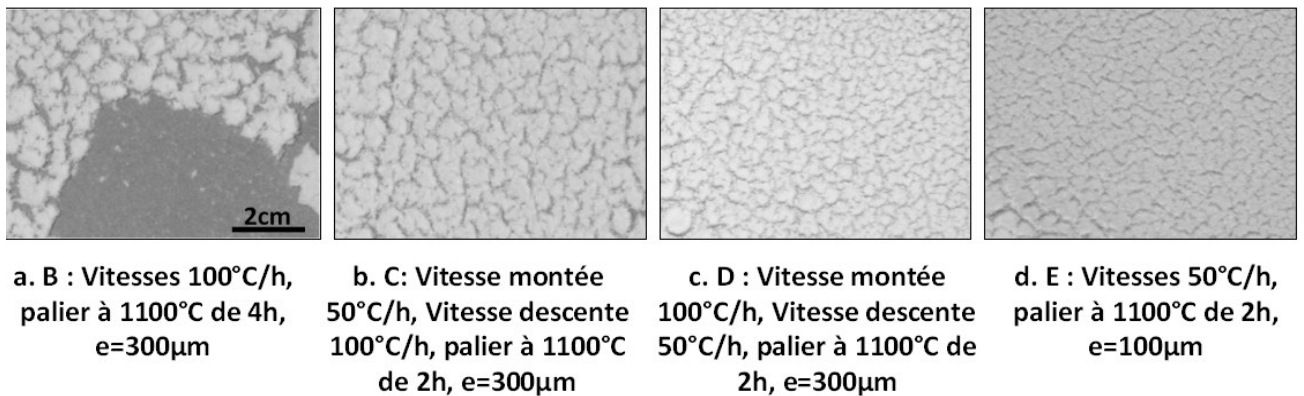


Figure III.21. Etat de surface pour les revêtements YSZ ayant subi différents traitements thermiques, référencés B, C, D et E dans le Tableau III.4

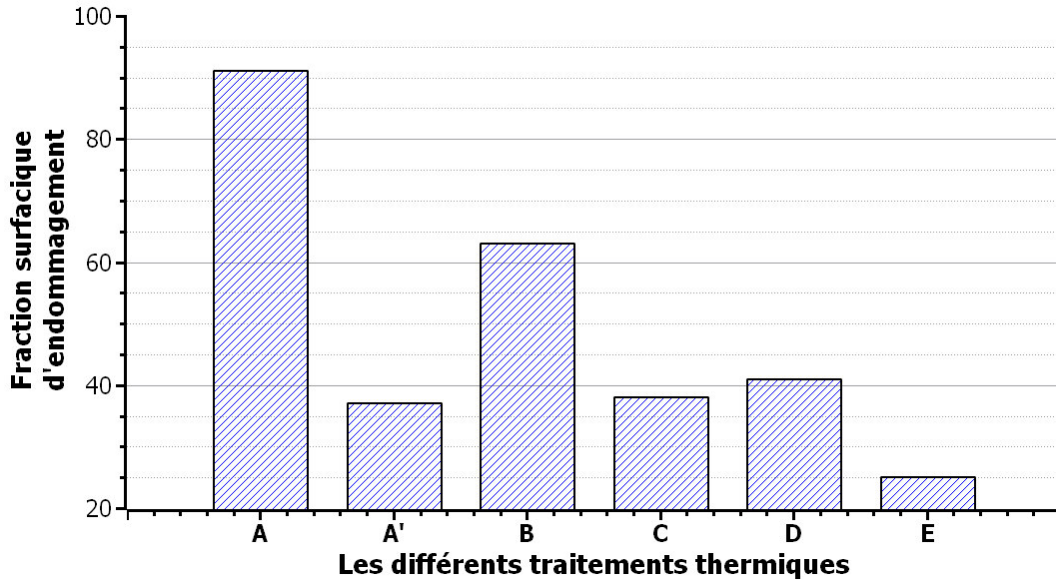


Figure III.22. Fraction surfacique d'endommagement obtenue par analyse d'images pour les différents revêtements de YSZ

Pour conclure, il a été montré l'influence des rampes de température des traitements thermiques sur la microstructure et l'état de surface des revêtements. La formation d'un réseau de microfissures est due à la création et à la relaxation des contraintes thermomécaniques durant le frittage des revêtements épais. La création de ce réseau de microfissures, s'il est correctement maîtrisé, n'entraîne pas la perte de l'intégrité du dépôt. Par conséquent, nous pouvons dire que le contrôle de l'épaisseur du revêtement et l'ajustement des rampes de montée et de descente en température permettent de maîtriser la création du réseau de microfissures. Le traitement thermique adopté consiste donc à effectuer des rampes de montée et de descente en température de 50°C/h et un palier de frittage de 2h à 1100°C.

IV.4. Evolution des microstructures en fonction de la température de frittage

Dans ce paragraphe, l'idée est d'interrompre le traitement thermique, afin d'observer l'état de surface du revêtement à différentes températures : 200°C, 600°C, 800°C et 1000°C. Pour ce faire, la rampe de montée en température est fixée à 100°C/h et celle de descente en température à 25°C/h pour limiter au maximum les effets dus à la relaxation des contraintes thermomécaniques pendant le refroidissement. Les états de surface sont observés par microscopie électronique à balayage en mode électrons rétrodiffusés.

Sur la Figure III.23a, nous pouvons observer que la fissuration apparaît dès 200°C (avant le frittage). Grâce à l'analyse d'images, la fraction surfacique de fissuration est évaluée à 7%. De plus, à la sortie du four, l'échantillon se colore en jaune et non en blanc. Cette couleur jaune peut être attribuée aux composés organiques issus du début de la décomposition du propoxyde de zirconium. Par conséquent, les produits de décomposition organiques migrent en surface du dépôt, colorant en jaune celui-ci. Ce phénomène et l'évaporation de solvant peut entraîner des contraintes au sein du dépôt, qui se traduisent par la fissuration évaluée à 7%.

De plus, nous pouvons souligner sur les Figures III.23b et III.23c, et sur le graphe de la Figure III.24, que la fraction surfacique de fissuration augmente peu (environ 1%) jusqu'à 800°C, signifiant que le frittage du dépôt n'a pas réellement commencé. A partir de 800°C, la fraction surfacique de fissuration augmente sensiblement traduisant le début de frittage du dépôt et la relaxation des contraintes de frittage dans le dépôt. A 1000°C, un réseau de microfissures dessine des cellules, elles-mêmes microfissurées.

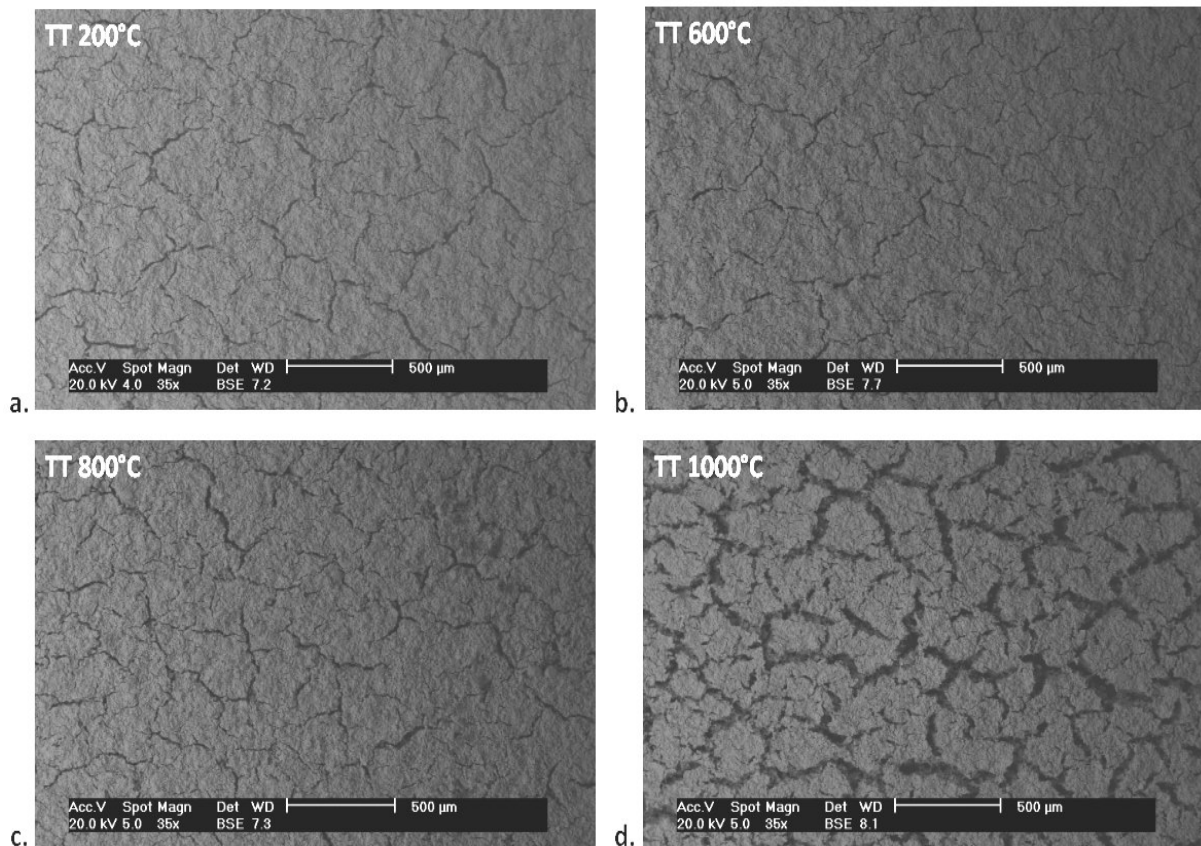


Figure III.23. Etat de surface de revêtements de YSZ à différentes températures du traitement thermique

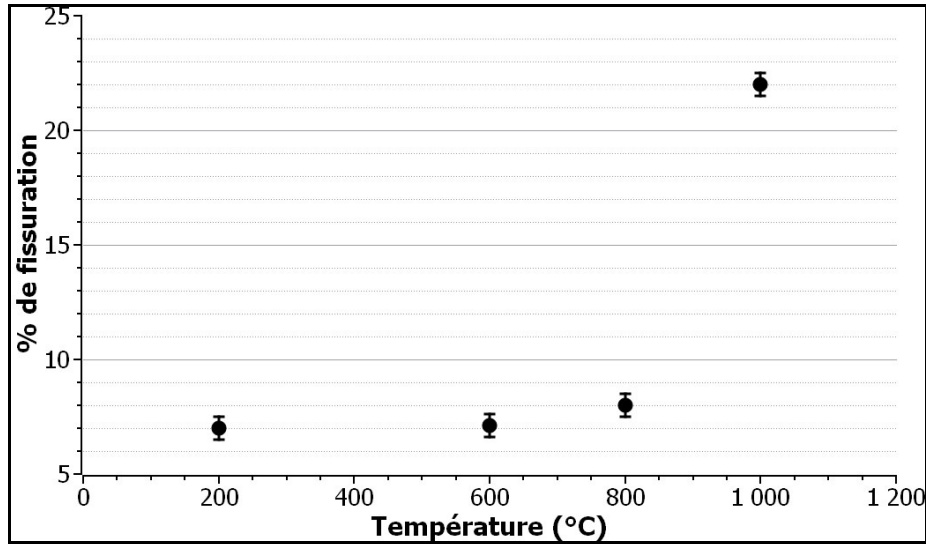


Figure III.24. Evolution de la fraction surfacique de fissurée des revêtements YSZ en fonction de la température du traitement thermique

Pour compléter cette étude, des mesures au rayonnement X synchrotron ont été réalisées à l'ESRF. Elles permettent de suivre in-situ (de façon continue pendant le traitement thermique), l'évolution des déformations élastiques dans le revêtement au cours de son frittage. Les informations issues de ces mesures peuvent être corrélées à la fraction surfacique fissurée observée à la surface des revêtements.

IV.5. Evolution in-situ de la déformation élastique durant le traitement thermique

Les mesures ont été réalisées par diffraction des rayons X par synchrotron sur la ligne à haute énergie ID15b à l'ESRF de Grenoble. La grande vitesse d'acquisition des spectres a permis de réaliser en dynamique les mesures durant le traitement thermique référencé A dans le paragraphe précédent (100°C/h pour les rampes de montée et de descente en température et un palier à 1100°C pendant 2h). Dans cette étude, la déformation élastique ε de la zircone yttrée a été estimée grâce au déplacement des pics de diffraction, i.e. de la distance inter-réticulaire d_{hkl} d'une famille de plans hkl, selon l'équation suivante :

$$\varepsilon = \frac{d^{hkl} - d_0^{hkl}}{d_0^{hkl}} \quad 3-2$$

avec d^{hkl} et d_0^{hkl} les distances inter-réticulaires des plans (hkl), respectivement contraints et non contraints.

Les données acquises par le détecteur 2D ont été intégrées afin d'obtenir des spectres « plus classiques » et exploitables pour suivre l'évolution de la position des pics de diffraction (Figure III.25). Les diffractogrammes sont tracés en fonction du vecteur de diffraction Q , qui est défini par l'équation 3-3. Le vecteur de diffraction étant inversement proportionnel à la distance inter-réticulaire des plans hkl , il est alors simple d'accéder aux distances d_{hkl} , pour un pic de diffraction d'une famille de plans hkl , à différentes températures.

$$Q = \frac{4\pi * \sin \theta}{\lambda} = \frac{2\pi}{d_{hkl}} \quad 3-3$$

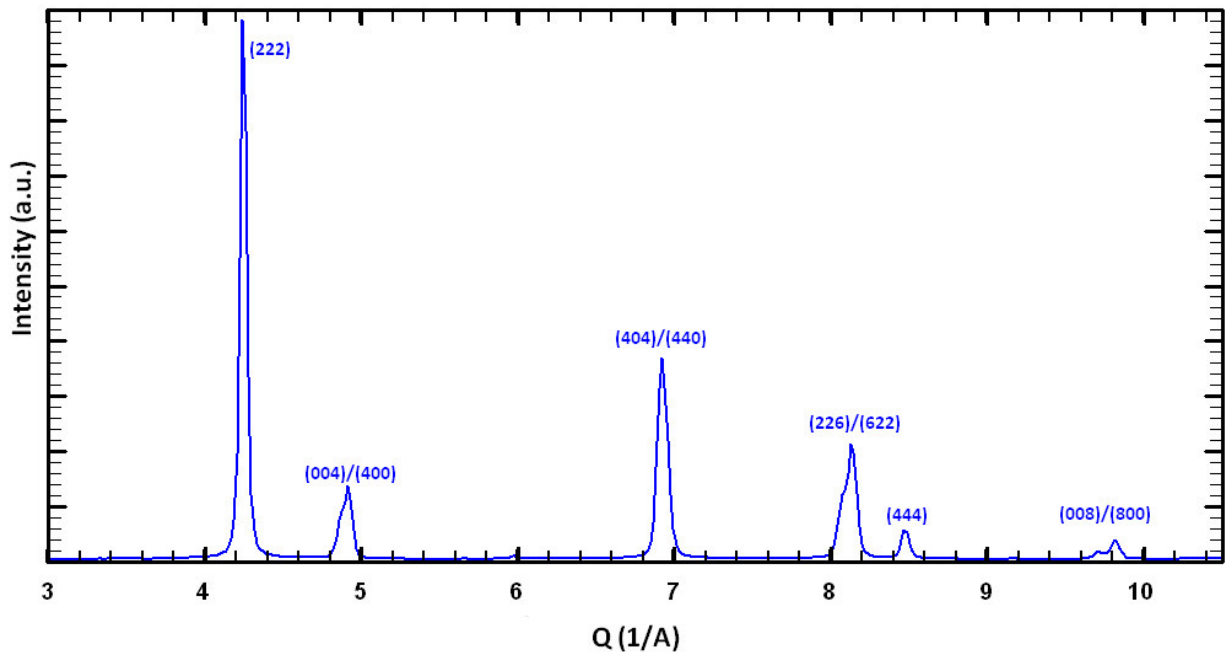


Figure III.25. Diffractogramme d'une BT_{SG} YSZ avant le traitement thermique

Pour le suivi de la déformation élastique durant le traitement thermique, le pic de diffraction étudié est celui de la famille de plans (404)/(440). Pour l'ensemble des spectres obtenus, le pic (404) a été ajusté par une fonction Pseudo-Voigt, prenant en compte l'asymétrie du pic de diffraction, afin d'obtenir la position de ce pic. La Figure III.26 présente les diffractogrammes obtenus à différentes températures pour ce pic de diffraction. Nous pouvons remarquer le déplacement du pic vers les petits angles jusqu'à la température de 1100°C, traduisant que le matériau subit des déformations élastiques en tension lors de la montée en température. A partir de 1100°C, le pic se déplace à nouveau vers les grands

angles, en relation avec la relaxation des déformations élastiques emmagasinées, lors du refroidissement. De plus, nous pouvons observer une évolution de la largeur du pic :

- avant le traitement thermique le pic de diffraction est large, ce qui peut être expliqué par la faible taille des cristallites provenant de la voie sol-gel (d'environ 10nm),

- à partir de 900°C, on constate un affinement du pic de diffraction, en liaison avec une augmentation de la taille des cristallites, et traduisant le début du processus de frittage.

Des méthodes, telle que celle développée par Williamson and Hall, permettraient de quantifier plus précisément cette évolution du profil du pic de diffraction. Notons tout de même que nous nous intéressons simplement à l'évolution de la position du pic de diffraction, i.e. à l'évolution de la déformation élastique.

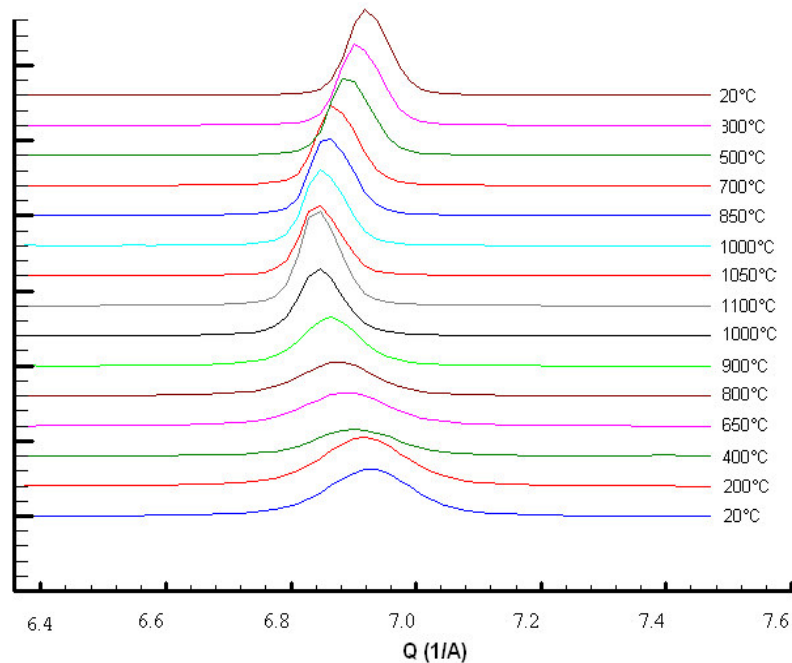


Figure III.26. Suivi du pic de diffraction (404) à différentes températures d'un revêtement YSZ

La déformation élastique a été calculée en utilisant l'équation 3-2, où d^{hkl}_0 correspond à la position du pic de diffraction (440) obtenu à la température ambiante avant le traitement thermique. La Figure III.27 montre l'évolution de la position du pic, et donc de la déformation durant le traitement thermique. Les erreurs expérimentales sont très faibles car elles sont principalement dues à la détermination de la position du pic de diffraction lors de l'ajustement. Ainsi, les barres d'erreurs ne sont pas représentées car elles sont de l'ordre de la taille du point.

La courbe noire représente la déformation élastique durant la montée en température, alors que la courbe grise représente l'évolution de la déformation élastique durant le refroidissement. Les courbes en pointillés, orange et rose, décrivent l'évolution de la dilatation de la céramique pour un coefficient de dilatation respectivement de $8,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (YSZ avant frittage) et $11 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (YSZ après frittage). Ainsi il est possible de différencier les déformations purement thermiques de celles dues à des phénomènes mécaniques et/ou chimiques.

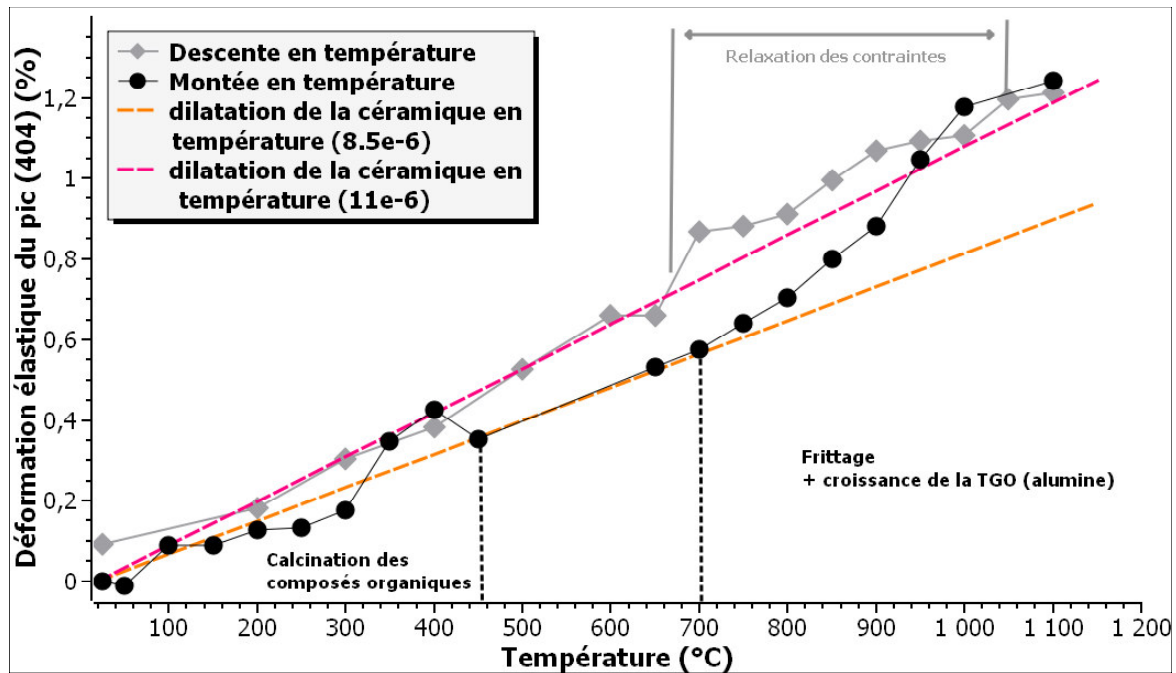


Figure III.27. Evolution des déformations élastiques dans une BT_{SG} YSZ durant le traitement thermique pour les plans (404)

Le graphe peut être découpé en plusieurs parties :

- dans la gamme $25 < T < 450^\circ\text{C}$: Dans cette partie, la déformation n'est pas linéaire et ne suit pas la courbe de dilatation thermique. Les écarts peuvent être assimilés à la calcination des composés organiques, encore présents après l'étape de l'élaboration du dépôt. En effet, des courbes d'ATG [2] ont montré que la décomposition des composés organiques se faisait entre 100 et 400°C .

- dans la gamme $450 < T < 700^\circ\text{C}$: Notons, qu'il y a une perte des données, en raison d'une coupure du faisceau. Cependant, il semblerait que la déformation suit la courbe de dilatation thermique, calculée avec un coefficient de dilatation de $8,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Nous pouvons

donc dire que la déformation est principalement due à de la dilatation thermique sous l'effet de la température.

- dans la gamme $700 < T < 1100^{\circ}\text{C}$: La courbe de déformation s'écarte de la courbe de dilatation. Cet écart peut être assimilé à l'oxydation de la sous-couche de liaison, qui forme des alumines de transition. En effet, l'alumine γ commence à apparaître vers 600°C . De plus, sur la Figure III.26, on observe un affinement du pic à partir de 900°C , qui traduit une augmentation de la taille des cristallites, et donc le début du frittage du revêtement. Ainsi de 900°C à 1100°C , la forte augmentation des déformations élastiques en tension peut être attribuée à la croissance de l'alumine et au frittage du revêtement. En effet, au cours du frittage, le substrat s'oppose au retrait du revêtement, entraînant ainsi un état contraint en tension de la barrière thermique.

- lors du refroidissement, dans la gamme $1100 > T > 650^{\circ}\text{C}$: La déformation élastique diminue de façon instable, mettant en évidence une relaxation « saccadée » des contraintes dans le revêtement. Cette relaxation pourrait être à l'origine de la création du réseau de microfissures hiérarchiques (fissures plus ou moins larges). Ainsi, étant donnée que le substrat a tendance à se contracter plus que le revêtement céramique, la formation du réseau de microfissures permet d'accommoder la différence des coefficients de dilatation entre le substrat et le revêtement.

- dans la gamme $650 > T > 25^{\circ}\text{C}$: La courbe de déformation suit la courbe de dilatation thermique, dont le coefficient de dilatation est de $11 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, suggérant que la déformation dans ce domaine est principalement due au retrait de la céramique.

- à $T = 25^{\circ}\text{C}$: Après le refroidissement, la déformation ne revient pas à sa valeur initiale : $\Delta\varepsilon = 0,1\%$. Cette déformation résiduelle est due au fait que l'état du système n'est pas le même avant et après le traitement thermique. En effet, durant le traitement thermique, les composés organiques ont été calcinés, la céramique s'est densifiée et a cristallisé, et enfin une fine couche d'alumine s'est formée à l'interface revêtement/substrat.

Cette déformation résiduelle peut être associée à une contrainte résiduelle, si l'on suppose que l'on est dans un milieu élastique, homogène et isotrope, selon la loi de Hooke :

$$\sigma = \varepsilon * E$$

3-4

En prenant comme valeur du module d'Young $E = 210\text{GPa}$, nous pouvons estimer les contraintes résiduelles après le traitement thermique à 21MPa .

Il est important de noter que la zone étudiée de la BT_{SG} est importante (environ 100 μ m² : surface impactée par le faisceau). Par conséquent la déformation, et donc la contrainte, correspond à une moyenne du gradient de déformation vraisemblablement présent dans l'épaisseur du revêtement (force de compression à l'interface substrat/revêtement, force de tension à la surface du revêtement).

Cette première étude de l'évolution *in-situ* de la déformation élastique dans les BT_{SG} au cours du traitement thermique, a permis de mettre en évidence, lors de la montée en température, l'impact de la calcination des composés organiques et surtout du frittage du revêtement et de la croissance de l'alumine. Lors du refroidissement, il semblerait que l'accommodation totale des contraintes thermomécaniques se fasse aux environs de 700°C. Cette température correspondrait à la fin de l'établissement d'un réseau de microfissures stable. Finalement, le taux de contrainte résiduelle a été estimé à une valeur de 21MPa à la fin du traitement thermique.

V. Renforcement par colmatage du réseau de microfissures des barrières thermiques obtenues par voie sol-gel

Dans le paragraphe III, il a été montré que l'endommagement en oxydation cyclique d'une BT_{SG} est initiée par la création d'un réseau de microfissures. Avec l'augmentation du nombre de cycles, les fissures évoluent jusqu'à une stabilisation de la fraction surfacique fissurée d'environ 20%. Puis l'endommagement se poursuit par l'écaillage localisé de la barrière thermique. Dans le but de renforcer thermo-mécaniquement ces barrières thermiques, l'idée est alors de provoquer et maîtriser la formation de ce réseau de microfissures par un pré-traitement thermique de frittage (voir paragraphe précédent), puis de renforcer la barrière thermique pré-fissurée par un colmatage à l'aide d'une étape supplémentaire de dépôt et un traitement thermique final de consolidation.

Ce paragraphe présente dans un premier temps le protocole expérimental mis en place pour le colmatage des fissures. Dans un second temps, est exposée l'influence des différents paramètres de colmatage, tels que le pourcentage massique de poudre dans le sol chargé, le nombre de dépôts et la technique de mise en œuvre sur la microstructure finale du revêtement. Les essais d'endommagement en oxydation cyclique sur ces barrières thermiques renforcées par pré-fissuration puis colmatage, seront présentés dans le chapitre 4.

V.1. Protocole expérimental de colmatage des fissures

Le colmatage des fissures est réalisé à l'aide d'une suspension de poudre YSZ commerciale (TOSOH-8Y), qui a pour caractéristique de présenter une structure quadratique et une taille de particules nanométrique et monodisperse (100nm environ). La poudre est dispersée dans un mélange d'eau ultrapure, de solvant (le 1-propanol) et dans un sol précurseur de YSZ. Les proportions massiques sont données dans le Tableau III.5. L'influence du pourcentage massique de poudre, corrélé à la viscosité de la suspension a été étudiée. Pour cela, des suspensions avec 10%mass, 20%mass et 40%mass de poudre ont été élaborées. La méthode utilisée pour le colmatage des fissures est le trempage-retrait (ou dip-coating selon la terminologie anglo-saxonne) dans un premier temps, puis la pulvérisation (ou spray-coating selon la terminologie anglo-saxonne) dans un second temps. Ainsi, en comparant les microstructures des différents échantillons, l'influence de la technique de dépôt a été évaluée. L'effet du nombre d'immersions, ainsi que de pulvérisation a également été examiné.

Tableau III.5. Suspension de YSZ commerciale TOSOH-8Y

	Masse (g)	Pourcentage massique
Poudre YSZ	5	21
Sol YSZ	5	21
Propan-1-ol	12,5	54
Eau	0,75	4

V.2. Influence du pourcentage massique de poudre dans le sol chargé

Le premier paramètre étudié est le pourcentage massique de poudre, qui impacte la viscosité du sol chargé. Ainsi il a été testé différentes configurations : échantillons colmatés avec des sols non chargés, chargés à 20%mass et 40%mass de poudre. Le nombre de trempage-retrait a été fixé à 2.

Dans le Tableau III.6, sont présentées les mesures de viscosité réalisées avec un rhéomètre monopoint à une température de 20°C. Ces valeurs permettent de comparer les viscosités des différents sols chargés. Néanmoins, cette mesure est délicate à cause des phénomènes complexes d'interactions entre la poudre et le sol. Nous pouvons tout de même observer que lorsque la quantité de poudre dans le sol augmente, la viscosité augmente aussi. Ces différences de viscosité induiront des profils de colmatage des fissures très différents.

Tableau III.6. Viscosité des sols chargés en fonction du pourcentage massique de poudre YSZ commerciale (TOSOH-8Y)

Suspension	Viscosité (mPa.s)
Sol YSZ avec 0%mass de poudre	3,8
Sol YSZ avec 10%mass de poudre	5,2
Sol YSZ avec 20%mass de poudre	6,3
Sol YSZ avec 40%mass de poudre	8,6

Sur la Figure III.28, sont présentés les profils de fissures avant et après colmatage avec divers sols : 0%mass, 20%mass et 40%mass de poudre de YSZ, permettant ainsi de caractériser et d'évaluer le taux de colmatage des fissures. Le Tableau III.7 donne les caractéristiques des différents échantillons. La profondeur moyenne des fissures est donnée pour chaque échantillon et correspond en valeur absolue à la distance entre la valeur moyenne de la surface et celle du fond de la fissure. Ainsi, nous pouvons voir sur la Figure III.28 le profil noir caractéristique d'un revêtement fissuré avant colmatage (échantillon A). Une limite haute et une limite basse sont définies, représentant respectivement la surface du dépôt et le niveau moyen des fonds des fissures. Le profil bleu représente le profil d'un revêtement dont le réseau fissuré est rempli avec un sol non chargé en poudre (échantillon B). La surface de ce revêtement (B), ainsi que le fond de fissure ont les mêmes limites que le dépôt avant colmatage (A). Dans ce cas là, le colmatage des fissures avec un sol non chargé est inefficace. Ceci est confirmé par la mesure de la valeur moyenne des profondeurs de fissures donnée dans le Tableau III.7. En effet, elles sont similaires pour ces deux échantillons. Le profil violet représente le profil de fissuration, après colmatage avec une suspension chargée à 20%mass de poudre (C). Même si la limite haute de ce revêtement (C) correspond à la surface du revêtement A, on note que les limites basses sont différentes, traduisant ainsi un apport de matière dans le fond des fissures. La profondeur de la fissure est alors évaluée à 55 μ m, confirmant ainsi le colmatage efficace des fissures (Tableau III.7). Enfin, le profil orange correspond à un profil de fissures d'un dépôt rempli avec une suspension chargée à 40%mass de poudre (D). Dans ce cas, la limite haute représentant la surface du revêtement A est décalée, traduisant un apport de matière à la surface de l'échantillon. Au contraire, la limite basse reste inchangée, signifiant que la matière apportée lors du colmatage ne s'est pas infiltrée davantage dans les fissures, mais se traduit par une surépaisseur. Ceci est confirmé par une valeur moyenne des profondeurs de fissures de 85 μ m.

Tableau III.7. Les différents revêtements de YSZ, ainsi que l'évaluation des profondeurs moyennes des fissures

Nom échantillon	%mass de poudre dans le sol de colmatage	Profondeur moyenne des fissures ΔZ (μm)
A	Non colmaté	65
B	0	65
C	20	50
D	40	85

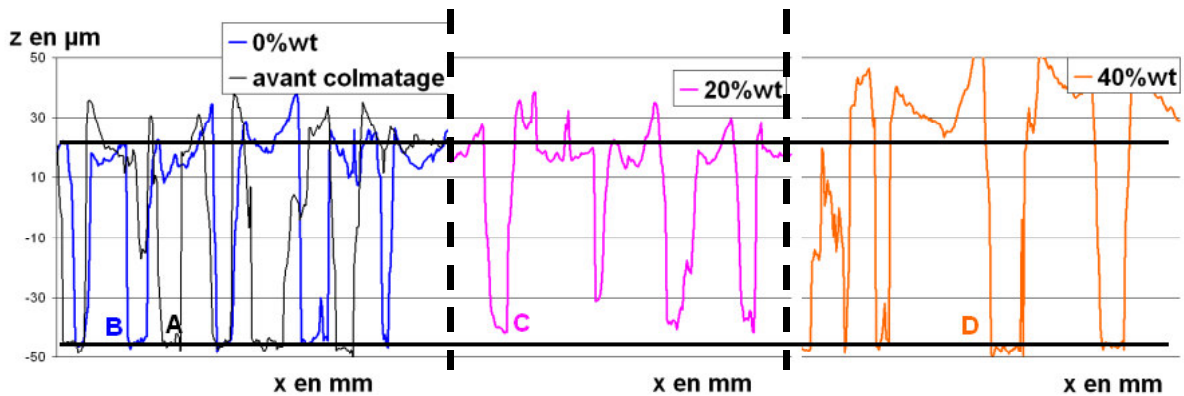


Figure III.28. Profils des fissures de revêtements YSZ, issus de l'analyse par profilométrie, en fonction du pourcentage massique de poudre dans le sol chargé pour le colmatage des fissures

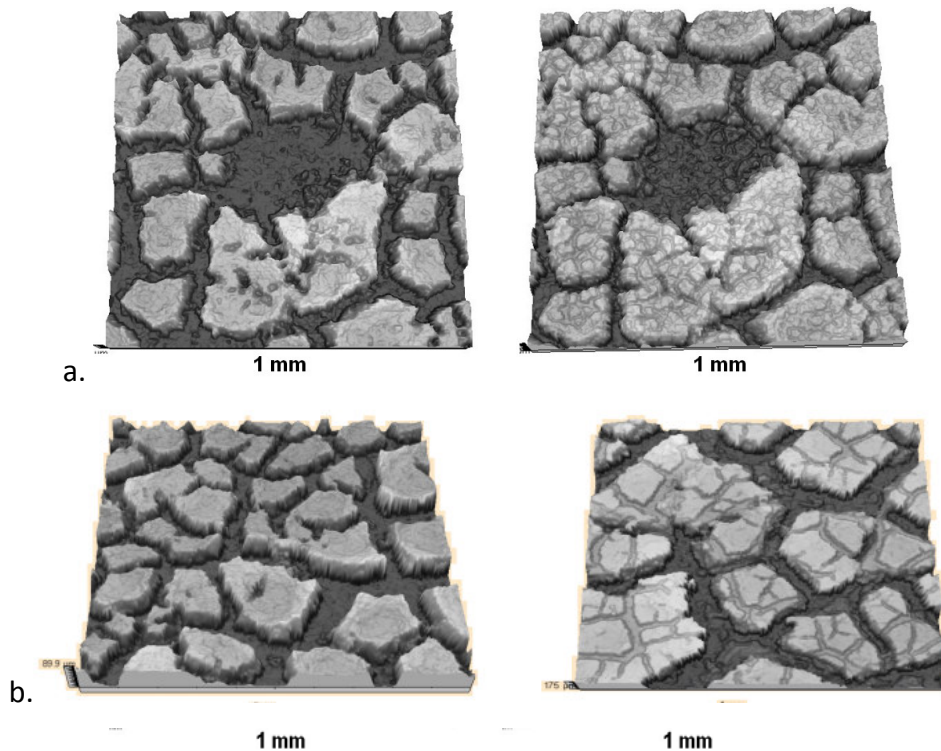
Compte tenu de ces résultats, nous pouvons conclure qu'une trop forte teneur en charge du sol (40%mass) ne permet pas au sol chargé de s'infiltrer correctement dans les microfissures et favorise l'ajout d'une surépaisseur de matière en extrême surface. Avec un sol non chargé, il n'y a pas assez d'apport de matière pour noter une différence significative avec l'échantillon avant colmatage. Le sol chargé à 20%mass permet de réaliser un bon compromis. En effet, il permet d'imprégner les fissures et de les combler, sans pour autant ajouter un surplus de matière en surface. La quantité de matière dans la suspension, directement corrélée à la viscosité du sol chargé, influence ainsi la façon dont la matière est répartie dans les fissures. Pour obtenir le meilleur colmatage possible, il est donc nécessaire d'ajuster le nombre d'immersions avec le sol à 20%mass.

V.3. Influence du nombre de dépôts

Dans le but d'augmenter la quantité de matière apportée lors du colmatage des fissures, le nombre d'immersions a été augmenté. Les échantillons colmatés avec 4, 6 et 8 immersions dans un sol chargé à 20%mass de poudre ont été étudiés par profilométrie.

Sur la Figure III.29, les surfaces avant et après colmatage sont présentées pour chaque échantillon. Sur la Figure III.29a, nous pouvons observer qu'après 4 immersions, la largeur des fissures diminue et il n'y a qu'une fine surépaisseur au niveau de la surface de l'échantillon (environ $5\mu\text{m}$), permettant ainsi un colmatage préférentiel du réseau de microfissures. L'augmentation du nombre d'immersions ne permet pas de diminuer la taille des fissures et la quantité de matière supplémentaire apportée se retrouve en surface du dépôt initial (Figures III.29b et III.29c). Nous pouvons voir sur la Figure III.30, l'évolution de cette surépaisseur, en fonction du nombre d'immersions. Cette surépaisseur augmente linéairement avec le nombre d'immersions. Au-delà de la 4^{ème} immersion, la matière apportée sera préférentiellement répartie sur la surface du revêtement. Cette surépaisseur de matière peut être préjudiciable vis-à-vis du renforcement thermomécanique des BT_{SG}, car elle peut créer de nouvelles contraintes ou des hétérogénéités de contraintes dans le dépôt (voir chapitre 4).

De cette étude, nous pouvons conclure que pour obtenir un colmatage optimal, il est nécessaire d'adapter la viscosité ainsi que le nombre d'immersions en fonction de la taille des fissures.



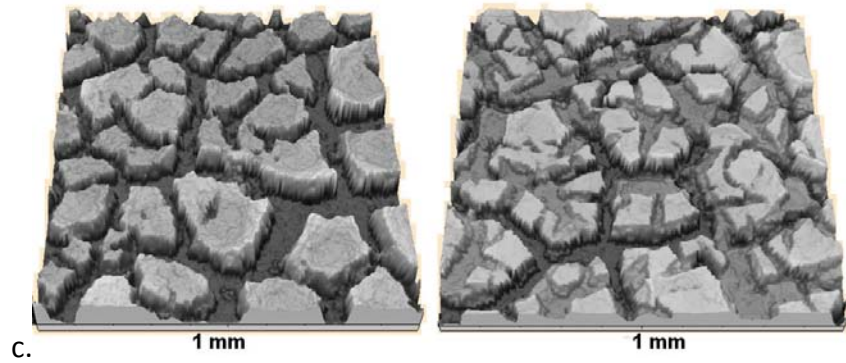


Figure III.29. Représentation 3D de la surface des échantillons avant (images de gauche) et après (images de droite) colmatage avec un sol chargé à 20%mass pour a. 4, b. 6, c. 8 immersions

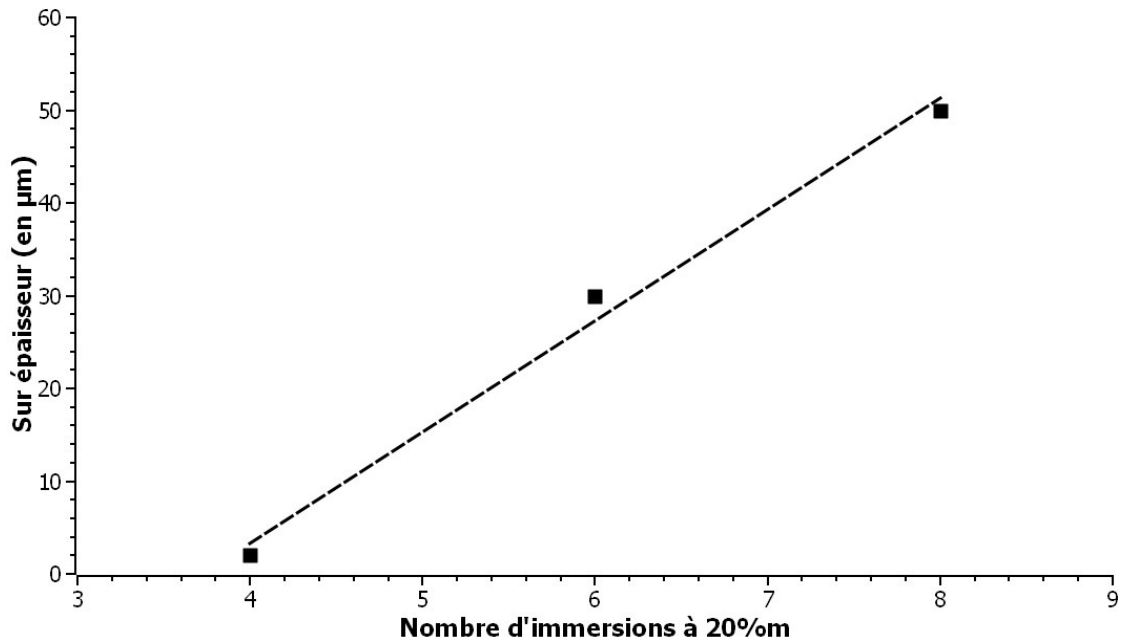


Figure III.30. Evaluation des surépaisseurs déposées en fonction du nombre d'immersions. Analyses issues des données de profilométrie 3D

V.4. Influence de la technique de dépôt

Les essais de colmatage précédents ont été réalisés par trempage-retrait. Mais afin d'étudier l'influence du procédé de colmatage sur la microstructure du revêtement colmaté, une autre méthode a été testée : la technique de pulvérisation. Sur la Figure III.31, nous pouvons visualiser l'état de surface, ainsi que le profil de fissures pour : a) un revêtement avant colmatage, b) un revêtement renforcé avec la méthode de trempage-retrait et c) un revêtement renforcé par pulvérisation. Pour les clichés b et c, les zones colorées

correspondent à la matière ajoutée lors de l'étape de colmatage des fissures. Les deux échantillons conservent les mêmes conditions de colmatage : 4 passes avec un sol chargé à 20% mass de poudre. Entre les deux échantillons, nous pouvons voir un état de surface différent, ainsi qu'un profil de colmatage des fissures très différent. En effet, dans le cas du dépôt renforcé avec la méthode de trempage-retrait, le colmatage est directionnel et dissymétrique : l'apport de matière est dirigé dans le sens de retrait de l'échantillon. A l'inverse, le colmatage des fissures réalisé par pulvérisation est homogène et symétrique. Cette différence de profil peut entraîner des différences au niveau du renforcement et donc des performances thermomécaniques du dépôt. En effet, la dissymétrie du colmatage, caractéristique d'un remplissage incomplet des fissures, pourrait engendrer des contraintes dans la barrière thermique durant les sollicitations en oxydation cyclique des échantillons. Cette hypothèse sera étudiée dans le chapitre suivant.

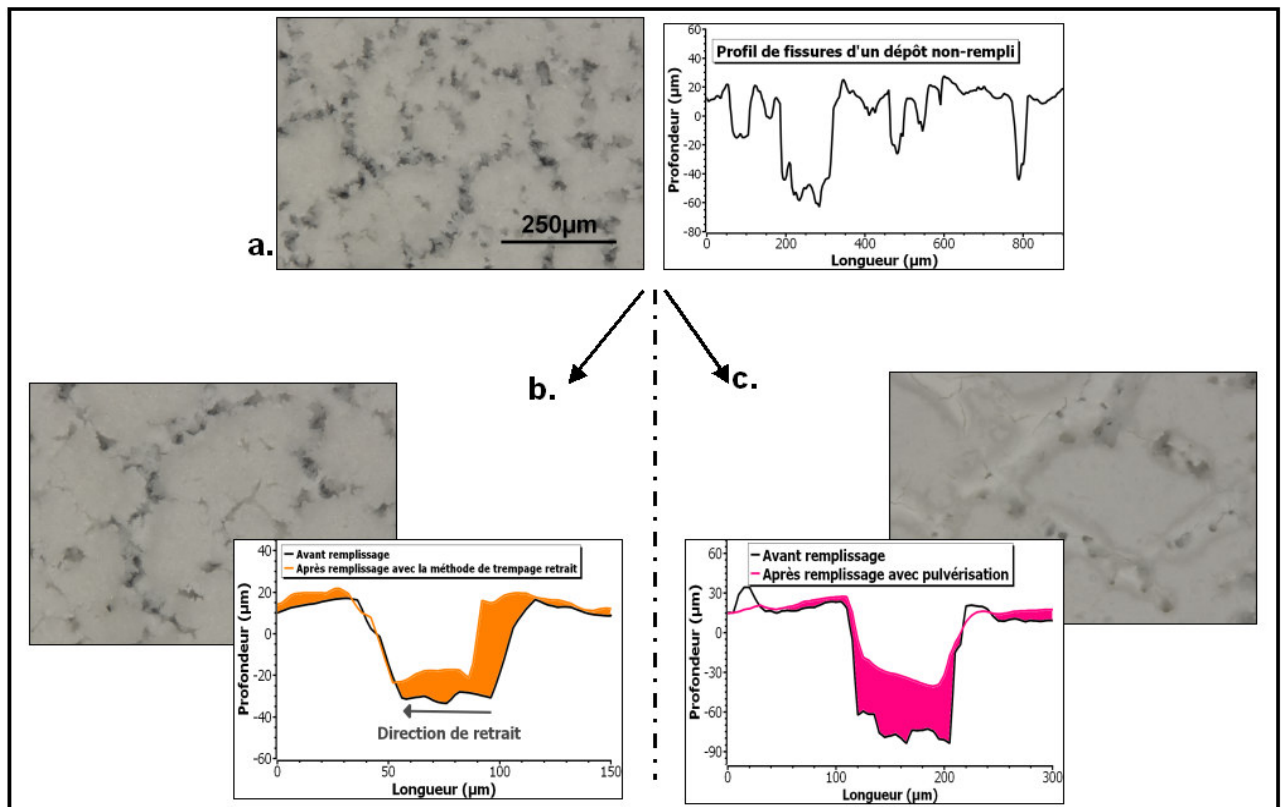


Figure III.31. Observations microscopiques de la surface des revêtements YSZ et profils de fissures correspondant, extraits des analyses profilométriques. Echantillon a. avant le colmatage, b. colmaté par trempage-retrait et c. colmaté par pulvérisation.

Ainsi, dans le but d'optimiser le colmatage des fissures pour obtenir une meilleure durabilité des revêtements en oxydation cyclique, il a été réalisé une étude mettant en évidence

l'évolution de la taille des fissures du dépôt après colmatage, en faisant varier le pourcentage massique et le nombre d'immersions. Il ressort de cette étude, que le seuil maximum du nombre de passes pour un sol chargé à 20%mass est de 4. Au delà de ce seuil, le colmatage des fissures n'est plus efficace et une surépaisseur se crée préférentiellement à la surface de l'échantillon.

V.5. Optimisation du colmatage des fissures

Afin d'optimiser le taux de colmatage des fissures sans créer de surépaisseur au niveau de la surface, il a été réalisé des remplissages successifs avec des sols de charges différentes. Sur la Figure III.32, sont représentés les profils de fissure pour un colmatage optimisé : a) avec la méthode de trempage-retrait et b) avec la méthode de pulvérisation. Pour les deux échantillons, 4 passes ont été réalisées avec un sol chargé avec 20%mass de poudre, suivies de deux passes avec un sol chargé seulement à 10%mass de poudre. Comme précédemment les fissures les plus profondes sont remplies et présentes les caractéristiques liées au procédé de colmatage des fissures : i.e. dissymétrique pour le trempage-retrait et une répartition homogène pour la pulvérisation.

De plus, le colmatage des micro-fissures est favorisé grâce au sol moins chargé (10%mass). Ainsi une répartition plus homogène de la matière devrait permettre de meilleures propriétés thermomécaniques de ces BT_{SG} renforcées. Ces tendances seront vérifiées dans le chapitre 4 après oxydation cyclique.

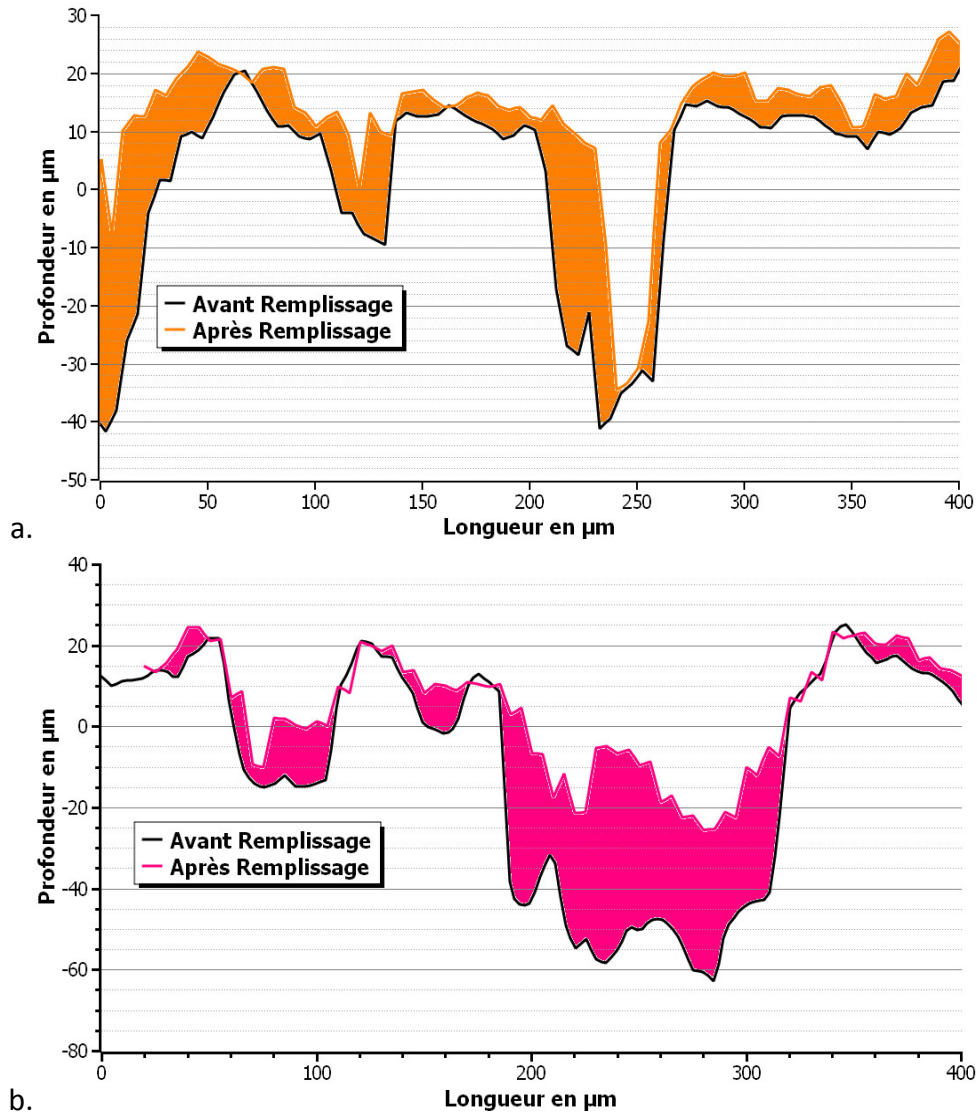


Figure III.32. Profils de fissure de revêtement YSZ, extraits des analyses profilométriques, obtenus après colmatage du réseau de fissures a. par trempage-retrait et b. par pulvérisation.

En parallèle, le profil des fissures a été observé en coupe au MEB par l'analyse en électrons rétrodiffusés (Figure III.33). Cette méthode d'observation permet de bien mettre en évidence la porosité des échantillons observés. Rappelons que le dépôt YSZ initial est constitué d'une poudre issue de la voie aérogel et donc de densité différente de celle utilisée pour le colmatage des fissures (poudre commerciale TOSOSH-8Y). Les échantillons observés ont été colmatés par pulvérisation d'une part (échantillon a) par 4 passes avec un sol chargé à 20%mass de poudre suivi de 2 passes avec un sol chargé à 10%mass de poudre, et d'autre part (échantillon b), avec 6 passes d'un sol chargé à 10%mass de poudre. Ainsi, nous pouvons distinguer sur ces observations la différence de nuance de gris entre la matière apportée lors de l'étape de colmatage de celle issue du dépôt initial. En bon accord avec les

analyses profilométriques précédentes, nous pouvons voir sur la Figure III.33a, que la matière s'est infiltrée dans la fissure et qu'une surépaisseur de quelques micromètres induisant un nivellement de la surface, est présente. Sur la Figure III.33b, nous pouvons noter une fissure colmatée par pulvérisation de 6 passes avec une suspension chargée à 10%mass et toujours très peu de surépaisseur à la surface de l'échantillon. Lorsque l'on se concentre sur l'interface entre la matière apportée lors de l'étape de colmatage et celle issue du revêtement initial, nous pouvons voir que la matière apportée épouse la topographie du dépôt initial. Par ailleurs, on note une pénétration de matière, ce qui traduit un bon ancrage mécano-chimique entre les deux matériaux.

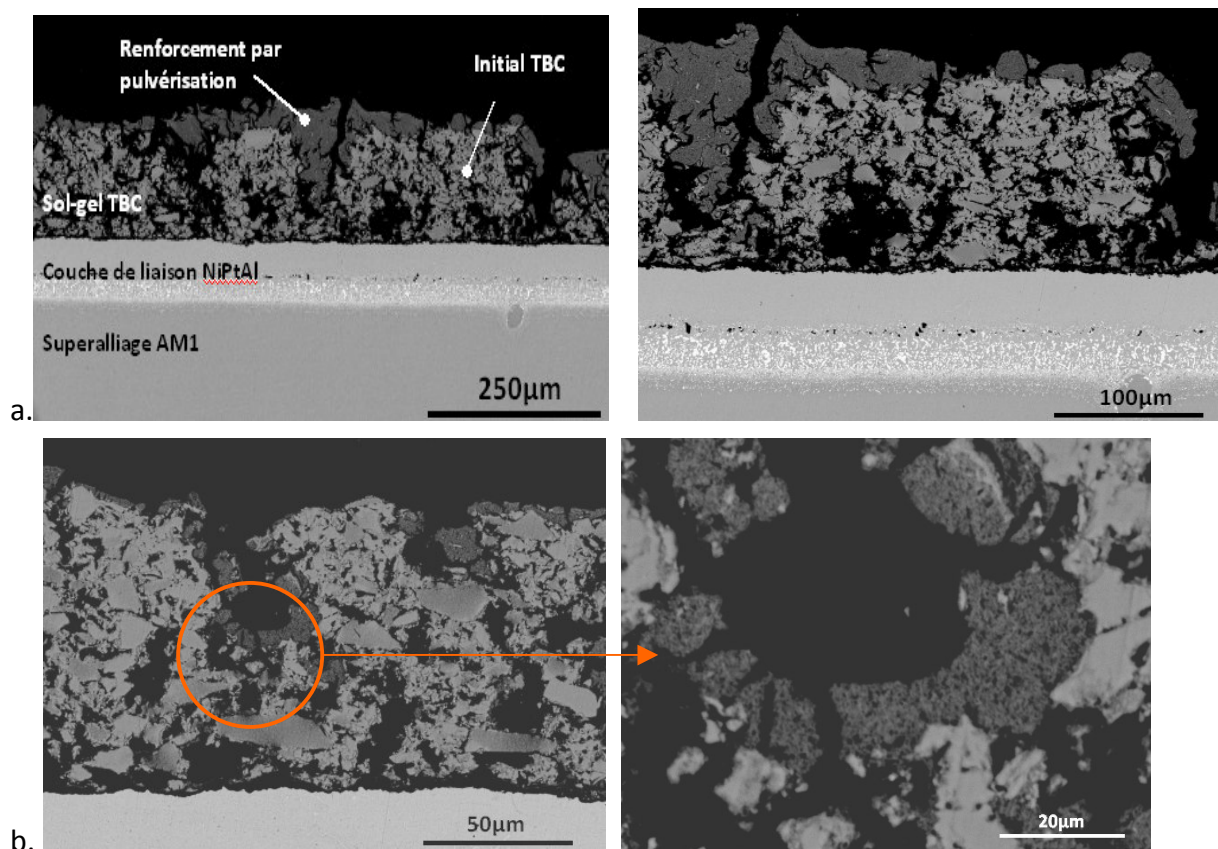


Figure III.33. Observation par MEB en électrons rétrodiffusés (contrastes chimiques). Coupes transverses de BT_{SG} YSZ renforcées par pulvérisation avec a). 4 passes avec un sol chargé à 20%mass de poudre et 2 passes avec un sol chargé à 10%mass de poudre et b). avec 6 passes avec un sol chargé à 10%mass de poudre.

En conclusion, le colmatage optimal des fissures initiales est possible en ajustant les paramètres, tels que la viscosité et le nombre de passe, en fonction de la taille des fissures. La méthode utilisée joue aussi un rôle important sur la façon dont la matière se répartit au

sein des fissures. Le chapitre suivant, permettra d'évaluer l'efficacité de ce renforcement, grâce à des tests d'oxydation cyclique.

VI. Conclusion du chapitre

Ce chapitre a tout d'abord contribué à présenter en détail les protocoles d'élaboration d'une barrière thermique synthétisée par la voie sol-gel. La Figure III.34, ci-après, résume sous forme de schéma synthétique la méthodologie et les apports du chapitre 3, ainsi que la transition avec le chapitre 4. Une étude du séchage entre chaque couche déposée a permis de définir les éléments nécessaires pour garantir un minimum de fissuration avant le frittage. Après un traitement thermique de frittage à 950°C (température utilisée dans les travaux initiaux [1, 2]), des essais préliminaires d'oxydation cyclique à faible nombre de cycles, ont montré que le frittage de la couche de céramique est à l'origine de la création d'une fissuration rapide. Ce réseau de fissures interconnectées induit, au delà des 20 cycles initiaux, l'écaillage localisé et partiel de la BT_{SG}. Cette fissuration étant inhérente à l'étape de frittage, il est apparu judicieux de réaliser le traitement thermique à 1100°C, température d'utilisation des barrières thermiques, et d'optimiser les vitesses de montée et de descente en température. Au delà de la mise en évidence de ce processus caractéristique de dégradation des BT_{SG} par fissuration progressive, il a été entrepris d'étudier si ce phénomène particulier, provoqué volontairement par un traitement thermique de préfissuration, pouvait après un colmatage final, constituer une étape d'un procédé de renforcement de barrières thermiques. Ainsi, l'optimisation du procédé de colmatage s'est ensuite articulée autour de trois paramètres essentiels : la concentration en poudre des sols chargés, le nombre de dépôt et la technique de colmatage. Il en est ressorti qu'il est nécessaire d'adapter le pourcentage massique de poudre et le nombre de dépôt en fonction de la taille des fissures. D'autre part, selon la technique de colmatage utilisée, différentes microstructures peuvent être obtenues : dissymétrique par la méthode de trempage-retrait et homogène par la méthode de pulvérisation. Dans le chapitre 4, après l'analyse de l'influence de différents paramètres intrinsèques (procédé, matériaux) et extrinsèques (conditions d'essais) du système barrière thermique sur le comportement en oxydation pour un faible nombre de cycles (100 cycles), les revêtements optimisés seront testés selon des procédures d'oxydation à grand nombre de cycles (1000 cycles et au delà).

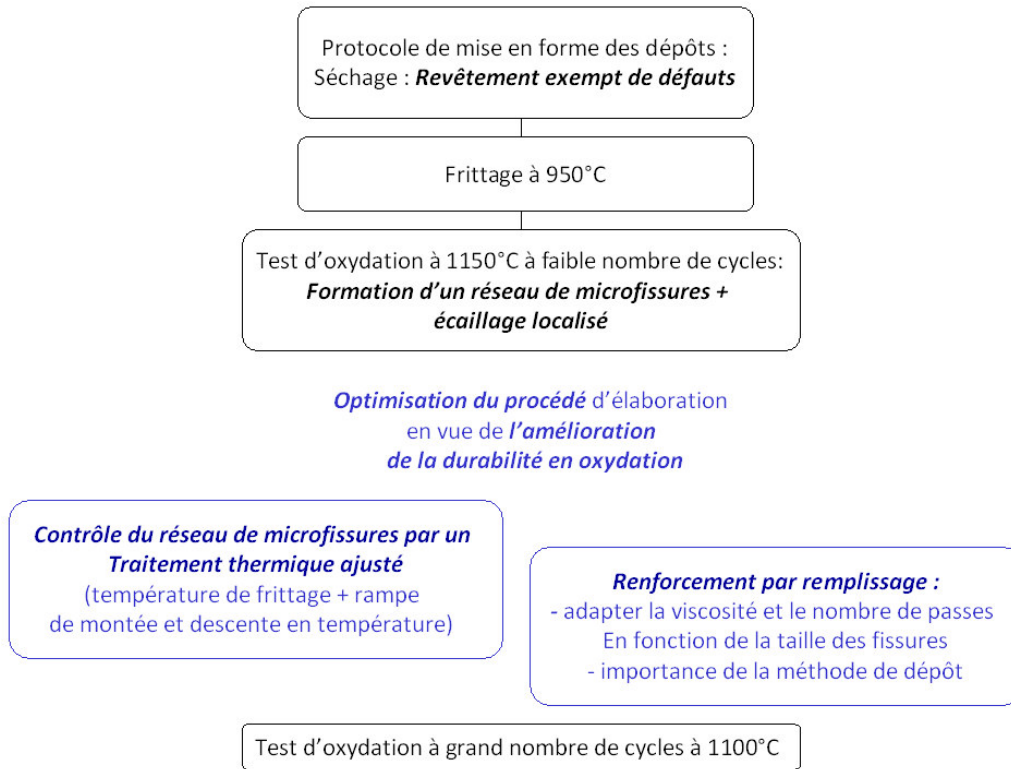


Figure III.34. Bilan schématique du chapitre 3

Références bibliographiques

- [1] J. Fenech, Nouvelles compositions de revêtements de zircone substituée (Y, La, Sm, Er) élaborés par la voie sol-gel : Applications aux barrières multicouches, en Science et Génie des Matériaux. (2010), Université de Toulouse.
- [2] C. Viazzi, Elaboration par le procédé sol-gel de revêtements de zircone yttrée sur substrats métalliques pour l'application barrière thermique. en Science et Génie des Matériaux (2007), Université de Toulouse.
- [3] C. Viazzi, J.P. Bonino, F. Ansart, and A. Barnabe, Structural study of metastable tetragonal YSZ powders produced via a sol-gel route, Journal of alloys and compounds. 452, (2008), p. 377-383.
- [4] M. Shane, and M.L. Mecartney, Sol-gel Synthesis of zirconia barrier coatig, Journal of Materials Science. 25, (1990), p. 1537-1544.

- [5] C. Viazzi, A. Deboni, J.Z. Ferreira, J.P. Bonino, and F. Ansart, Synthesis of Yttria Stabilized Zirconia by sol-gel route: Influence of experimental parameters and large scale production, *Solid State Sciences*. 8, (2006), p. 1023-1028.
- [6] M. Lechna, I. Holowacz, A. Ulatowska, and H. Podbielska, Optical properties of sol-gel coatings for fiberoptic sensors, *Surface and Coatings Technology*. 151-152, (2002), p. 299-302.
- [7] G. Brasse, C. Restoin, J.-L. Auguste, S. Hautreux, J.-M. Blondy, A. Lecomte, F. Sandoz, and C. Pedrido, Nanoscaled optical fibre obtained by the sol-gel process in the SiO₂-ZrO₂ system doped with rare earth ions, *Optical Materials*. 31, (2009), p. 765-768.
- [8] X. Orignac, D. Barbier, X.M. Du, R.M. Almeida, O. McCarthy, and E. Yeatman, Sol-gel silica/titania-on-silicon Er/Yb-doped waveguides for optical amplification at 1.5 μm, *Optical Materials*. 12, (1999), p. 1-18.
- [9] Y. Sheng, L. Liang, Y. Xu, D. Wu, and Y. Sun, Low-temperature deposition of the high-performance anatase-titania optical films via a modified sol-gel route, *Optical Materials*. 30, (2008), p. 1310-1315.
- [10] D.D. Claudio, A.R. Phani, and S. Santucci, Enhanced optical properties of sol-gel derived TiO₂ films using microwave irradiation, *Optical Materials*. 30, (2007), p. 279-284.
- [11] A. Ghasemi, T. Shahrabi, A.A. Oskuie, H. Hasannejad, and S. Sanjabi, Effect of heat treatment on corrosion properties of sol-gel titania-ceria nanocomposite coating, *Journal of Alloys and Compounds*. 504, (2010), p. 237-242.
- [12] J.B. Cambon, F. Ansart, J.P. Bonino, and V. Turq, Effect of Cerium Concentration on corrosion resistance and polymerization of hybrid sol-gel coating on martensitic stainless steel, *Progress in Organic Coating*, 75, (2012), p.486-493.
- [13] M. Schem, T. Schmidt, J. Gerwann, M. Wittmar, M. Veith, G.E. Thompson, I.S. Molchan, T. Hashimoto, P. Skeldon, A.R. Phani, S. Santucci, and M.L. Zheludkevich, CeO₂-filled sol-gel coatings for corrosion protection of AA2024-T3 aluminium alloy, *Corrosion Science*. 51, (2009), p. 2304-2315.

- [14] A.-P. Romano, M. Fedel, F. Deflorian, and M.-G. Olivier, Silane sol-gel film as pretreatment for improvement of barrier properties and filiform corrosion resistance of 6016 aluminium alloy covered by cathodic coating, *Progress in Organic Coating*. 72, (2011), p. 695-702.
- [15] K.J. Croes, A.J. Vreugdenhil, M. Yan, T.A. Singleton, S. Boraas, and V.J. Gelling, An electrochemical study of corrosion protection by in situ oxidative polymerization in phenylenediamine crosslinked sol-gel hybrid coatings, *Electrochimica Acta*. 56, (2011), p. 7796-7804.
- [16] W. Zhang, W. Liu, and C. Wang, Tribological investigations of sol-gel ceramic films, *Science in China*. 45, (2002), p. 84-91.
- [17] D.J. Taylor, P.F. Fleig, and R.A. Page, Characterization of nickel titanate synthesized by sol-gel processing, *Thin Solid Films*. 408, (2002), p. 104-110.
- [18] W. Liu, Y. Chena, G.-T. Kou, T. Xua, and D.C. Sun, Characterization and mechanical/tribological properties of nano Au-TiO₂ composite thin films prepared by a sol-gel process, *Wear*. 254, (2003), p. 994-1000.
- [19] A.R. Choudhury, T. Ezz, and L. Li, Synthesis of hard nano-structured metal matrix composite boride coatings using combined laser and sol-gel technology, *Materials Science and Engineering A*. 445-446, (2007), p. 193-202.
- [20] G.W. Scherer, Theory of Drying, *Journal American Ceramic Society*. 73, (1990), p. 3-14.
- [21] W. Lan, and P. Xiao, Constrained drying of aqueous Yttria-Stabilized Zirconia Slurry on a substrate. I : Drying Mechanism, *Journal American Ceramic Society*. 89, (2006), p. 1518-1522.
- [22] V. Lazarus, and L. Pauchard, From craquelures to spiral crack pattern : influence of layer thickness on the crack pattern induced by desiccation, *Soft Matter*. 7, (2011), p. 2552-2559.
- [23] A. Díaz-Parralejo, A.L. Ortiz, R. Caruso, and F. Guiberteau, Effect of type of solvent alcohol and its molar proportion on the drying critical thickness of ZrO₂-3 mol%

- Y2O3 films prepared by the sol–gel method, *Surface & Coatings Technology*. 205, (2011), p. 3540-3545.
- [24] L. Pauchard, V. Lazarus, B. Abou, K. Sekimoto, G. Aitken, and C. Lahanier, Craquelures dans les couches picturales des peintures d'art, *Reflète de la physique*. 3.
- [25] W. Lan, and P. Xiao, Constrained drying of an aqueous yttria-stabilized zirconia slurry on a substrate. II: Binary particle slurry, *Journal American Ceramic Society*. 90, (2007), p. 2771-2778.
- [26] L. Pauchard, B. Abou, and K. Sekimoto, Influence of Mechanical Properties of Nanoparticles on macrocrack formation, *Langmuir*. 25, (2009), p. 6672-6677.
- [27] T.M. Shaw, Drying as an immiscible displacement process with fluid counterflow, *Physical Review Letters*. 59, (1987), p. 1671-1674.
- [28] J. Sniezewski, Etude in-situ sous gradient thermique de l'écaillage d'alliage aluminoformeurs et de barrières thermiques aéronautiques, en Génie Mécanique, Mécanique des Matériaux (2009) Institut National Polytechnique de Toulouse.
- [29] D.R. Mumm, A.G. Evans, and I.T. Spitsberg, Characterization of a cyclic displacement instability for a Thermally Grown Oxide in a Thermal Barrier System, *Acta Materialia*. 49, (2001), p. 2329-2340.
- [30] V.K. Tolpygo, and D.R. Clarke, Morphological evolution of thermal barrier coatings induced by cyclic oxidation, *Surface and Coatings Technology*. 163-164, (2003), p. 81-86.
- [31] V.K. Tolpygo, D.R. Clarke, and K.S. Murphy, Oxidation-induced failure of EB-PVD thermal barrier coatings, *Surface & Coatings Technology*. 146-147, (2001), p. 124-131.
- [32] A. Vande-Put, D. Oquab, and D. Monceau, Characterization of TBC systems with NiPtAl or NiCoCrAlYTaN bond coatings after thermal cycling at 1100°C: a comparative study of failure mechanisms, *Materials Science Forum*. (2008), p. 213-221.
- [33] J. Sniezewski, Y. LeMaout, P. Lours, L. Pin, V.M. Bekale, D. Monceau, D. Oquab, J. Fenech, F. Ansart, and J.P. Bonino, Sol-Gel Thermal Barrier Coatings: Optimization of

- the Manufacturing Route and Durability Under Cyclic Oxidation, Surface and Coatings Technology. 205, (2010), p. 1256-1261.
- [34] C.L. Martin, and R.K. Bordia, The effect of a substrate on the sintering of constrained films, *Acta Materialia*. 57, (2009), p. 549-558.
- [35] X.-J. Lu, X. Wang, and P. Xiao, Nanoindentation and residual stress measurements of yttria-stabilized zirconia composite coatings produced by electrophoretic deposition, *Thin Solid Films*. 494, (2005), p. 223-227.
- [36] X.-J. Lu, and P. Xiao, Constrained sintering of YSZ/Al₂O₃ composite coatings on metal substrates produced from electrophoretic deposition, *Journal of the European Ceramic Society*. 27, (2007), p. 2613-2621.
- [37] P. Cai, D. Green, and G. Messing, Constrained Densification of Alumina/Zirconia hybrids Laminates, I: Experimental observations of Processing Defects, *Journal American Ceramic Society*. 80, (1997), p. 1929-1939.
- [38] D. Gendron, Etude numérique expérimentale du frittage à l'échelle du grain. en *Physico-Chimie de la Matière Condensée*, (2001) Université de Bordeaux 1.
- [39] P. Cai, D. Green, and G. Messing, Constrained densification of Alumina/Zirconia Hybrid Laminates, II : Viscoelastic Stress COmputation, *Journal American Ceramic Society*. 80, (1997), p. 1940-1948.
- [40] X. Wang and P. Xiao, Residual stresses and constrained sintering of YSZ/Al₂O₃ composite coatings, *Acta Materialia*. 52, (2004), p. 2591-2603.

Chapitre 4.

Endommagement en oxydation cyclique des barrières thermiques

Chapitre 4. Endommagement en oxydation cyclique des barrières thermiques

I. <u>Mécanisme d'endommagement en oxydation des barrières thermiques issues de la voie sol-gel</u>	-113-
I.1. Cinétique et température critique d'écaillage	-113-
I.2. Paramètres impactant la durabilité des barrières thermiques issues de la voie sol-gel	-116-
I.3. Bilan	-126-
II. <u>Optimisation de la durée de vie des barrières thermiques issues de la voie sol-gel</u>	-128-
II.1. Colmatage du réseau de microfissures	-129-
II.2. Effet de la pré-oxydation du substrat	-140-
II.3. Comparaison entre une barrière thermique issue de la voie sol-gel et une issue de la voie EB-PVD	-145-
II.4. Bilan	-146-
III. <u>Conclusion du chapitre</u>	-147-
<u>Références bibliographiques</u>	-149-

Les barrières thermiques en service sont soumises à de nombreux modes de dégradation. Par conséquent, il est important de les tester dans des conditions qui se rapprochent le plus possible de leurs conditions de fonctionnement, afin de modéliser leur comportement, de prévoir leur durée de vie et d'améliorer leurs performances.

Dans ce chapitre, l'objectif est de caractériser l'endommagement en oxydation cyclique des barrières thermiques issues de la voie sol-gel (BT_{SG}), dont le procédé d'élaboration a été présenté et optimisé dans le chapitre précédent. Les conditions des tests d'oxydation cyclique réalisés, tentent de reproduire au mieux les conditions de service de barrières thermiques YSZ déposées sur les superalliages constituant les aubes de turbine des moteurs d'avion, c'est-à-dire :

- une montée en température rapide représentant la phase de décollage,
- un palier à 1100°C durant 1h représentant le vol stationnaire d'un moyen courrier
- et enfin un refroidissement rapide, représentant l'arrêt du moteur.

Dans un premier temps, nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux mécanismes d'endommagement des BT_{SG}, plutôt qu'à leur durée de vie. En effet, il n'existe pas à notre connaissance, de données bibliographiques pour ce qui concerne ces barrières thermiques d'un nouveau type. Ainsi, nous avons tenté d'identifier les températures critiques d'écaillage, ainsi que les contraintes et les déformations associées au cyclage thermique. De plus, l'influence de différents paramètres sur l'endommagement en oxydation cyclique a été étudiée. Ces paramètres sont l'épaisseur du revêtement, la composition de la couche de liaison, la température d'oxydation et le gradient thermique appliqué dans le revêtement. Pour cette première partie de l'étude, les BT_{SG} n'ont subi qu'un traitement thermique final à 950°C, afin d'identifier au mieux la fissuration et l'écaillage durant les essais en oxydation. Ces essais ont été réalisés à faible nombre de cycles, i.e. à une température de 1150°C, afin d'amplifier et d'accélérer les phénomènes d'endommagement sous oxydation.

Dans un second temps, l'étude porte sur l'optimisation de la durée de vie des BT_{SG}. Dans le chapitre 3-§III, il est signalé qu'une pré-fissuration de la BT_{SG} apparaît dès les premières sollicitations en température. Ce pré-endommagement correspond à la création d'un réseau de microfissures inhérent au procédé d'élaboration, et notamment au frittage du revêtement. Ce réseau de microfissures n'est a priori pas préjudiciable pour la durée de vie de la barrière thermique, lorsqu'il est stabilisé par un traitement thermique à 1100°C. Ainsi, dans le chapitre 3-§V, il est proposé après l'établissement du réseau de microfissures, que celui-ci soit stabilisé par un colmatage des fissures, afin d'améliorer la tenue thermomécanique du revêtement. Ces systèmes renforcés seront alors ensuite testés en oxydation cyclique, afin d'évaluer leurs performances, en termes de durée de vie. De plus, une étude sur la pré-oxydation des substrats est également présentée. Enfin, un échantillon

entièrement optimisé, i.e. dont le substrat a subi une pré-oxydation avant l'élaboration du dépôt et une pré-fissuration colmatée de la couche de céramique YSZ, a été testé en oxydation cyclique et comparé à un échantillon fabriqué par la méthode EB-PVD.

I. Mécanisme d'endommagement en oxydation cyclique des barrières thermiques issues de la voie sol-gel

Nous avons montré dans l'étude précédente que pendant les premiers cycles d'oxydation à 1150°C, apparaît un réseau de microfissures à la surface de la BT_{SG}. La formation de ce réseau résulte des contraintes thermomécaniques biaxiales lors de l'exposition du revêtement à haute température. Celles-ci peuvent être associées aux contraintes de frittage, aux contraintes thermiques, ainsi qu'aux contraintes dues à la croissance de la TGO sous-jacente. L'étendue et la morphologie du réseau de microfissures sont fortement dépendantes de l'épaisseur de la barrière thermique. Lorsque les contraintes thermomécaniques ont été relaxées par la formation du réseau de microfissures, ce dernier a tendance à se stabiliser. Au-delà, l'endommagement de la barrière thermique se poursuit à travers la coalescence des fissures initiales. Il en résulte la formation d'un réseau interconnecté, généré par déplacement et le prolongement des fissures individuelles. Il s'en suit un écaillage progressif des cellules du revêtement céramique, définies par le réseau de microfissures.

Dans ce paragraphe, seront étudiés les mécanismes d'endommagement en effectuant une analyse qualitative de la cinétique d'écaillage et en déterminant la température critique d'écaillage, paramètre important pour la modélisation de ce phénomène. Puis, l'influence des paramètres intrinsèques au système multi-matériaux de la barrière thermique et des paramètres extrinsèques, liés aux conditions de sollicitation sera étudiée.

I.1. Cinétique et température critique d'écaillage

Le banc d'oxydation utilisé permet de suivre, pendant le refroidissement, l'état de surface de la barrière thermique grâce à une caméra CCD et d'enregistrer parallèlement la température en surface du revêtement grâce à un pyromètre Infra-Rouge. Il est alors possible de quantifier dans le temps et simultanément, le taux d'écaillage de la barrière thermique et la température. La Figure IV.1 représente l'évolution de la fraction surfacique écaillée à chaque cycle en fonction du temps. Nous pouvons remarquer que la cinétique d'écaillage est progressive durant le refroidissement, excepté pour le cycle 8, où le taux augmente brusquement à partir de la 3^{ème} minute. Si l'on convertit le temps en température,

on obtient la Figure IV.2, qui représente le taux d'écaillage en fonction de la différence de température ΔT , entre la température d'oxydation (1100°C) et celle relevée à l'instant t. Les différentes courbes obtenues présentent la même tendance. En effet, la fraction surfacique écaillée augmente pour une chute de température de 1040 à 1070°C, correspondant à une température critique d'écaillage proche de l'ambiante (60 à 40°C). La détermination de la différence de température critique ΔT_c est importante pour les modèles énergétiques d'écaillage par fissuration ou par cloquage. A cette température, la relaxation d'énergie emmagasinée pendant l'oxydation et le refroidissement atteint son maximum, conduisant à l'écaillage local de la barrière thermique [1].

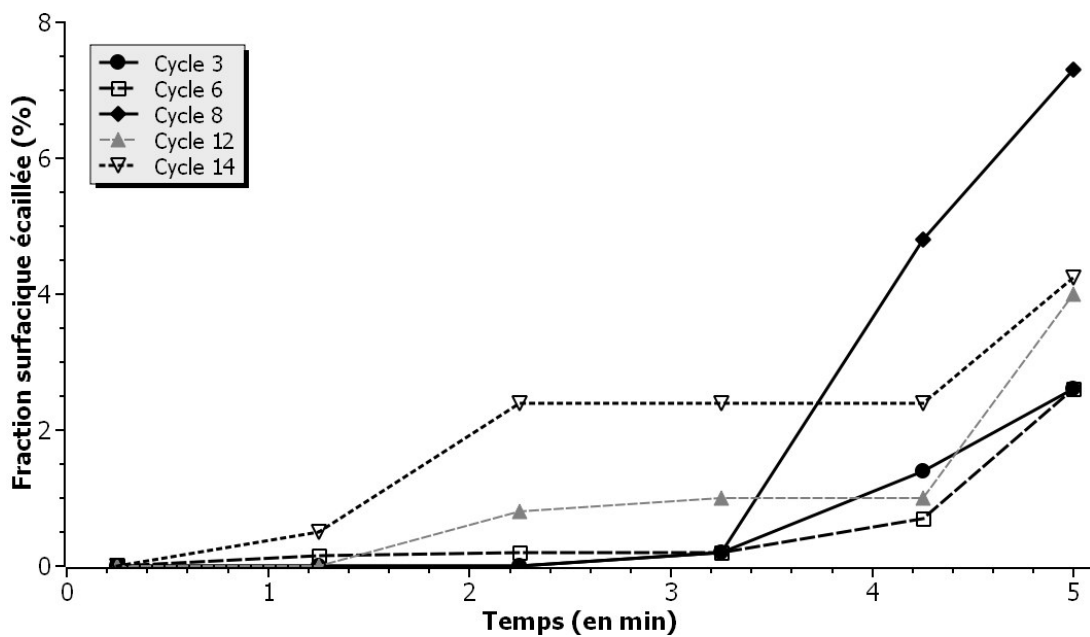


Figure IV.1. Cinétique de l'écaillage pendant la phase de refroidissement de différents cycles d'oxydation d'une BT_{SG} YSZ

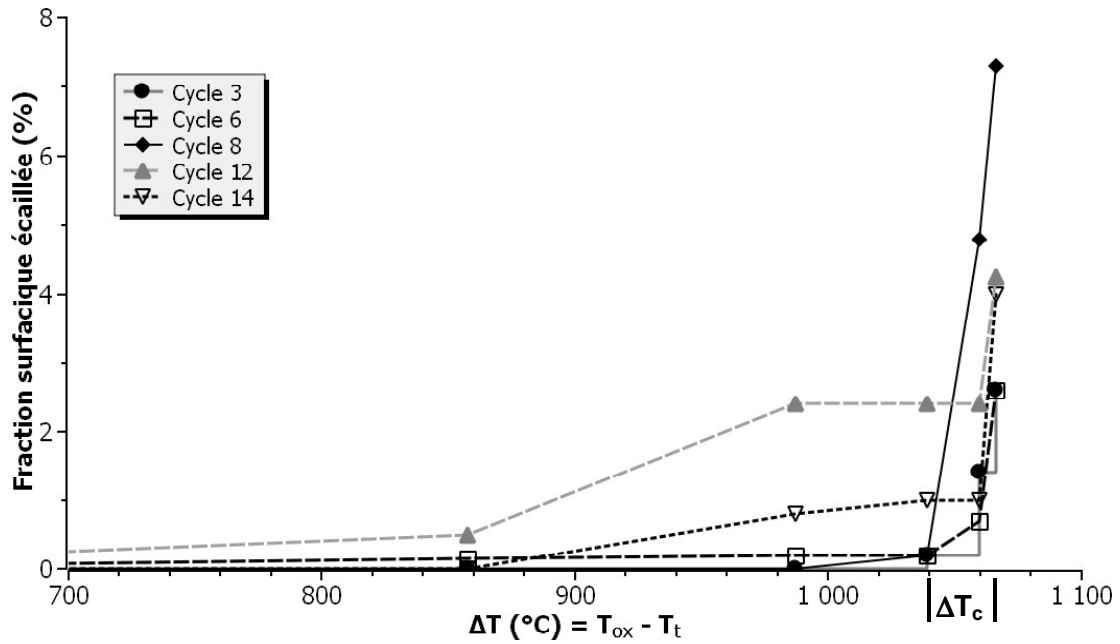


Figure IV.2. Détermination de la température critique d'écaillage [2] pour BT_{SG} YSZ

La différence des coefficients de dilatation entre le substrat et le revêtement est à l'origine d'importantes contraintes thermomécaniques lors des cycles d'oxydation durant les changements de température, et notamment pendant le refroidissement. Les déformations vues par le substrat et le revêtement, respectivement ε_s et ε_r s'expriment alors par :

$$\varepsilon_s^{therm} = \Delta T \times \alpha_s \quad 4-1, \quad \text{et} \quad \varepsilon_r^{therm} = \Delta T \times \alpha_r \quad 4-2$$

où α_s et α_r sont les coefficients de dilatation, respectivement du substrat et du revêtement.

Si α_s est supérieur à α_r , alors le revêtement sera soumis à des contraintes de tension provenant du substrat pendant la phase de chauffage du système. Inversement, lors du refroidissement, le revêtement sera comprimé par le substrat. En considérant la continuité des contraintes biaxiales dans le revêtement et le substrat et en négligeant les contraintes internes initiales, les contraintes moyennes dans le revêtement pendant le refroidissement s'expriment par :

$$\sigma_r = - \frac{E_r \times \Delta T \times (\alpha_s - \alpha_r)}{(1 - \nu_r)} \quad 4-3$$

avec E_r et ν_r , respectivement le module de Young et le coefficient de Poisson du revêtement,

et ΔT , la différence de température entre la température d'oxydation et la température à l'instant t .

A partir de ce modèle élastique simple, dans notre cas, en prenant comme valeur 210GPa et 0.29, respectivement pour le module de Young et pour le coefficient de Poisson de la barrière thermique, et $11 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}$ et $14 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}$ pour les coefficients de dilatation thermique respectivement de la zircone et du superalliage base nickel, alors à la température critique d'écaillage (ΔT_c) autour de $1050 \text{ } ^\circ\text{C}$, la contrainte emmagasinée est de -932MPa.

I.2. Paramètres impactant la durabilité des barrières thermiques issues de la voie sol-gel

I.2.1. Introduction

Dans ce paragraphe, différents paramètres intrinsèques, tels que l'épaisseur du revêtement et la nature de la couche de liaison, ainsi que les paramètres extrinsèques, tels que la température d'oxydation et l'application d'un gradient de température dans l'épaisseur de la barrière thermique sont étudiés. Dans le Tableau IV.1 sont présentés les divers échantillons étudiés. La désignation des échantillons est définie par un code constitué de la nature de la « couche de liaison du système - son épaisseur – la température d'oxydation ($^\circ\text{C}$) – l'application (ag) ou non (sg) d'un gradient thermique ».

Numéro du Paragraphe	Référence Echantillon	Paramètres intrinsèques		Paramètres extrinsèques	
		Couche de liaison	Epaisseur (μm)	Température d'oxydation ($^\circ\text{C}$)	Gradient thermique
I.2.2	NiPtAl-20-1150sg	(Ni,Pt)Al	20	1150	Non
	NiPtAl-60-1150sg		60		
	NiPtAl-95-1150sg		95		
I.2.3	NiAl-100-1100sg	(Ni,Al)	100	1100	Non
	NiPtAl-100-1100sg	(Ni,Pt)Al			
I.2.4	NiPtAl-60-1100sg	(Ni,Pt)Al	60	1100	Non
	NiPtAl-60-1150sg			1150	
I.2.5	NiPtAl-95-1150ag	(Ni,Pt)Al	95	1150	Oui
	NiPtAl-95-1150sg				Non

1.2.2. Épaisseur de la barrière thermique

Dans le chapitre 3-§IV-3, l'importance de l'épaisseur de la BT_{SG} sur la tenue thermomécanique a été mise en évidence. En effet, les résultats montrent que lorsque l'épaisseur du revêtement est très grande (environ $300\mu\text{m}$), l'endommagement après un simple traitement thermique peut aller jusqu'à la dégradation quasi totale (écaillage complet) du revêtement. A l'inverse, pour un échantillon de plus faible épaisseur (environ $100\mu\text{m}$), l'endommagement après traitement thermique se traduit uniquement par de la fissuration (sans écaillage). Par conséquent, nous pouvons supposer que le taux d'endommagement (fissuration et/ou écaillage) est directement lié aux contraintes résiduelles libérées par fissuration dans le revêtement. Ce phénomène est vraiment l'originalité des BT_{SG} , car pour les BT_{EBPVD} , l'accommodation des contraintes thermomécaniques se fait par la déformation intercolonnaire (déformation élastique) et non par la fissuration (déformation plastique). Comme, le phénomène de fissuration lors de l'endommagement des BT_{SG} est énergivore, la libération des contraintes passe donc par la délamination à l'interface.

Afin de déterminer le seuil critique en épaisseur au delà duquel le traitement thermique à 950°C puis le cyclage à 1100°C génèrent de la fissuration et/ou de l'écaillage, des essais d'oxydation ont été réalisés pour des barrières thermiques de 20 , 60 et $100\mu\text{m}$. La Figure IV.3 représente l'état de surface des BT_{SG} après 55 cycles d'oxydation à 1100°C , pour les différentes épaisseurs. Nous pouvons constater que pour l'échantillon dont l'épaisseur est de $20\mu\text{m}$, référencé NiPtAl-20-1150sg (Figure IV.3a), la surface ne présente pas de défauts. Au contraire, les échantillons dont les épaisseurs sont plus importantes (Figures IV.3b et IV.3c), respectivement $60\mu\text{m}$ (NiPtAl-60-1150sg) et $95\mu\text{m}$ (NiPtAl-95-1150sg) présentent un réseau de microfissures, ainsi que de l'écaillage localisé. Ces défauts sont caractéristiques de l'endommagement en oxydation des BT_{SG} (voir chapitre 3-III).

Sur la Figure IV.4, est représentée la fraction surfacique endommagée en fonction de l'épaisseur. Ces données quantitatives sont issues des clichés de la Figure IV.3. La quantification de l'endommagement a été réalisée par analyse d'images. Ce graphe confirme que lorsque l'épaisseur du revêtement augmente, le taux d'endommagement global augmente aussi. Le taux de fissuration atteint un seuil maximal de 25% environ. Ce seuil est similaire à celui identifié au chapitre 3 (Figure III.13), et traduit le fait qu'il existe un temps de stabilisation permettant l'établissement complet du réseau de microfissures, nécessaire au début de l'écaillage. De plus, la fraction surfacique écaillée diffère en fonction de l'épaisseur. Elle est supérieure pour la barrière thermique la plus épaisse (environ 8%). Lorsque l'épaisseur de la barrière thermique augmente, l'amplitude de contraintes résiduelles augmente aussi, pouvant mener à un endommagement plus rapide du revêtement. Ainsi,

l'épaisseur de la BT_{SG} est un paramètre important qu'il est nécessaire de prendre en compte lors des tests en oxydation cyclique. Une épaisseur de 20µm de la barrière thermique assure une bonne tenue en oxydation sans fissuration, ni écaillage. Néanmoins, afin d'augmenter la capacité isolante du revêtement et de pouvoir comparer les performances en oxydation avec les barrières thermiques industrielles (EB-PVD), les épaisseurs des barrières thermiques synthétisées par voie sol-gel seront dans la suite des travaux d'environ 100µm.

Pour conclure, dans le domaine d'épaisseur, étudié ici, ce paramètre de la BT_{SG} semble être déterminant de l'apparition des phénomènes d'écaillage.

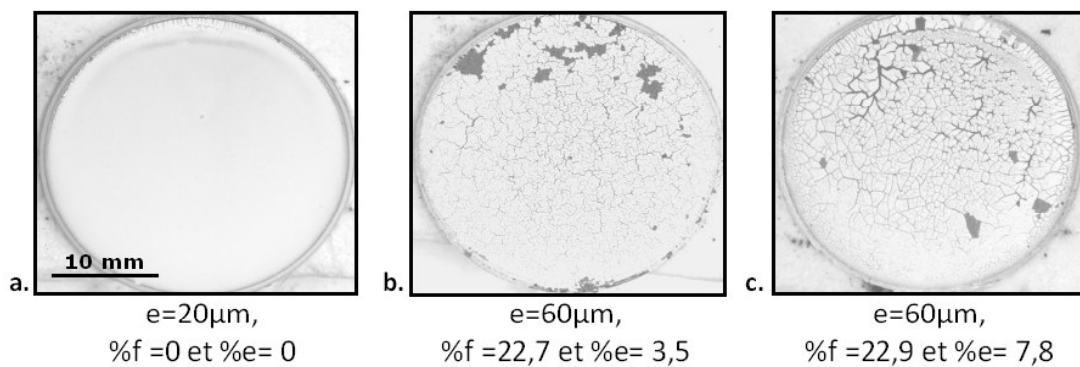


Figure IV.3. Surface de BT_{SG} YSZ de différentes épaisseurs après 55 cycles d'oxydation à 1150°C, référencé a. NiPtAl-20-1150sg, b. NiPtAl-60-1150sg, et c. NiPtAl-95-1150sg. Les fractions surfaciques de fissuration (%f) et d'écaillage (%e) sont indiquées.

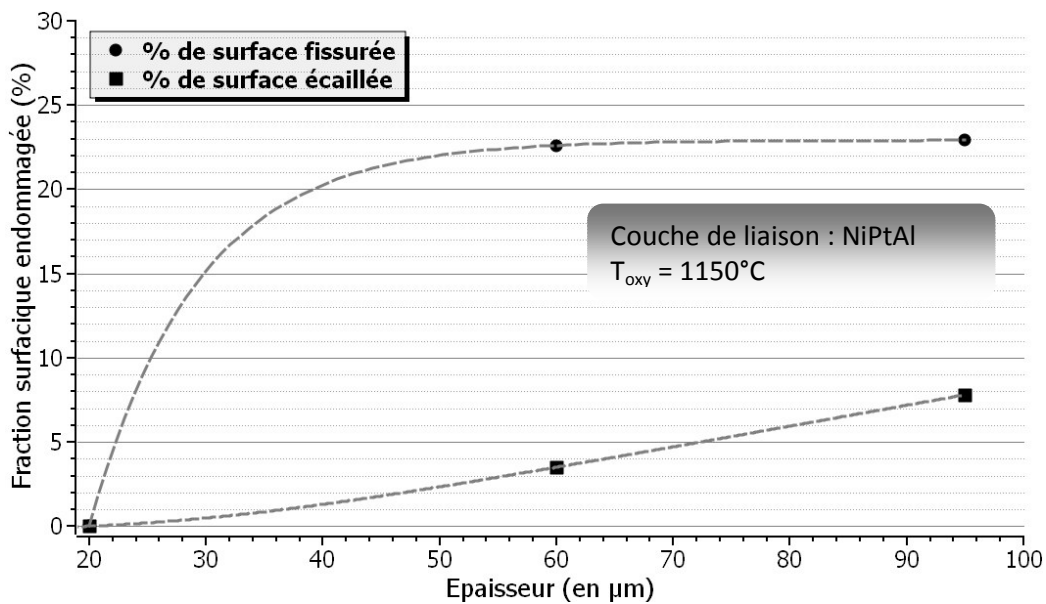


Figure IV.4. Graphe représentant l'évolution de la fraction surfacique endommagée en fonction de l'épaisseur après 55 cycles d'oxydation à 1150°C pour les échantillons NiPtAl-20-1150sg, NiPtAl-60-1150sg, et NiPtAl-95-1150sg [3]

1.2.3. Couche de liaison

La couche de liaison protège le substrat en superalliage à base de nickel contre l'oxydation, par la formation d'une couche d'alumine, appelée aussi TGO dans la littérature anglophone pour Thermally Grown Oxide. Elle permet également l'accommodation des différences de coefficients de dilatation thermique entre la barrière thermique en céramique et le substrat en métal. La couche de liaison voit sa composition évoluer lors de la mise en service, du fait de son oxydation et des phénomènes d'inter-diffusion avec le substrat. D'une manière générale, il est dit dans la littérature que le platine améliore le comportement en oxydation à la fois du superalliage et de la TGO, même si l'ajout de platine n'empêche pas la déformation de surface de la sous-couche [4-6]. Les mécanismes, qui entrent en jeu dans cette amélioration de la tenue en oxydation, ne sont pas encore clairement expliqués. Néanmoins, plusieurs hypothèses ont été émises [6-12]:

- le platine augmente l'adhérence de la couche d'alumine formée à la surface de la couche de liaison. Cette augmentation est attribuée à la réduction des contraintes de croissance dans la TGO, à une accroche mécanique par la formation de points d'ancrages, dits « pegs ».

- La présence du platine évite certains effets néfastes du soufre [7-9]. Il diminue en particulier la formation de vide à l'interface métal/TGO. Une autre proposition est que le Pt accélère la diffusion d'Al, puis réduit la diffusion des lacunes du métal vers la surface et inhibe la coalescence des lacunes et la formation de vides à l'interface [9, 10].

- Il est également suggéré que le Pt favorise la formation d'alumine sélective et accélère la formation d'une nouvelle couche d'oxyde protectrice après l'écaillage [11, 12].

- Enfin, le Pt pourrait avoir un effet sur la stabilité de β -NiAl et retarderait sa transformation en γ' -Ni₃Al [6].

Dans ce paragraphe, l'influence de la nature de la couche de liaison, et notamment la présence ou non du platine dans la couche de liaison, sur la tenue en oxydation a été étudiée dans le cas d'une BT_{SG}. La couche de liaison est dans ce cas, un aluminiure de nickel, modifié ou non avec du platine.

La Figure IV.5 représente la fraction surfacique écaillée en fonction du nombre de cycles d'oxydation pour des barrières thermiques de 100 μ m d'épaisseur, déposées sur deux couches de liaisons, contenant ou non du platine, respectivement NiPtAl-100-1100sg et NiAl-100-1100sg. Nous pouvons constater que l'endommagement en oxydation est retardé lorsque la couche de liaison contient du platine. En effet, pour l'échantillon dont la couche de liaison ne contient pas de platine, le taux d'écaillage atteint presque 60% après 15 cycles d'1h. Au contraire pour l'échantillon dont la couche de liaison contient du platine, le taux d'écaillage est de seulement 36% après 75 cycles. Ainsi pour les barrières thermiques de

type sol-gel, comme pour les barrières thermiques conventionnelles, la présence de platine dans la couche de liaison favorise l'augmentation de la durée de vie.

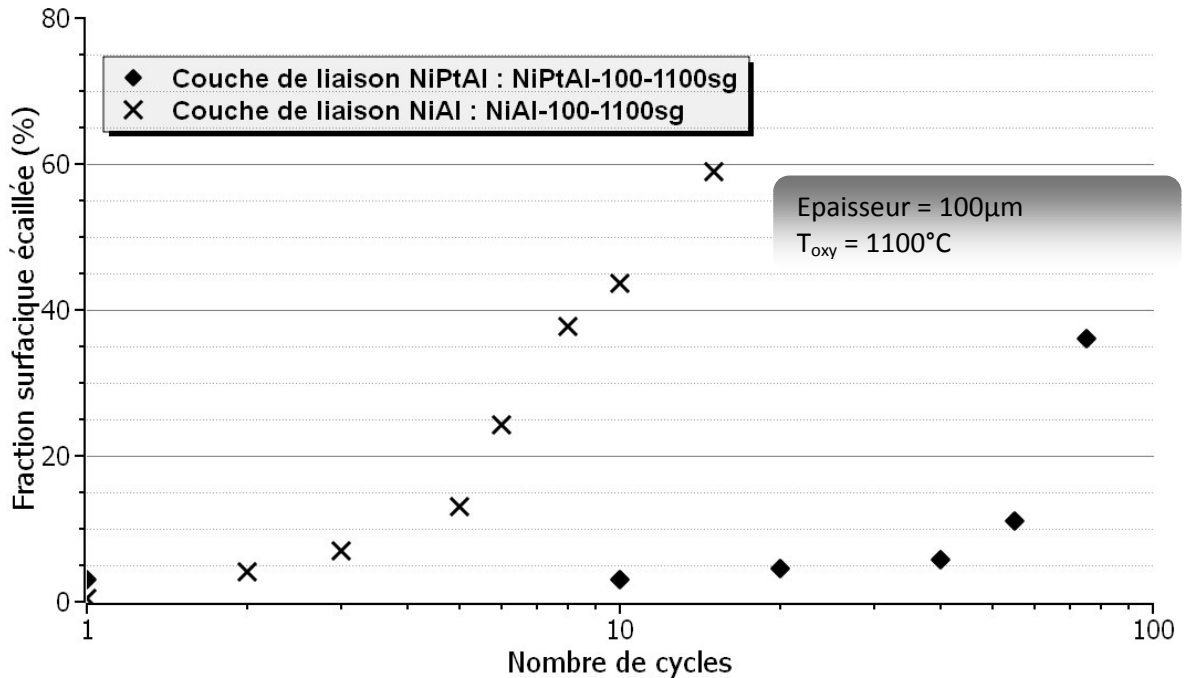


Figure IV.5. Graphe représentant l'évolution de la fraction surfacique écaillée de BT_{SG} YSZ en fonction du nombre de cycles d'oxydation pour deux couches de liaison différentes [2]

1.2.4. Température d'oxydation

Comme nous l'avons vu au chapitre 3, la fissuration et l'écaillage d'une barrière thermique de 60µm d'épaisseur lors de cycles d'oxydation à 1150°C, sont deux caractères spécifiques aux BT_{SG} et 20 cycles suffisent à développer un réseau continu de microfissures interconnectées, représentant une fraction surfacique d'environ 20%. Au delà, commencent alors à se former des écailles de manière progressive au fur et à mesure que les cycles d'oxydation s'accroissent. La fraction surfacique écaillée maximale atteinte à 55 cycles est de 3,8%.

La température d'oxydation a été diminuée de 1150°C à 1100°C, pour un échantillon de 60µm d'épaisseur. Les épaisseurs des barrières thermiques sont choisies volontairement assez faibles, pour discriminer plus facilement les phénomènes de fissuration se produisant au cours de ces deux essais d'oxydation cyclique. Les résultats relatifs à cet essai sont présentés sur la Figure IV.6 qui permet de comparer la morphologie de surface, après 55 cycles, de l'échantillon oxydé à 1100°C (a) et d'un échantillon oxydé à 1150°C (b). Comme l'illustre la Figure IV.6b, l'oxydation à 1150°C d'un échantillon de 60µm d'épaisseur

engendrer, dès les premiers cycles, le développement d'un réseau complet de fissures. On note également le décollement de certaines cellules, indiquant la perte totale d'adhérence entre le substrat et la barrière. En abaissant la température d'oxydation à 1100°C (Figure IV.6a), l'évolution du revêtement sol-gel avec le cyclage thermique est très différente. Après 55 cycles, on observe simplement un élargissement des microfissures initiales mais pas ou peu de propagation tendant à former un réseau.

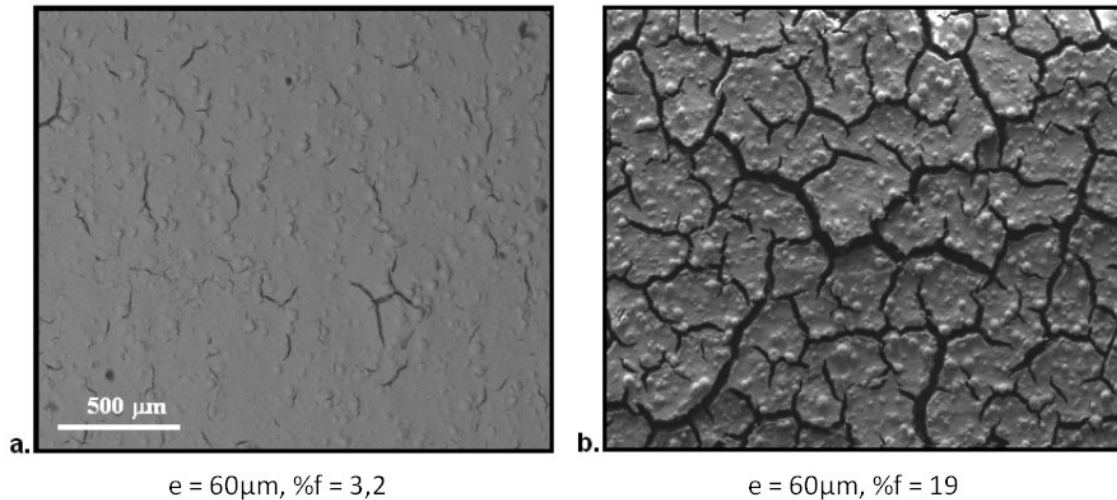


Figure IV.6. Morphologies de surface de BT_{SG} YSZ après 55 cycles d'oxydation à 1100°C (NiPtAl-60-1100sg) (a) et 1150°C (NiPtAl-60-1150sg) (b). L'épaisseur (e), ainsi que la fraction surfacique fissurée (%f) sont indiquées. [3]

Le graphe de la Figure IV. 7 compare l'évolution du pourcentage de surface fissurée en fonction du nombre de cycles d'oxydation pour les deux échantillons, qui ont été oxydés à deux températures différentes : 1100 et 1150°C. L'échantillon oxydé à une température de 1100°C atteint une fraction surfacique fissurée de 2% après le 55^{ème} cycle. Au contraire, l'échantillon oxydé à une température de 1150°C, atteint une fraction surfacique fissurée de 25% après le 55^{ème} cycle. Une augmentation de 50°C de la température d'oxydation multiplie donc par 10 le taux de fissuration pour un même nombre de cycles.

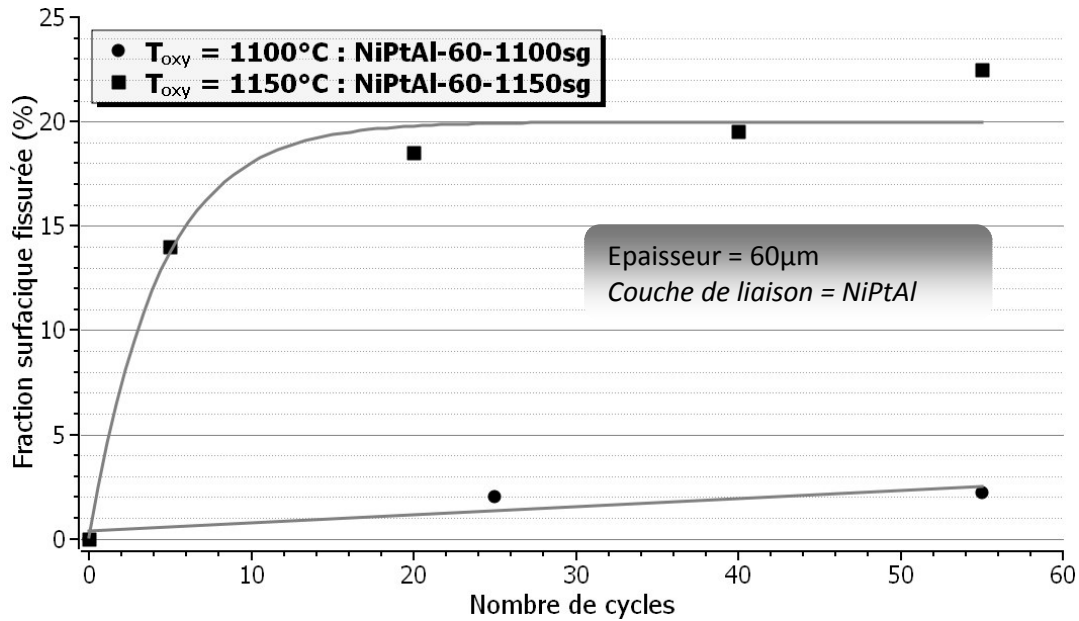


Figure IV.7. Graphe représentant l'évolution de l'endommagement BT_{SG} en oxydation en fonction du nombre de cycles pour deux températures d'oxydation $1100^{\circ}C$ et $1150^{\circ}C$ [3].

Ainsi en abaissant la température de $1150^{\circ}C$ à $1100^{\circ}C$, le frittage interne de la céramique et le retrait sont limités. Les contraintes interne sont dans ce cas suffisamment faibles, pour ne pas engendrer le développement d'un réseau de fissures. Le niveau de contrainte thermomécanique imposé par le substrat à la barrière étant également moindre, l'interface céramique/métal est moins sujette aux phénomènes d'écaillage. De même, avec une température d'oxydation de $1100^{\circ}C$ à la place de $1150^{\circ}C$, la vitesse de croissance de la couche d'alumine à l'interface est significativement limitée, ainsi que les effets du « rumpling ». Ces résultats ont aussi été observés dans la littérature [13, 14]. De plus, Madhwal [13] montre qu'une augmentation de la température de $20^{\circ}C$, respectivement de $50^{\circ}C$, à partir de $1100^{\circ}C$, diminue par 2, respectivement par 6, la durée de vie des barrières thermiques élaborées par la méthode DVC (Dense Vertically Cracked). Les mécanismes d'endommagement de la barrière thermique en oxydation pour ces trois températures sont comparables. Le principal facteur d'endommagement est l'augmentation de la cinétique de croissance de l'alumine avec les plus hautes températures, menant à une durée de vie en oxydation plus courte de la barrière thermique. La température d'oxydation joue un rôle majeur sur la durée de vie des barrières thermiques. Notons cependant qu'il est communément admis que $1100^{\circ}C$ correspond à la température la plus représentative.

1.2.5. Gradient thermique

Le banc d'oxydation cyclique EVE (voir Chapitre 2-§II) permet de réaliser des cycles thermiques en imposant un gradient de températures. Ce type d'essai permet de recréer partiellement les sollicitations thermiques subîtes par les pièces.

L'étude est réalisée avec un échantillon revêtu d'une BT_{SG} d'environ de $95\mu\text{m}$ d'épaisseur. 55 cycles ont été réalisés avec une température de surface (T_s) de 1150°C , une température au niveau de l'interface barrière/substrat (T_i) de 1105°C (soit un gradient de 45°C) et une température de la face inférieure du substrat de 1076°C , comme cela est schématisé sur la Figure IV.8.

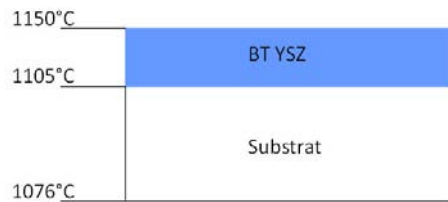


Figure IV.8. Schéma des conditions thermiques vues par l'échantillon durant les tests d'oxydation cyclique sous gradient thermique

La Figure IV.9 montre les morphologies de la surface de l'échantillon après refroidissement aux cycles 2, 30 et 55 et donne aussi les fractions surfaciques fissurée (%f) et écaillée (%e). La morphologie obtenue au cycle 2 est très proche de ce que l'on a observé précédemment pour les essais réalisés sans gradient de température au sein de la barrière. L'endommagement prépondérant est là encore de la fissuration très rapide du revêtement. Néanmoins celle-ci est plus fine et moins marquée au centre de l'échantillon. Un autre point intéressant est l'écaillage de fines plaquettes de BT_{SG} dès le troisième cycle. Lors des essais sans gradient, l'écaillage est seulement observé en toute fin de la durée de vie du revêtement lorsque la tenue mécanique de l'interface est presque nulle. Les particules ne sont alors détachées du substrat qu'avec une énergie très faible, traduisant un niveau de contrainte assez faible à l'interface. Lors de l'essai avec gradient, les fines écailles de barrières thermiques sont éjectées dès les premiers cycles, lorsque la tenue mécanique de l'interface est encore bonne. Cela implique un niveau de contraintes plus élevé à l'interface, présent dès les premiers cycles d'oxydation.

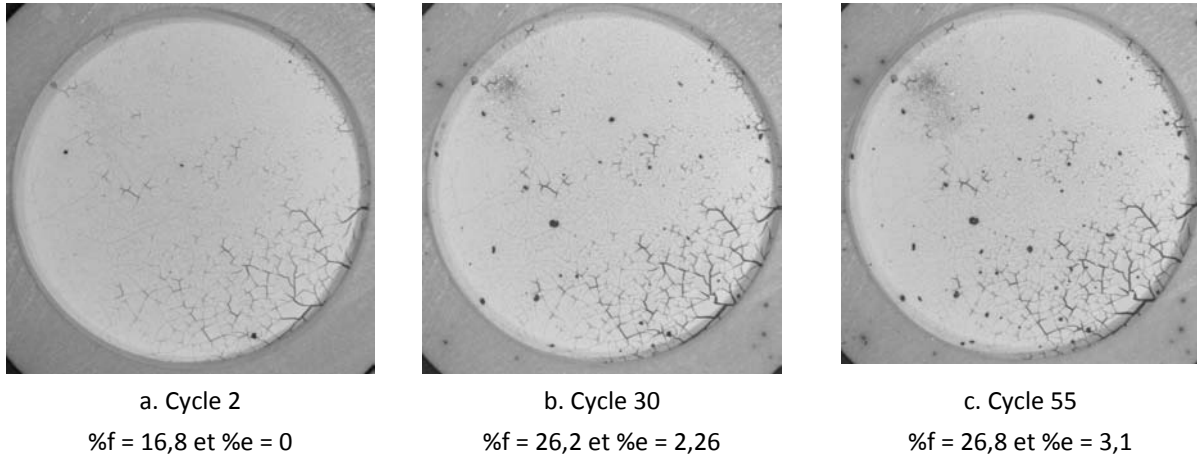


Figure IV.9. Etat de surface d'une barrière thermique YSZ, référencée NiPtAl-95-1150ag, durant un essai en oxydation cyclique sous gradient thermique, aux cycles a) 2, b) 30, et c) 55.

Les fractions fissurées en fonction du nombre de cycles sont représentées sur le graphe de la Figure IV.10, pour l'échantillon dont la température de surface est de 1150°C testé avec un gradient thermique (référencé NiPtAl-95-1150ag) et pour l'échantillon testé sans gradient thermique (référencé NiPtAl-95-1150sg). Lorsque l'on parle de gradient thermique, deux points sont importants : la température de surface (T_s) et la température d'interface (T_i). Tout d'abord, le graphe met en évidence la fissuration extrêmement rapide de l'ensemble du revêtement au cours des tous premiers cycles et qui n'évolue ensuite que très peu au delà du cycle 5, pour l'échantillon NiPtAl-95-1150ag. La zircone est alors frittée et stable. Il est cependant intéressant de noter que le niveau d'endommagement est supérieur pour tous les cycles de l'essai d'oxydation avec le gradient de température. Par exemple au cycle 55, le taux de fissuration est de 27% avec gradient, contre 23% sans gradient, pourtant la température à l'interface est plus élevée dans l'essai sans gradient (1150°C) que pour celle avec gradient (1106°C). Nous pouvons supposer que le gradient de température induit des hétérogénéités thermiques dans l'épaisseur du revêtement, et par conséquent des hétérogénéités de déformations et donc de contraintes thermomécaniques, favorisant ainsi l'endommagement de la BT_{SG}.

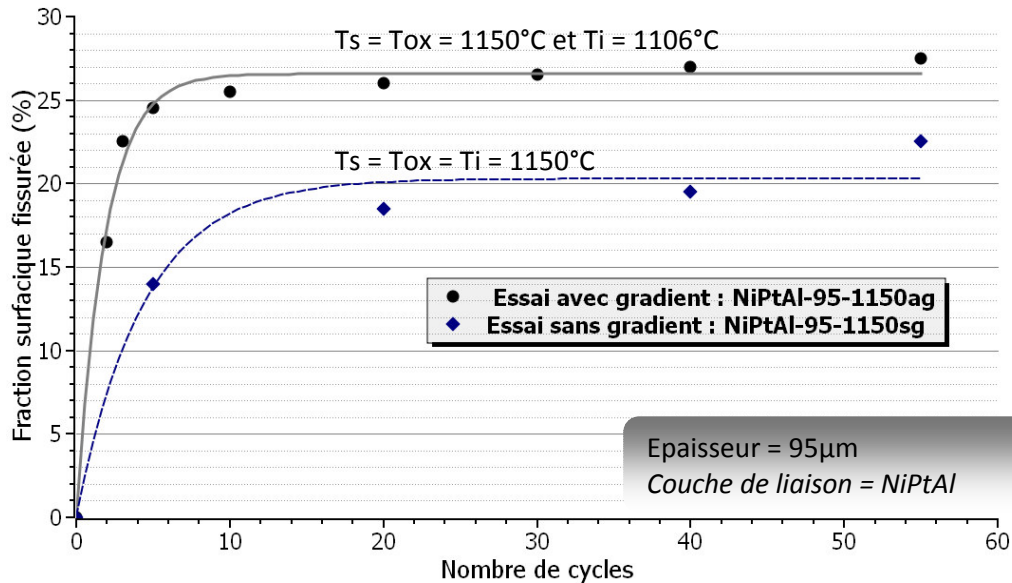


Figure IV.10. Graphe représentant l'évolution de la fraction surfacique fissurée en fonction du nombre de cycles d'oxydation

La Figure IV.11 représente le taux d'écaillage en fonction du nombre de cycles pour l'échantillon testé avec gradient de température. Nous pouvons observer que l'écaillage débute très tôt et augmente avec le nombre de cycles pour atteindre 3% de surface écaillée. Si l'on compare ce taux d'écaillage au 55^{ème} cycle d'oxydation (3%), à celui de l'échantillon testé sans gradient thermique (8%, voir la Figure IV.2), nous pouvons remarquer qu'il est inférieur. L'écaillage de la BT_{SG} se fait toujours progressivement durant l'oxydation, mais commence dès les premiers cycles pour l'essai avec un gradient de température. A l'opposé, pour l'essai sans gradient thermique, les phénomènes d'écaillage apparaissent vers le 20^{ème} cycle et le taux final d'écaillage est plus élevé que celui avec gradient. Nous pouvons supposer que cette différence de comportement pour l'essai avec gradient thermique s'explique par le fait que le niveau de contraintes est plus élevé à l'interface, dès les premiers cycles d'oxydation, entraînant la décohésion localisée du revêtement à partir du 3^{ème} cycle d'oxydation. Mais aussi, la présence d'un gradient thermique induit une différence des déformations dans le revêtement, et donc une hétérogénéité des contraintes thermomécaniques, qui peut favoriser l'endommagement des BT_{SG}. Pour l'essai sans gradient de température, les contraintes à l'interface sont moins élevées pendant les premiers cycles d'oxydation, mais celles-ci sont emmagasinées à chaque cycle, apportant à partir du 20^{ème} cycle, l'énergie nécessaire au début de l'écaillage de la barrière thermique.

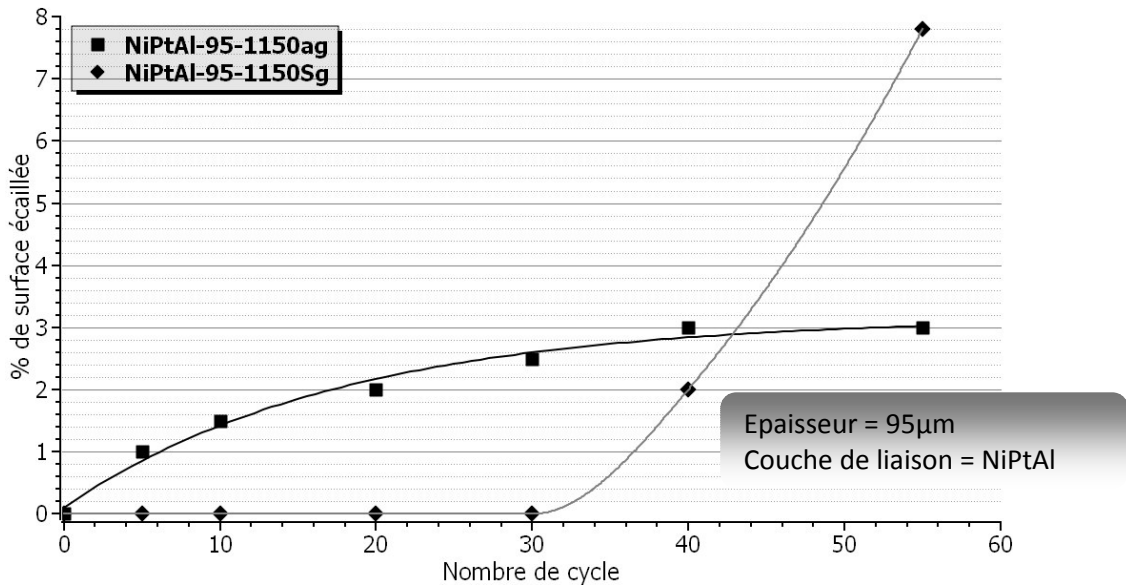


Figure IV.11. Graphe représentant la fraction surfacique écaillée en fonction du nombre de cycles d'oxydation pour un revêtement YSZ (NiPtAl-95-1150ag) soumis à un essai d'oxydation cyclique sous gradient thermique, et pour un revêtement YSZ (NiPtAl-95-1150sg) soumis à un essai d'oxydation cyclique sans gradient thermique

Pour conclure, l'application d'un gradient de température dans le revêtement de la BT_{SG} entraîne une plus grande cinétique de fissuration et d'écaillage par rapport à un essai sans gradient. Ceci laisse supposer deux choses :

- sous gradient thermique, des hétérogénéités de déformations, et donc de contraintes thermomécaniques, sont présentes dans l'épaisseur du revêtement favorisant son endommagement,
- le niveau de contraintes interfaciales est plus important dès les premiers cycles d'oxydation, par rapport à un essai sans gradient.

I.3. Bilan

Le Tableau IV.2. synthétise les différents résultats obtenus et les principales observations réalisées dans ce paragraphe.

L'étude cinétique et thermique de l'écaillage a permis, dans un premier temps, de mettre en évidence les phénomènes d'endommagement les plus caractéristiques des BT_{SG}. Après un temps de stabilisation, durant lequel le réseau de microfissures se forme, l'endommagement se développe par déplacement des fissures, menant à l'écaillage localisé et progressif de la barrière thermique. Lors des cycles d'oxydation, la différence de température (entre la température d'oxydation et la température relevée à l'instant t)

critique d'écaillage est de l'ordre de 1050°C (i.e. Température critique d'écaillage = 50°C), correspondant à une contrainte thermique de compression emmagasinée de l'ordre de 1GPa.

Dans un second temps, l'influence de différents paramètres intrinsèques et extrinsèques a permis d'identifier les mécanismes qui entrent en jeu lors de l'endommagement en oxydation cyclique des BT_{SG}. Les essais d'oxydation ont été réalisés à faible nombre de cycles et à une température de 1150°C, afin d'amplifier et d'accélérer les phénomènes d'oxydation. Les principales remarques que nous pouvons retenir sont que les paramètres intrinsèques, tels que l'épaisseur et la nature de la couche de liaison ont une grande influence sur la tenue en oxydation cyclique. En effet, l'augmentation de l'épaisseur entraîne une augmentation des contraintes emmagasinées dans le revêtement, et par conséquent une augmentation du taux d'écaillage. De plus, la présence de platine dans la couche de liaison favorise une meilleure tenue en oxydation des barrières thermiques. Les paramètres extrinsèques, tels que la température d'oxydation, ainsi que l'application d'un gradient thermique dans le revêtement jouent aussi un rôle important. En effet, l'augmentation de la température d'oxydation de 50°C, entre 1100 et 1150°C, favorise la cinétique de croissance de l'alumine et le frittage de la BT_{SG}, augmentant ainsi le taux de contraintes thermomécaniques dans le revêtement. Enfin, l'application d'un gradient de température dans l'épaisseur du dépôt entraîne une augmentation du niveau de contraintes interfaciales, ainsi que une hétérogénéité des contraintes thermomécaniques dans le revêtement, et par conséquent une augmentation de la cinétique de fissuration et d'écaillage dès les premiers cycles d'oxydation.

Tableau IV.2. Récapitulatif des résultats	
Température d'écaillage	Aux environs de 50-60°C – Energie emmagasinée maximale, relaxée par l'écaillage
Paramètres influant sur la tenue en oxydation des BT_{SG}	Principaux résultats
Augmentation de l'épaisseur de la barrière thermique	Augmentation des contraintes thermomécaniques avec l'épaisseur -> accélération des phénomènes d'écaillage
Nature de la couche de liaison	Ajout de Pt : augmentation de la durée de vie
Température d'oxydation	Augmentation de la température : Accélération de la croissance de l'alumine, du frittage de la barrière thermique et de l'endommagement cyclique
Gradient thermique	Augmentation des contraintes interfaciales dès les premiers cycles d'oxydation + hétérogénéité des contraintes thermomécaniques dans la BT _{SG}

II. Optimisation de la durée de vie des barrières thermiques issues de la voie sol-gel

Le paragraphe précédent a permis de mettre en évidence l'influence de différents paramètres, tels que l'épaisseur du dépôt, la nature de la couche de liaison, la température d'oxydation et le gradient thermique appliqué dans le revêtement, sur les mécanismes d'endommagement des BT_{SG}.

Dans ce paragraphe, nous nous intéresserons à l'optimisation des performances thermomécaniques en oxydation cyclique des BT_{SG}, i.e. à l'augmentation de leur durée de vie.

Les deux voies présentées et choisies pour augmenter la durée de vie en oxydation des BT_{SG}, sont :

- le renforcement de la barrière thermique grâce à la stabilisation du réseau de microfissures, suivi de l'ancrage du revêtement par le colmatage des fissures à l'aide d'une étape supplémentaire de dépôt par voie sol-gel.
- un traitement de surface adapté, dont le but est de favoriser au préalable la croissance de la couche d'alumine avant l'élaboration de la BT_{SG}.

Ainsi, les barrières thermiques étudiées dans cette partie, ont subi un traitement thermique à 1100°C menant à une fissuration contrôlée du revêtement (voir chapitre 3-§IV). L'échantillon présente dans ces conditions une fraction surfacique pré-fissurée de l'ordre de

20%. Dans cette étude, ce taux de pré-fissuration initial est déduit de l'endommagement global à chaque instant t (du cycle analysé).

II.1. Colmatage du réseau de microfissures

Dans le chapitre 3, une procédure d'optimisation du protocole d'élaboration des BT_{SG} a été proposée. Elle est composée de deux étapes, qui consistent :

- à provoquer le réseau de microfissures par l'ajustement des paramètres de frittage du revêtement, i.e. du traitement thermique,
- à stabiliser ce réseau grâce au colmatage des fissures par une étape supplémentaire de dépôt.

Ces étapes ont pour but d'améliorer les performances en oxydation cyclique, i.e. la durée de vie, des BT_{SG} . Ainsi, pour évaluer l'efficacité du colmatage sur le renforcement thermomécanique du revêtement, des tests en oxydation à grand nombre de cycles ont été réalisés pour différents échantillons. Après avoir présenté, les différents échantillons, nous établissons une comparaison du comportement en oxydation cyclique entre un échantillon non renforcé et un échantillon pré-fissuré puis colmaté avec 4 immersions. Les tests se poursuivent par l'étude de l'influence du nombre d'immersions et de la méthode de dépôt sur la tenue en oxydation cyclique. Puis, un échantillon, dont le colmatage des fissures est optimisé, est testé en oxydation sur un grand nombre de cycle. Enfin, une comparaison de la durée de vie en oxydation cyclique entre une BT_{SG} et une BT_{EB-PVD} est présentée.

II.1.1. Présentation des échantillons étudiés

Le protocole de renforcement des BT_{SG} est présenté sur la Figure IV.12. Il consiste à établir un réseau de microfissures par un traitement thermique dont la température est de $1100^{\circ}C$. Les fissures sont ensuite stabilisées grâce à leur colmatage par une autre étape de trempage-retrait.

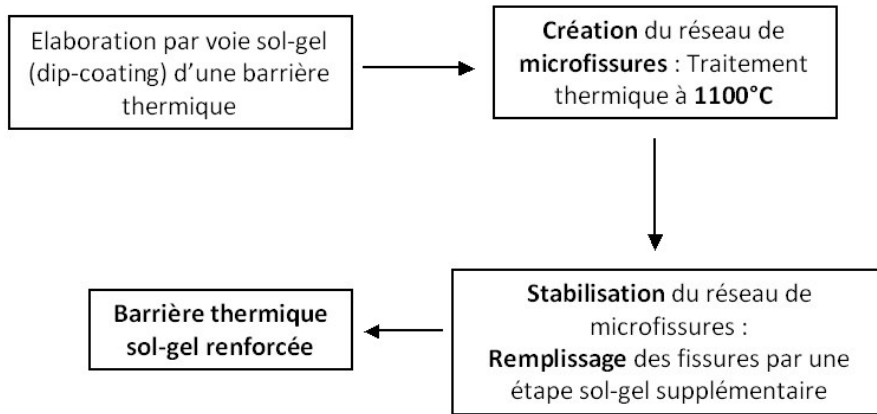


Figure IV.12. Protocole d'élaboration d'une BT_{SG} YSZ, pré-fissurée puis colmatée

Les différents échantillons étudiés (couche de liaison, méthode et nombre de dépôts différents) sont présentés dans le Tableau IV.3. La couche de liaison utilisée est soit un aluminiure de nickel simple, soit un aluminiure de nickel avec du platine ; indiquée respectivement dans la désignation des échantillons par NiAl et NiPtAl. Le nombre d'immersions et le pourcentage massique de poudre, qui influent sur la viscosité du sol, sont présentés pour chaque échantillon dans le Tableau IV.3. La technique de dépôts est définie dans la nomenclature par les lettres DC (Dip-Coating) pour la méthode de trempage-retrait et SC (Spray-Coating) pour la méthode par pulvérisation. Enfin, les titres et les numéros des paragraphes, dans lesquels les échantillons sont étudiés, sont indiqués dans la première colonne du tableau. La désignation des échantillons est définie de la manière suivante : « Nature de la couche de liaison – échantillon renforcé ou non – nombre de passages – technique utilisée ».

Tableau IV.3. Nomenclature des revêtements YSZ renforcés

Titre des paragraphes	Référence échantillons	Nombre de dépôts	%mass de poudre	Méthode de dépôts
Influence du nombre de dépôts (II.1.2.)	NiAl-NR	X	X	X
	NiAl-R-4DC	4	20	Trempage-retrait
	NiAl-R-8DC	8	20	Trempage-retrait
Influence de la méthode de dépôt (II.1.3.)	NiPtAl-NR	X	X	X
	NiPtAl-R-4DC	4	20	Trempage-retrait
	NiPtAl-R-4SC	4	20	Pulvérisation
Optimisation de la tenue en oxydation (II.1.4.)	NiPtAl-R-4SC	4	20	Pulvérisation
	NiPtAl-R-2SC+4SC	2+4	20+10	Pulvérisation

II.1.2. Influence du nombre de dépôts

Afin de valider ou d'infirmer que l'apport de matière après pré-fissuration permet une amélioration de la tenue thermomécanique de ces BT_{SG}, des tests d'oxydation cycliques ont dans un premier temps, été réalisés avec un échantillon non renforcé et un autre renforcé avec la méthode de pré-fissuration et colmatage par trempage-retrait. Dans un second temps, l'influence du nombre de dépôts de colmatage a été étudiée. Précisons que la couche de liaison de ces systèmes est un aluminure de nickel sans platine. Par conséquent, la tenue en oxydation cyclique de ces systèmes est plus faible que celle des systèmes conventionnels composés avec une couche de liaison en aluminure de nickel avec du platine (voir §4.1.2.3.). Sur la Figure IV.13, nous pouvons voir l'état de la surface des échantillons après le 1^{er} et le 10^{ème} cycles : a. non renforcé (NiAl-NR), b. renforcé avec 4 immersions (NiAl-R-4DC) et c. renforcé avec 8 immersions (NiAl-R-8DC). On constate clairement que l'échantillon non renforcé est le plus endommagé. Toutefois, le nombre de trempage-retrait effectué pour le colmatage semble avoir un rôle défavorable au-delà de 4 immersions.

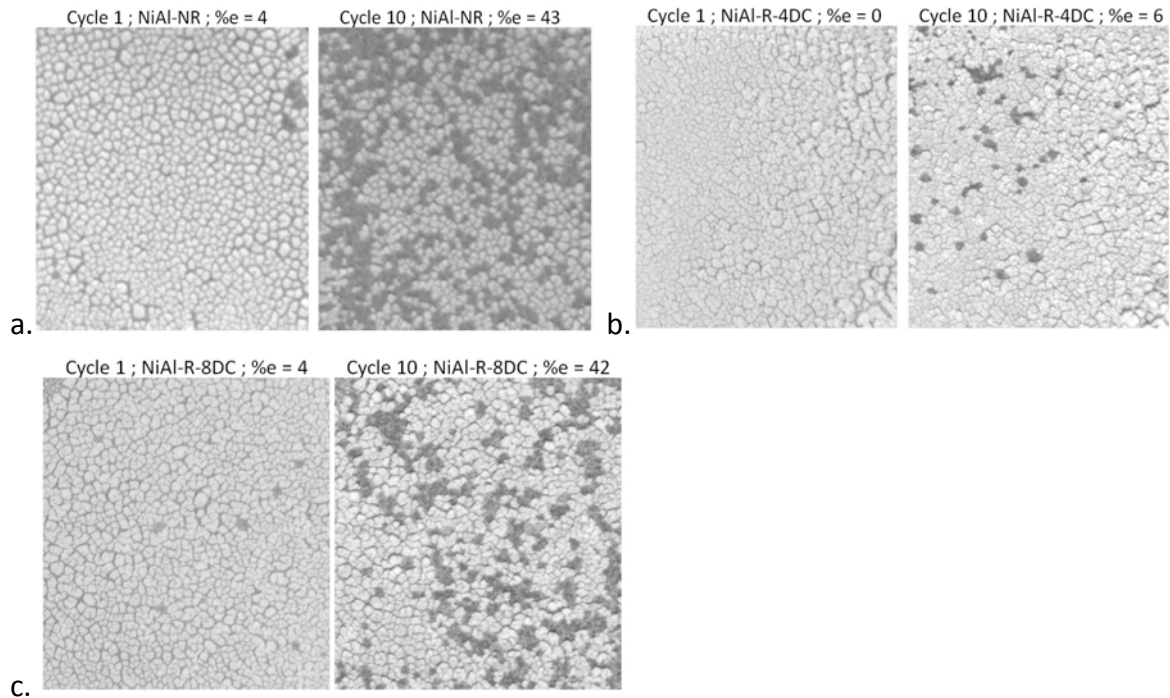


Figure IV.13. Faciès de dégradation des revêtements YSZ a. non colmaté, b colmaté avec 4 immersions et c. colmatés avec 6 immersions après le 1^{er} cycle et après le 10^{ème} cycle d'oxydation à 1100°C pendant 1heure

Une analyse d'images a été réalisée sur ces surfaces à chaque cycle d'oxydation permettant de suivre l'évolution de l'endommagement en fonction du nombre de cycles (Figure IV.14). Sur ce graphe, on observe que l'échantillon non renforcé ainsi que celui renforcé avec 8 immersions ont la même courbe d'endommagement. Pour ces deux échantillons, le taux de fissuration après 10 cycles d'oxydation à 1100°C est de 40%. Au contraire, l'échantillon renforcé avec 4 immersions n'atteint que 5% de surface écaillée après 10 cycles d'oxydation. Nous pouvons alors dire que le renforcement thermomécanique des revêtements est fonction du nombre de trempage-retrait. Ces résultats sont à relier avec la microstructure finale des revêtements après l'étape de colmatage (voir chapitre 3-§V-3). En effet, au delà d'un certain nombre d'immersions (4 avec un sol chargé à 20%mass de poudre), le colmatage des fissures n'est plus efficace. De ce fait, la matière apportée par la méthode de trempage-retrait n'infiltre plus les fissures, mais se répartit à la surface des revêtements créant ainsi une surépaisseur. Ce phénomène se traduit par un abaissement de la tenue en oxydation cyclique de la barrière thermique renforcée. Cette perte d'efficacité est liée au fait que la matière apportée en surface ne consolide plus les cellules entre elles, mais épaissit le revêtement céramique et accentue le réseau de microfissures en termes de profondeur et de largeur de fissures, se rapprochant ainsi d'une microstructure d'un revêtement épais non renforcé (Figure IV.15). Pour optimiser

le colmatage et renforcer une BT_{SG} pré-fissurée, il sera donc nécessaire d'adapter le nombre de dépôts et le pourcentage massique de poudre dans le sol chargé à la taille des fissures.

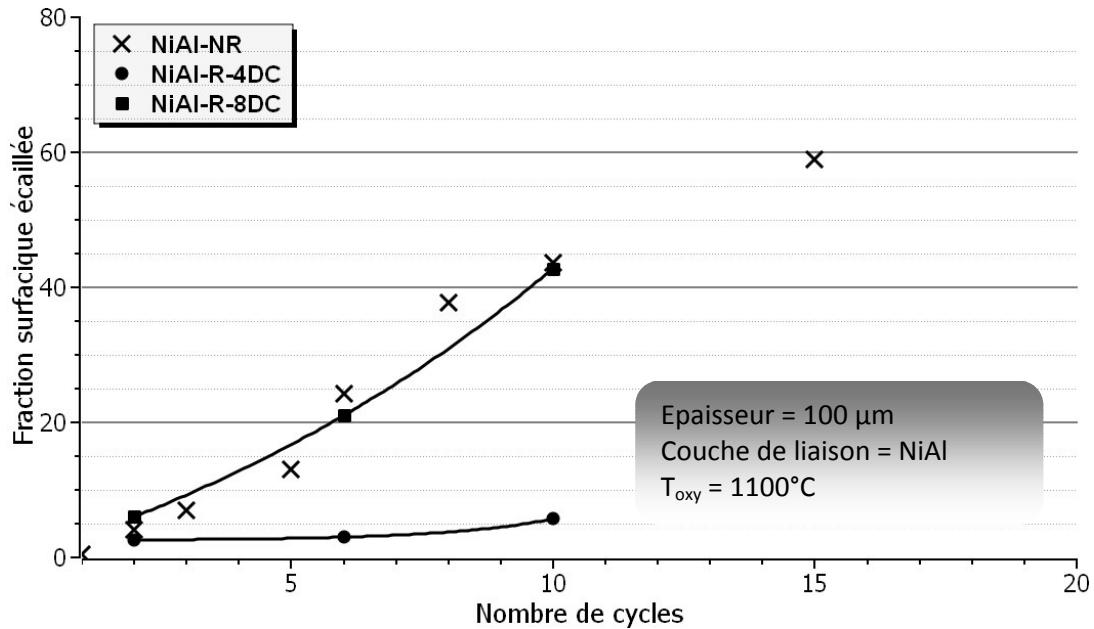


Figure IV.14. Comparaison de la fraction surfacique écaillée en fonction du nombre de cycles entre des revêtements YSZ colmatés ou non [2]

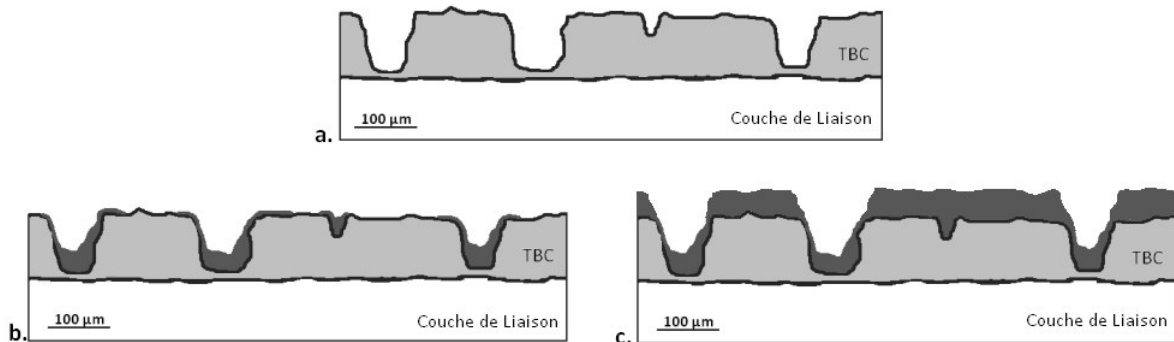


Figure IV.15. Schématisation du profil de barrières thermiques a. non renforcée, b. renforcée avec 4 immersions et c. renforcée avec 8 immersions

II.1.3. Influence de la méthode de dépôt

Deux échantillons renforcés soit par 4 pulvérisations, ou soit par 4 trempage-retraits ont été testés en oxydation cyclique à 1100°C. La Figure IV.16 présente l'état de surface de ces deux dépôts : i) au cycle 0, c'est-à-dire avant oxydation, ii) après 50 cycles d'1 heure à

1100°C, enfin iii) après 100 cycles d'1 heure à 1100°C. Sur la micrographie de gauche, la barrière thermique est renforcée par le procédé de pulvérisation (NiPtAl-R-4SC), alors que la colonne de droite représente la surface d'un échantillon renforcé par la méthode de trempage-retrait (NiPtAl-R-4DC). Pour les deux échantillons, le nombre d'immersions ou de pulvérisations est de 4, comme présenté dans le Tableau IV.3. Dans ce cas, la couche de liaison est de l'aluminiure de nickel avec du platine. Tout d'abord, nous pouvons observer une différence au niveau de la microstructure de la surface initiale des dépôts. En effet, l'état de surface de l'échantillon renforcé avec la technique de pulvérisation présente une microstructure homogène, qui n'évolue pas jusqu'au 100^{ème} cycle d'oxydation. Au contraire, l'échantillon renforcé par la méthode de trempage-retrait présente un état de surface, où le réseau de microfissures initial est encore bien marqué après l'étape de renforcement. Durant les 100 cycles d'oxydation à 1100°C, les fissures coalescent et s'élargissent. En conséquence, l'état de surface des échantillons avant oxydation, joue un rôle important sur la durée de vie en oxydation des échantillons.

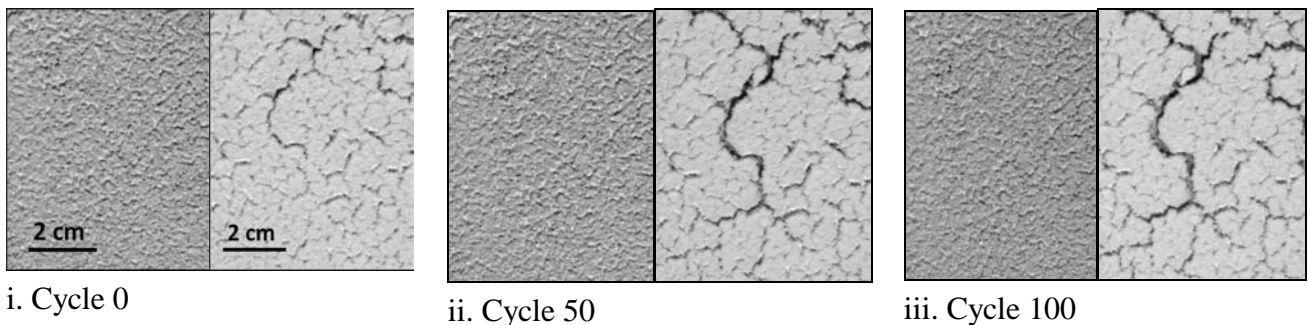


Figure IV.16. Surface des dépôts renforcés par pulvérisation NiPtAl-R-4SC (photos de gauche) et par trempage-retrait NiPtAl-R-4DC (photos de droite) pendant le refroidissement (5min) du test d'oxydation à 1100°C durant 1h.

La Figure IV.17 représente l'évolution de l'endommagement de ces deux échantillons en fonction du nombre de cycles. Pour la barrière thermique renforcée par pulvérisation (carrés noirs), la fraction surfacique fissurée reste inférieure à 1% tout au long des cycles. Au contraire, la fraction surfacique de la barrière thermique renforcée par trempage-retrait (ronds noirs) atteint 8% environ au cycle 80, pour ensuite se stabiliser. Cette différence de comportement est bien sûr à relier avec l'état de surface initial du revêtement, mais aussi avec la différence de microstructure du revêtement après l'étape de colmatage des fissures (voir chapitre 3-§V.4). Le colmatage non symétrique et incomplet avec la méthode de trempage-retrait, favorise la création de contraintes dans le dépôt provoquant une fissuration plus précoce. Au contraire, le colmatage homogène des fissures, toutes tailles

confondues, avec la méthode de pulvérisation favorise une meilleure répartition et relaxation des contraintes.

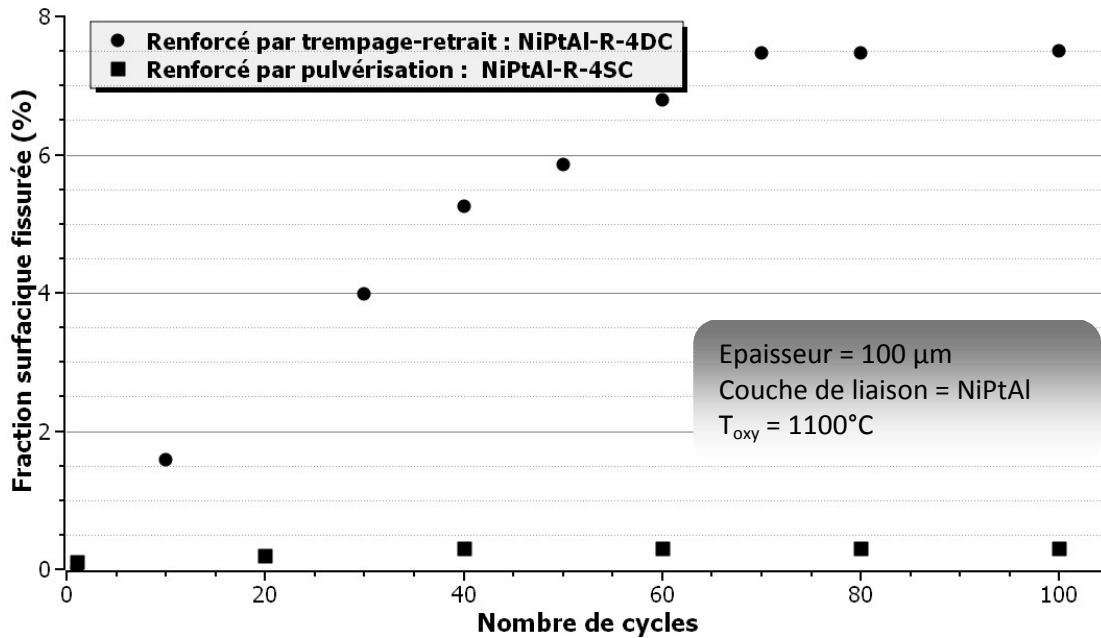


Figure IV.17. Graphe représentant le taux de fissuration en fonction du nombre de cycles pour des BT_{SG} YSZ renforcées avec deux méthodes différentes.

De plus, nous pouvons comparer ces résultats avec la courbe d'endommagement en oxydation cyclique d'une barrière thermique non renforcée, dont la couche de liaison est également de l'aluminiure de nickel avec du platine (voir Figure IV.5). La barrière thermique non renforcée atteint un taux d'écaillage bien plus élevé (39% après le 75^{ème} cycle). La différence d'endommagement se traduit par de l'écaillage pour la barrière thermique non renforcée et seulement par de la fissuration pour les barrières thermiques renforcées. Ces résultats confirment encore une fois l'effet bénéfique du colmatage du réseau de microfissures pour le renforcement thermomécanique des BT_{SG}.

II.1.4. Optimisation du renforcement thermomécanique

Afin d'augmenter la durée de vie des BT_{SG}, le colmatage des fissures a été optimisé. Pour cela, il est nécessaire d'adapter le pourcentage massique de poudre, i.e. la viscosité des sols chargés, ainsi que le nombre de pulvérisations, en fonction de la taille des fissures. Dans le chapitre 3-§V.4, ces paramètres de colmatage ont été ajustés, permettant un remplissage plus homogène à la fois des grandes et des petites fissures. Dans ce paragraphe, deux types d'échantillons ont été testés en oxydation cyclique :

- un échantillon dont la procédure de colmatage des fissures n'est pas optimisée, qui correspond à 4 pulvérisations d'un sol chargé à 20%mass de poudre (NiPtAl-R-4SC)
- un échantillon dont la procédure de colmatage est optimisée, qui correspond à 2 pulvérisations avec un sol chargé à 20%mass de poudre, plus 4 pulvérisations avec un sol chargé à 10%mass de poudre (NiPtAl-R-2SC+4SC)

La Figure IV.18 présente l'état de surface après oxydation des BT_{SG} renforcées par pulvérisation et soumises à 0, 150 et 350 cycles d'oxydation à 1100°C, (Figure IV.18a), suivi de 22 cycles d'oxydation supplémentaires à 1150°C, afin d'accélérer la cinétique d'endommagement en oxydation des barrières thermiques (Figure IV.18b). Pour chaque nombre de cycles, la micrographie de gauche présente l'état de surface de l'échantillon dont le renforcement a été optimisé (NiPtAl-R-2SC+4SC) et la micrographie de droite celui dont le renforcement n'est pas optimisé (NiPtAl-R-4SC). Pendant le 372^{ème} cycle, l'échantillon renforcé optimisé évolue peu, alors que pour l'échantillon, dont le renforcement n'est pas optimisé, l'endommagement est beaucoup plus prononcé et va jusqu'à l'écaillage soudain et total de la barrière thermique. Nous pouvons observer sur la Figure IV.19, le graphe représentant l'évolution de la fraction surfacique fissurée en fonction du nombre de cycles. Pour les deux échantillons, les tests d'oxydation cyclique réalisés à une température de 1100°C, n'engendrent pas de dégradation de la surface durant 350 cycles (Figure IV.18a). La fraction surfacique fissurée pour les deux échantillons est inférieure à 1% jusqu'au 350^{ème} cycle.

L'augmentation de la température conduit à un endommagement rapide et généralisé de la surface par la coalescence et l'élargissement des fissures pour l'échantillon, dont le renforcement n'est pas optimisé, qui se traduit sur la Figure IV.19, par une soudaine augmentation du taux de fissuration et un écaillage total de la BT_{SG}. Ceci est en bon accord avec un résultat précédent (paragraphe I.2.4), où nous avons constaté qu'en raison du frittage interne de la zircone et de la croissance de la TGO, les échantillons testés à des températures de 1150°C s'endommageaient plus rapidement, que ceux testés à une température de 1100°C. Pour l'échantillon dont le renforcement est optimisé, la fraction surfacique fissurée reste faible (environ 4%), et il n'y a pas d'écaillage observé. Nous pouvons conclure ici, que l'opération de pré-fissuration-colmatage est importante dans le procédé d'élaboration d'une BT_{SG} aux performances élevées.

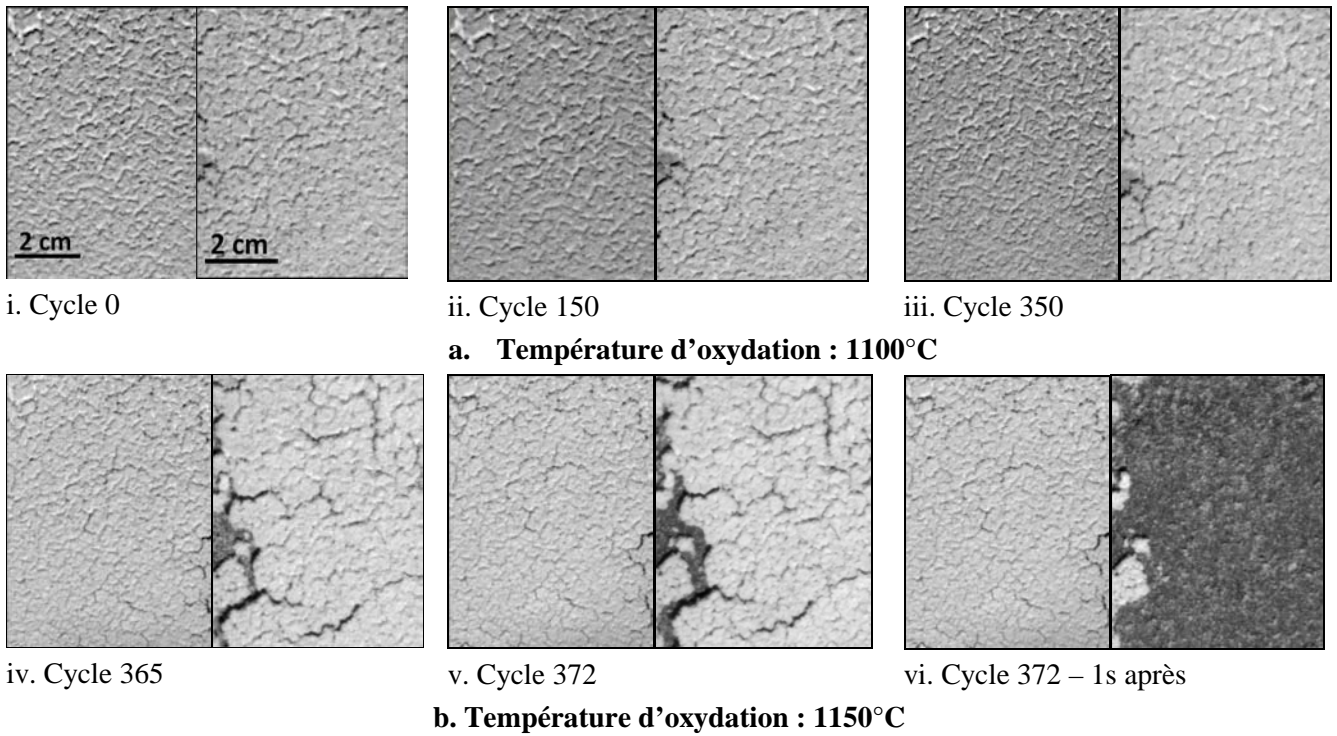


Figure IV.18. Etat de surface d'un échantillon dont la procédure de renforcement est optimisée (photos de gauche) et d'un autre dont la procédure n'est pas optimisée (photos de droite) lors du refroidissement (5min) (a) à une température d'oxydation de 1100°C et (b) à une température d'oxydation de 1150°C (b).

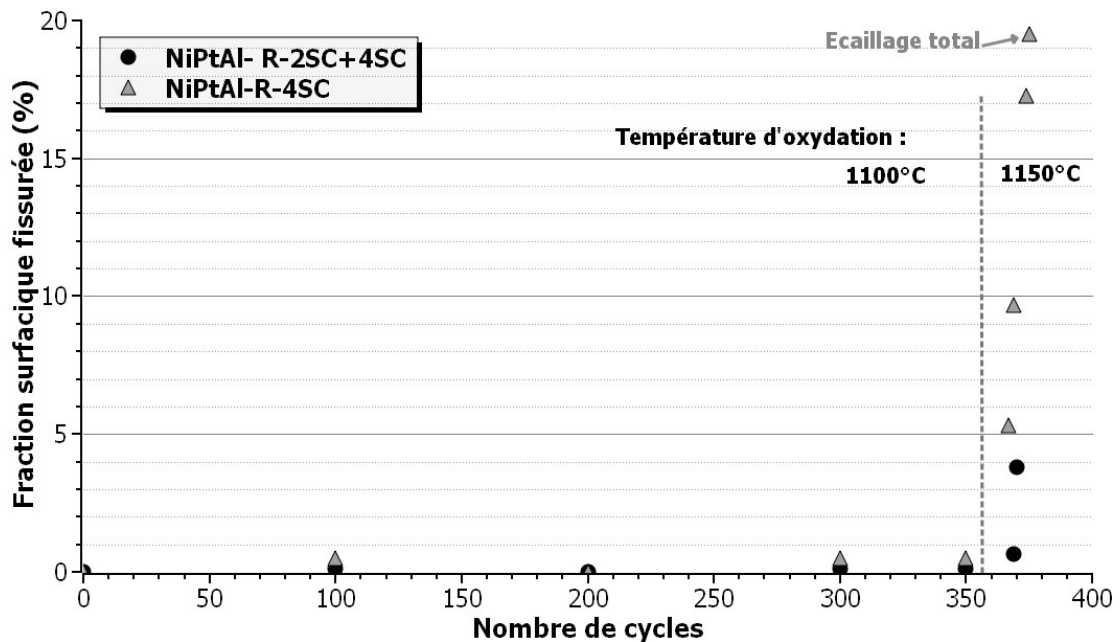


Figure IV.19. Graphe représentant l'évolution du taux surfacique fissurée pour un revêtement YSZ dont le colmatage est optimisé (NiPtAl-R-2SC+4SC) et un autre dont le colmatage est non optimisé (NiPtAl-R-4SC)

L'image MEB de la Figure IV.20 présente l'état de la surface après les essais d'oxydation cyclique (350 cycles à 1100°C et 22 cycles supplémentaires 1150°C) d'une BT_{SG}, dont le renforcement a été optimisé. Des analyses chimiques ont été réalisées sur différentes zones de l'échantillon. Nous observons principalement des zones constituées d'alumine seule, des zones avec une fine couche (quelques μm) de zircone yttrée sur l'alumine et des zones relativement isolées où la couche de liaison est mise à nue. Cet état de surface traduit un mécanisme d'endommagement complexe de la BT_{SG} en oxydation cyclique. La rupture se fait principalement à l'interface alumine/barrière thermique et dans les premiers micromètres de l'épaisseur de la barrière thermique, mais plus rarement à l'interface couche de liaison/alumine. Nous pouvons dire alors, que pour les BT_{SG}, le processus d'endommagement ne résulte pas uniquement d'une délamination entre la couche de liaison et la couche d'alumine ou entre la couche d'alumine et la couche de zircone, mais d'un processus plus complexe dans lequel peuvent apparaître dans des zones distinctes des processus mixtes de ruptures adhésive et/ou cohésive.

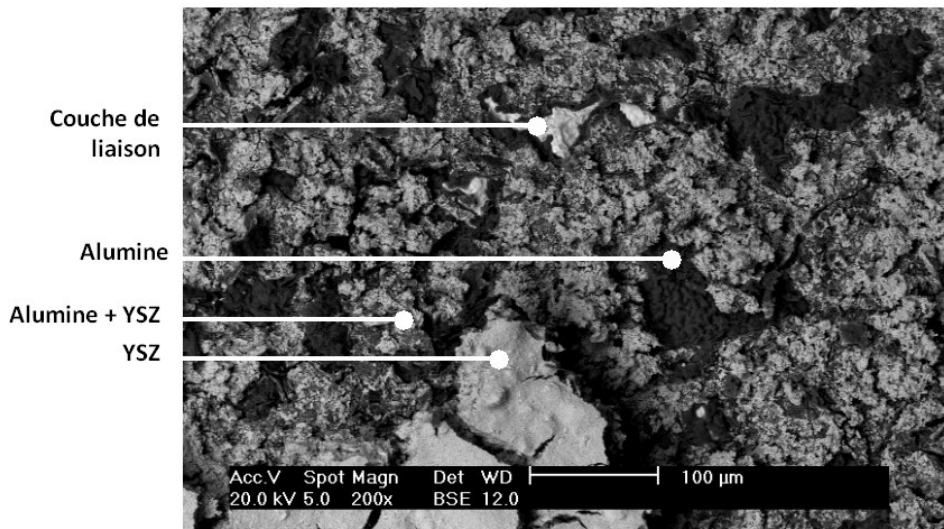


Figure IV.20. Surface du revêtement YSZ dont le renforcement est optimisé, après endommagement en oxydation cyclique

Dans le paragraphe suivant, une tentative de représentation phénoménologique des différents comportements en oxydation des BT_{SG} est proposée.

II.1.5. Etude des mécanismes d'endommagement en oxydation

Le comportement en oxydation cyclique d'une BT_{SG} renforcée est différent de celui d'une BT_{SG} non renforcée. Afin d'appuyer cette analyse, nous proposons deux modèles phénoménologiques conduisant à l'écaillage des BT_{SG} au cours des cycles d'oxydation et de différencier le comportement des barrières thermiques non renforcées (Figure IV.21) de celui des barrières thermiques renforcées(Figure IV.22).

Comme le montre le schéma d'endommagement proposé pour les barrières thermiques non renforcées, les fissures coalescent pour mener progressivement à l'écaillage localisé de la barrière thermique.

Pour un revêtement YSZ non renforcé, les contraintes thermomécaniques apparaissant durant les cycles d'oxydation, provoquent au-delà d'un certain taux de fissuration, la création de fissures déviées horizontalement dans la zone interfaciale. Ces fissures horizontales se propagent ensuite parallèlement à l'interface métal /oxyde et lorsque celles-ci traversent totalement la largeur d'une cellule de zircono yttrée, cette partie du revêtement perd son adhérence et se détache de la couche de liaison, traduisant ainsi l'écaillage progressif et localisé de la barrière thermique non renforcée.

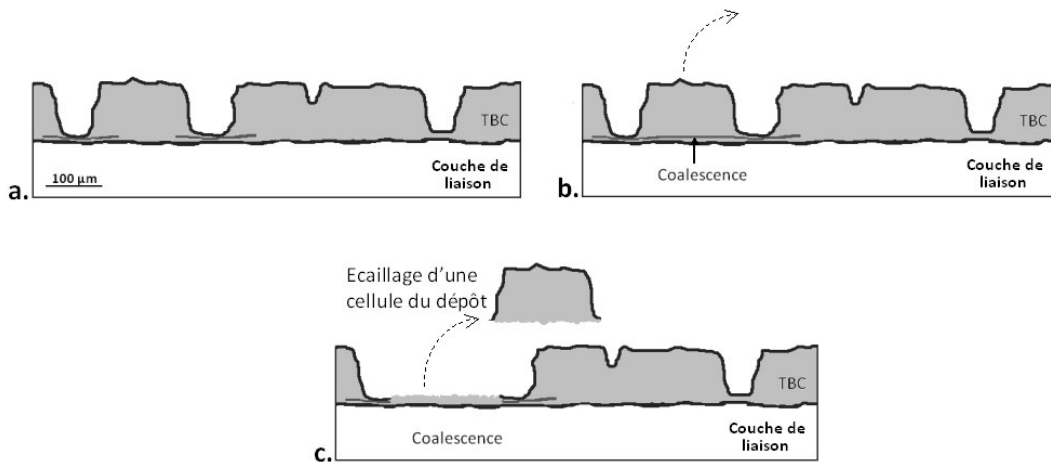


Figure IV.21. Mécanisme d'écaillage d'une BT_{SG} YSZ non renforcée

Le renforcement des BT_{SG} par pulvérisation, permet de consolider le revêtement par un colmatage homogène des fissures et la création de ponts de liaison entre les différentes cellules de zircono du revêtement (Figure IV.22a). Ce pontage rigide formé entre les différentes cellules, limite l'endommagement de la barrière thermique renforcée en retardant la propagation horizontale des fissures, responsable du détachement individuel et progressifs de cellules de zircono constituant le revêtement (Figure IV.22b). Par conséquent, l'écaillage se fera par blocs de cellules de surface, d'autant plus que le renforcement du

revêtement sera efficace. L'écaillage soudain et total de la barrière thermique sera donc la situation extrême (Figures IV.22c et 22d), comparable à ce qui est observé typiquement pour les BT_{EB-PVD}, comme observé dans le chapitre 3-§III.

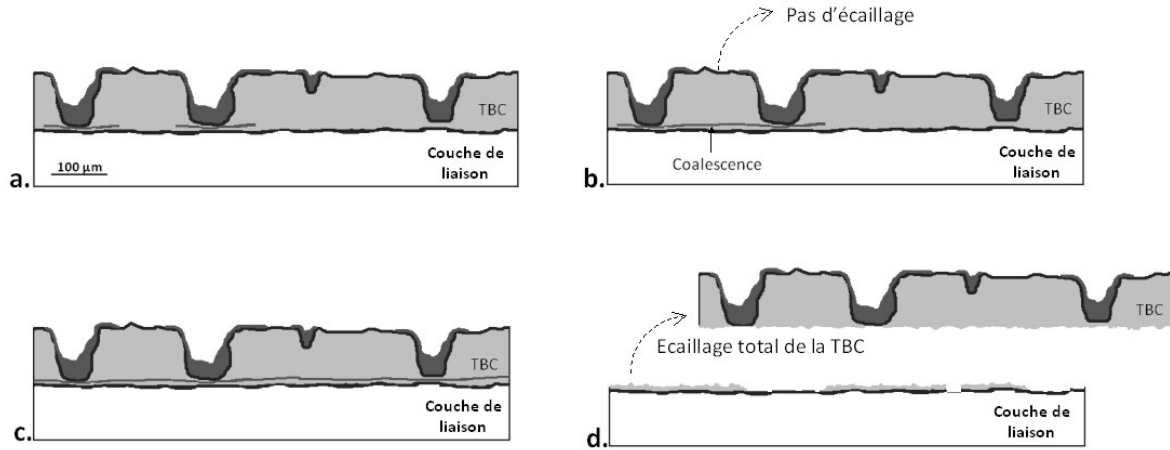


Figure IV.22. Mécanisme d'écaillage d'une BT_{SG} YSZ renforcée par pulvérisation

II.2. Effet de la pré-oxydation du substrat

L'oxydation des alliages d'aluminiure de nickel, qui composent la couche de liaison est complexe. La formation irréversible de l'alumine stable α -Al₂O₃ à haute température ($T > 1100^\circ\text{C}$) est précédée par la formation d'une ou plusieurs formes d'alumine métastable, γ -Al₂O₃, δ -Al₂O₃ et θ -Al₂O₃. Ces alumines métastables ont une croissance significativement plus rapide que l'alumine stable α , comme le montrent les diagrammes Transformation-Temps-Température [15]. Plusieurs caractéristiques des oxydes métastables, tel que le taux de croissance élevé, une mauvaise adhérence, une porosité intrinsèque, des changements volumétriques et morphologiques, se produisent lors de leur transformation en α -Al₂O₃. C'est pourquoi il est nécessaire d'éviter de former ces phases métastables dans les systèmes barrières thermiques. Ainsi, en règle générale, la microstructure désirée devrait inclure une fine couche d' α -Al₂O₃ à l'interface couche TBC-couche de liaison, qui ne présente aucun de ces oxydes métastables [16, 17]. Pour cela, après sablage du substrat, les échantillons sont pré-oxydés sous air synthétique à 950°C pendant 2h sous vide secondaire (5×10^{-4} mbar) [18], avant d'élaborer la BT_{SG}. L'alumine α étant la phase la plus stable, elle permet d'éviter les transformations entre les différentes alumines de transition lors de l'exposition des échantillons à haute température.

La Figure IV.23 représente le diffractogramme obtenu par diffraction des rayons X sous incidence rasante, permettant d'analyser l'extrême surface des échantillons. L'échantillon

étudié est un substrat en superalliage base nickel, sur lequel est déposé un aluminiure de nickel modifié avec du platine, qui a été pré-oxydé. Les pics de diffraction, qui correspondent à la couche de liaison en NiPtAl, ainsi qu'à l'alumine α sont clairement identifiés, confirmant ainsi la formation de l'alumine α lors du traitement de pré-oxydation.

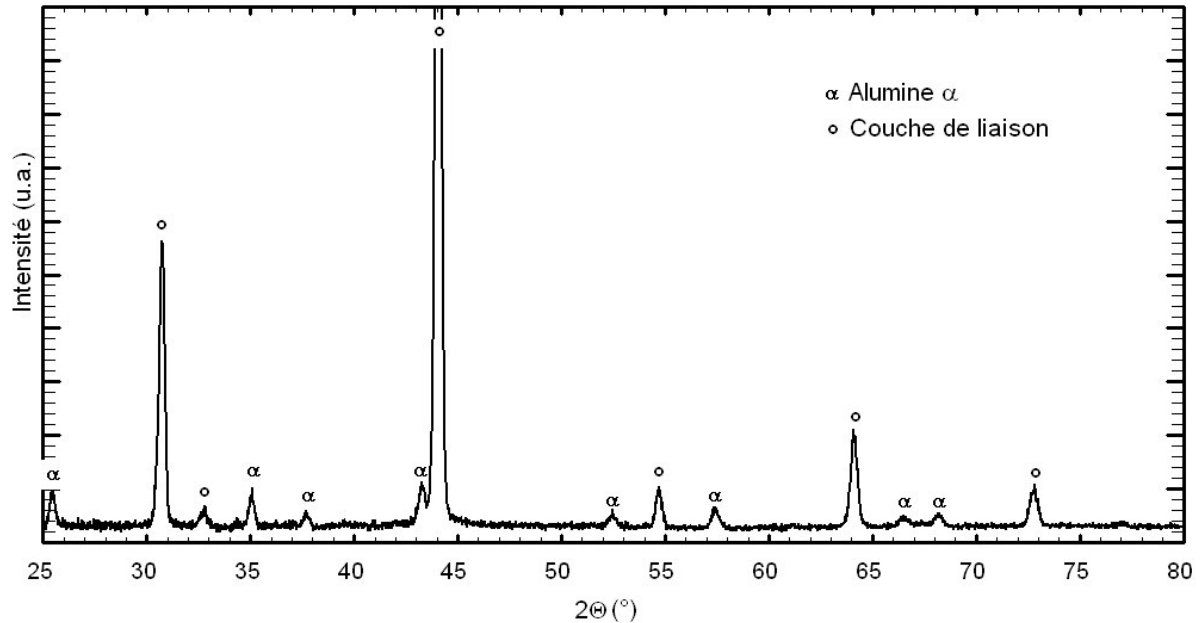


Figure IV.23. Diffractogramme d'un substrat de superalliage avec une couche de liaison de type NiPtAl, ayant subi un traitement de pré-oxydation à 950°C durant 2h sous une pression d'oxygène de 5×10^{-4} mbar

La Figure IV.24 présente d'un point de vue macroscopique la surface des échantillons, après le 640^{ème} cycle d'oxydation pour l'échantillon non pré-oxydé et après le 1025^{ème} cycle pour l'échantillon pré-oxydé (1100°C durant 1h, suivi de 5 minutes de refroidissement forcé sous air). Les états de surface entre les deux échantillons sont clairement différents. L'état de surface de l'échantillon, ayant subi un traitement de pré-oxydation, ne semble pas s'être dégradé. Jusqu'au 1025^{ème} cycle, la surface de la BT_{SG} ne présente pas de défaut d'endommagement. Au contraire, l'échantillon non pré-oxydé présente un endommagement sévère, avec 50% du substrat mis à nu. Le traitement de pré-oxydation permet la stabilisation de l'alumine α , qui, au cours des cycles en oxydation, n'évolue pas, alors que les changements de phases durant les cycles d'oxydation de l'alumine, entraînent une dégradation prématurée de la BT_{SG}.

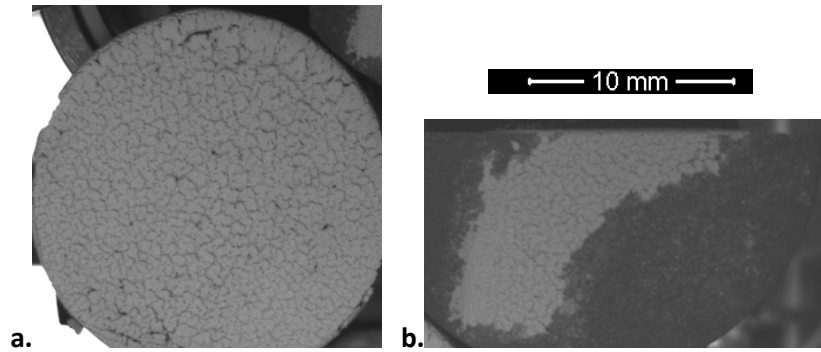


Figure IV-24. Surface des revêtements YSZ a. après le 1025^{ème} cycle d'oxydation pour l'échantillon pré-oxydé et b. après les 640^{ème} cycle d'oxydation pour l'échantillon non pré-oxydé

Les caractérisations microstructurales des revêtements ont été réalisées grâce à des observations en surface et en coupe des deux échantillons. La Figure IV.25 représente les observations micrographiques de l'échantillon non pré-oxydé, après le 640^{ème} cycle d'oxydation à 1100°C. Dans un premier temps, il est observé que la surface de l'échantillon est hétérogène et accidentée. Comme observé sur la Figure IV.20, la rupture du revêtement se fait à différents niveaux : entre la couche de liaison et l'alumine, entre l'alumine et la barrière thermique, enfin dans l'épaisseur de la barrière thermique. La Figure IV.25b, correspondant à une observation en coupe de l'échantillon, confirme l'hétérogénéité de la rupture : nous pouvons observer sur une même zone les différents modes et niveaux de dégradation. De plus, l'épaisseur de l'alumine a pu être évaluée entre 9 et 11 μm . Celle-ci a une microstructure assimilable à un empilement de lamelles. L'interface entre ces différentes lamelles est faible et à l'origine de la délamination au niveau des interfaces alumine/zircone yttrée et alumine/substrat. Enfin, l'effet de rumpling observé abondamment dans la littérature pour des couches de liaison en aluminiure de nickel durant l'endommagement en oxydation, est ici aussi présent.

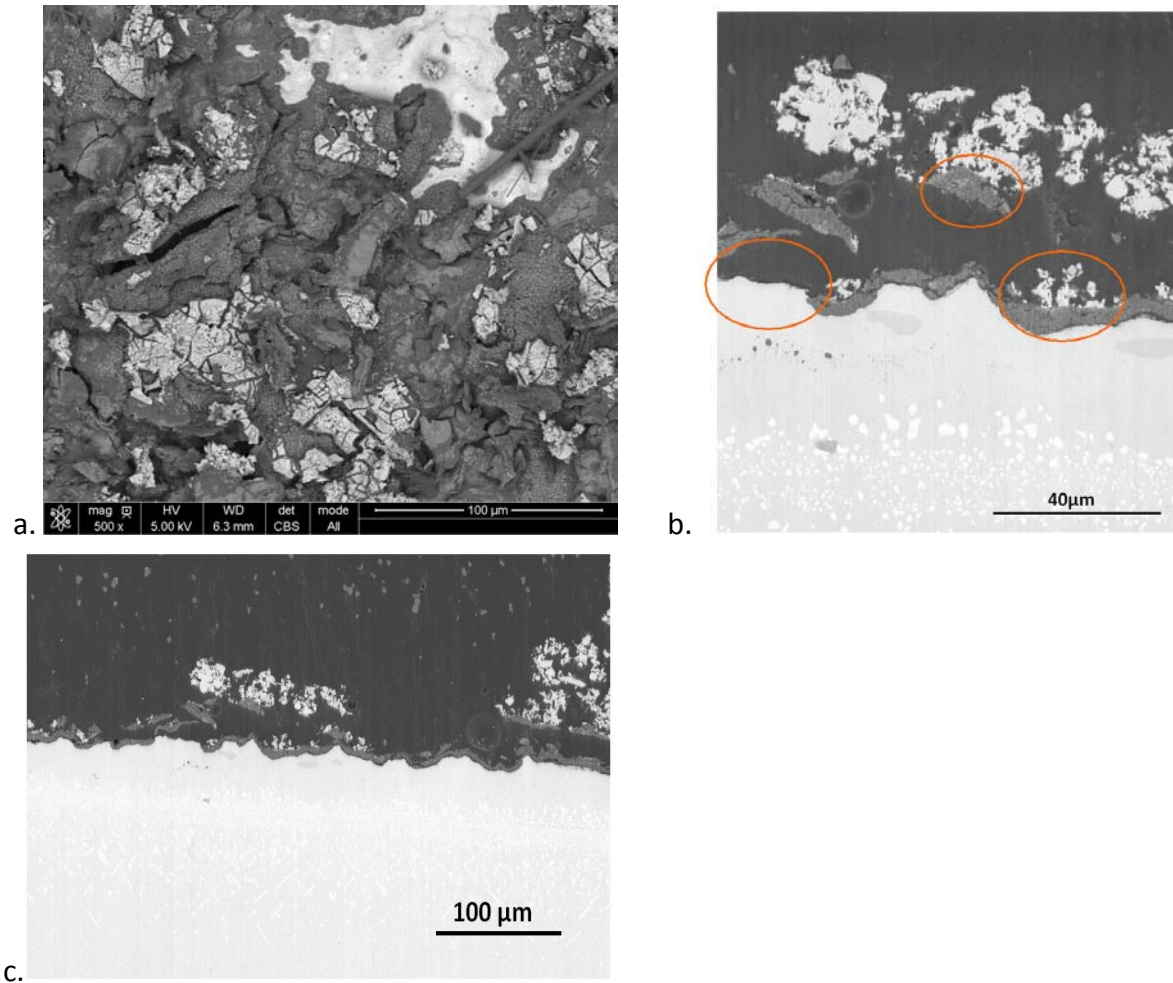


Figure IV.25. Observations microscopiques de la surface de BT_{SG} YSZ (a) et observations en coupe de BT_{SG} YSZ (b et c) après le 640^{ème} cycle d'oxydation

La Figure IV.26 représente les micrographies en surface et en coupe de l'échantillon pré-oxydé après le 1025^{ème} cycle d'oxydation à 1100°C. La Figure IV.26a montre la surface du revêtement, qui ne paraît pas dégradée. Pour pouvoir observer la surface de l'alumine, une partie de la barrière thermique a été enlevée. La Figure IV.26b correspond à cette zone. Nous pouvons observer que l'alumine est accidentée, et présente une microstructure fine. De plus, sur les Figures IV.26c et IV.26d, nous pouvons observer que le revêtement a gardé son intégrité malgré sa forte épaisseur (de l'ordre de 350μm) et le phénomène de rumpling est ici aussi présent. La principale différence avec l'échantillon non-pré-oxydé, réside dans l'épaisseur et la microstructure de l'alumine. Elle est de 2μm pour l'échantillon pré-oxydé. La couche d'alumine reste adhérente à la couche de liaison et présente une microstructure cohérente (pas de délamination).

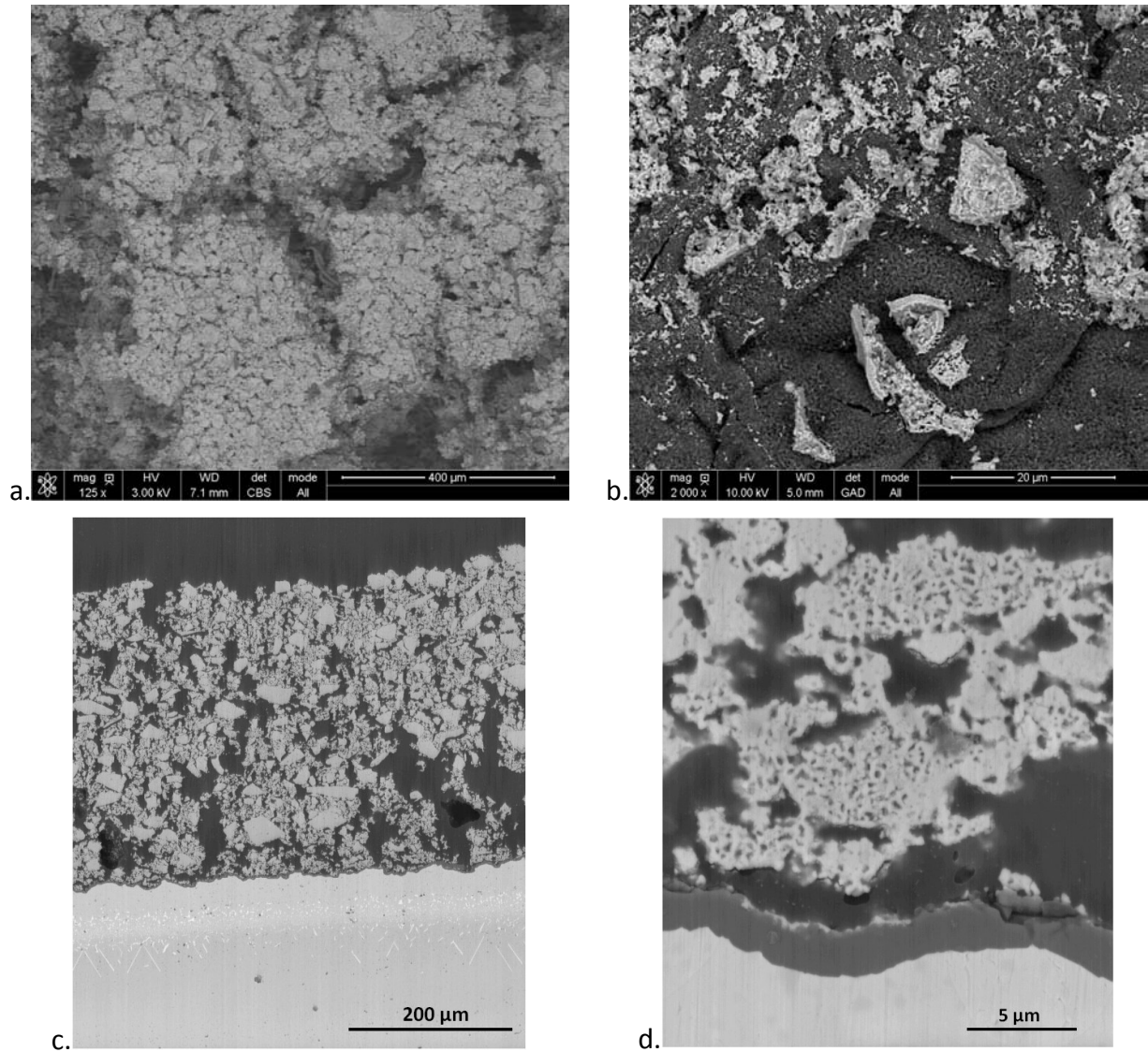


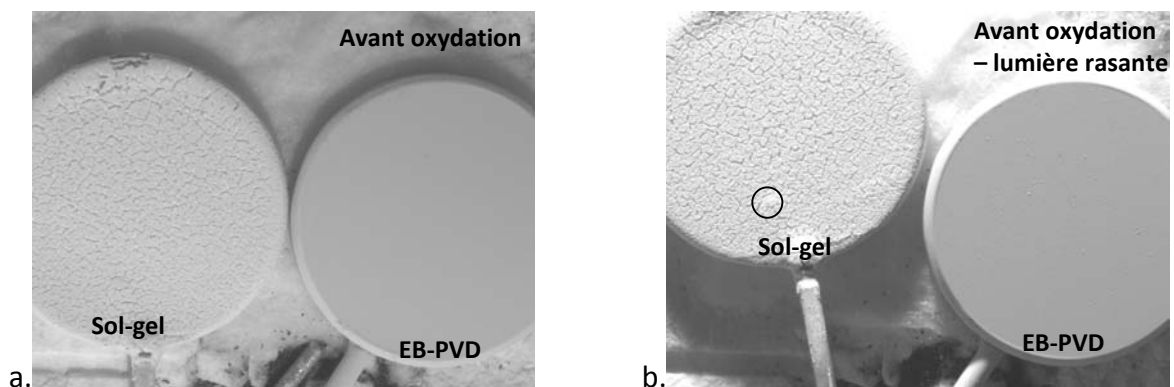
Figure IV.26. Observation microscopiques de surface (a et b) et en coupe (c et d) de BT_{SG} YSZ pré-oxydé après le 1025ème cycle à 1100°C

D'après ces observations, nous pouvons conclure que le rumpling présent pour les deux échantillons, n'est pas le principal facteur de la dégradation en oxydation des BT_{SG}, même si il y participe. Cet essai a pu montrer que les performances en oxydation des barrières thermiques sont majoritairement gouvernées par l'épaisseur et/ou la microstructure de la couche d'alumine.

II.3. Comparaison entre une barrière thermique issue de la voie sol-gel optimisée et une barrière thermique issue de la voie EB-PVD

Pour conclure cette étude, la tenue en oxydation d'une BT_{SG} optimisée, i.e. colmatage optimal par pulvérisation (2 passes à 20%mass + 4 passes à 10%mass) et pré-oxydation du substrat, a été comparée à celle d'une BT_{EB-PVD}. La Figure IV.27 présente les deux échantillons avant oxydation cyclique (a et b), après le 1000^{ème} cycle d'oxydation à 1100°C (c et d) et après le 1480^{ème} cycle d'oxydation à 1100°C (e et f). Tout d'abord, nous pouvons remarquer que l'état de surface entre les deux barrières thermiques est totalement différent. Malgré l'opération de colmatage, la BT_{SG} laisse apparaître un réseau de fissures dessinant des cellules homogènes, alors que la BT_{EB-PVD} présente un état de surface lisse. Après le 1000^{ème} cycle d'oxydation, l'état de surface des deux échantillons a très peu évolué. Grâce à un éclairage sous lumière rasante (Figures IV-27b et IV.27d), nous pouvons observer que dans le cas de la BT_{SG}, une cloque déjà présente avant les tests d'oxydation semble s'être développée. D'autre part, dans le cas de la BT_{EB-PVD}, des fissures sur le bord de l'échantillon commence à apparaître (pointes des flèches sur la Figure IV.27). Ces défauts sont à l'origine de la fissuration, qui apparaît à partir du 1480^{ème} cycle d'oxydation (Figure IV.27 e et f). Ce phénomène d'endommagement a déjà été montré dans les travaux de thèse de J. Sniezewski [19]. En ce qui concerne l'échantillon élaboré par la voie sol-gel, après le 1480^{ème} cycle d'oxydation, la cloque n'a pas évolué. Néanmoins, un début d'écaillage apparaît sur le bord de l'échantillon dans une zone de plus forte épaisseur, traduisant le début de la détérioration du dépôt.

Les tests étant en cours, des analyses microscopiques en coupe n'ont pu être encore réalisées. En effet, une prochaine étape de caractérisation microstructurale sera nécessaire afin d'observer l'évolution de la microstructure de la couche d'alumine et des revêtements en fin de vie.



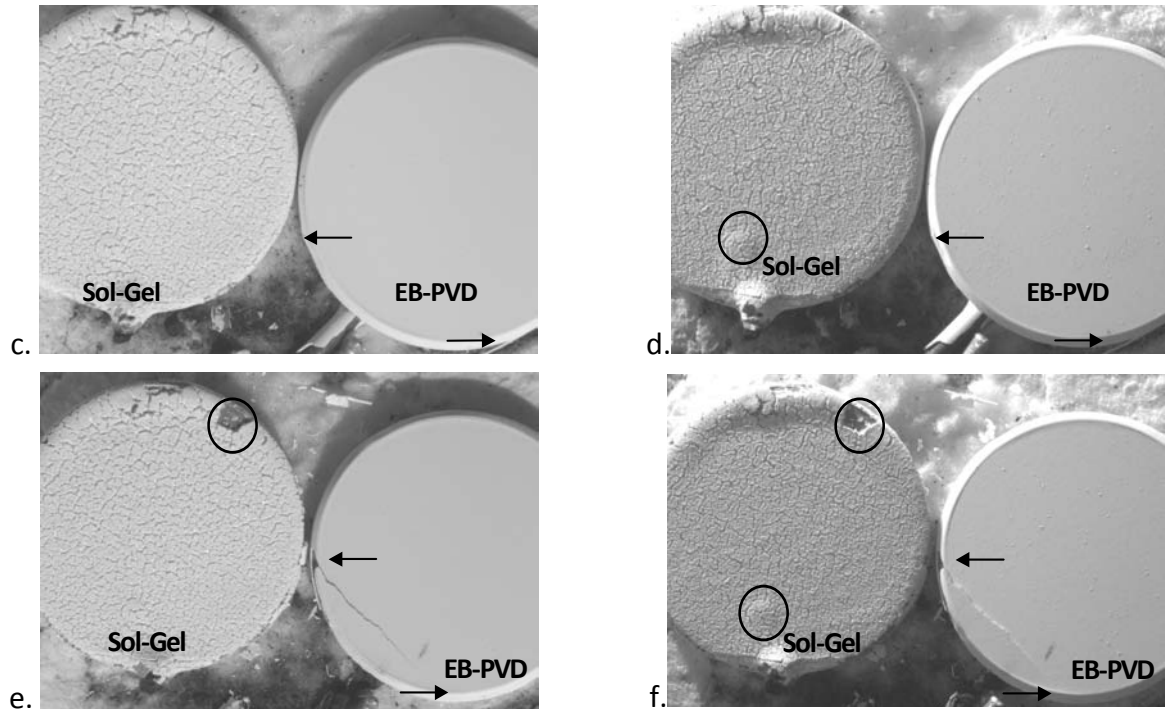


Figure IV.27. Image de surface de BT_{SG} YSZ échantillon à gauche de l'image) et BT_{EB-PVD} (échantillon à droite de l'image) avant oxydation (a et b), après le 1000^{ème} cycle (c et d) et après le 1480^{ème} cycle à 1100°C (e et f).

II.4. Bilan

Dans cette partie, il a été montré que l'optimisation de la durée de vie en oxydation cyclique des BT_{SG} passe par l'optimisation du procédé d'élaboration de la couche de céramique YSZ, mais également par traitement de surface du substrat. Le Tableau IV.4 résume les principaux résultats et conclusions obtenus dans ce paragraphe. Si nous avons constaté que la pré-oxydation des substrats permettant d'obtenir en surface une couche stable d'alumine α , augmente nettement la durée de vie des BT_{SG}, il a été vu que dans le procédé de renforcement des BT_{SG} par pré-fissuration-colmatage, est une voie d'optimisation supplémentaire de leur comportement en oxydation cyclique. Pour cela le pourcentage massique de poudre dans le sol chargé mis en œuvre pour le colmatage, ainsi que le nombre de dépôts doivent être optimisés en fonction de la taille des fissures et pour ne pas créer une surépaisseur importante. De plus, la méthode de colmatage influence directement sur la microstructure finale de la barrière thermique renforcée : directionnelle et dissymétrique par trempage-retrait ; homogène et non dirigée pour la méthode par pulvérisation. Cette différence d'homogénéité de la microstructure influence significativement sur la tenue en oxydation cyclique des BT_{SG} renforcées. Nous avons vu que l'optimisation du colmatage des

petites et grandes fissures par pulvérisation d'un sol chargé permet d'obtenir un comportement en oxydation qui se rapproche de celui d'une BT_{EB-PVD} .

Tableau IV.4. Résumé des différents résultats

Principaux résultats et Conclusion	
Influence du nombre de dépôts	Augmentation du nombre de dépôts → création d'une surépaisseur au niveau de la surface → microstructure et performance en oxydation similaire à une barrière thermique non renforcée
Influence de la méthode de dépôts	méthode de trempage-retrait : microstructure directionnelle méthode par pulvérisation : microstructure symétrique et homogène → différence au niveau de la tenue en oxydation
Optimisation du colmatage	Ajustement du pourcentage massique de poudre, ainsi que du nombre de dépôts pour un colmatage des petites et grandes fissures → similitude avec la tenue en oxydation d'une BT_{EB-PVD} .
Pré-oxydation des substrats	Croissance d'une couche stable et fine d'alumine- α → amélioration de la durée de vie en oxydation
Optimisation de la tenue en oxydation	Comparaison entre une BT_{SG} et une BT_{EB-PVD} → Durée de vie en oxydation cyclique similaire

III. Conclusion du chapitre

Ce chapitre présente dans un premier temps les mécanismes d'endommagement en oxydation des BT_{SG} . La Figure IV-28 résume de façon schématique les principales observations et conclusions de ce chapitre, ainsi que la transition avec le chapitre 5.

La température critique ainsi que la cinétique d'écaillage ont été déterminées durant le refroidissement grâce à une caméra CCD située au-dessus de l'échantillon et à un pyromètre. Ainsi, la température critique d'écaillage a été identifiée, elle est proche de l'ambiante autour de 50°C. A partir d'un modèle élastique simple, les contraintes thermiques de compression moyennes emmagasinées dans la barrière thermique, lorsque la température critique d'écaillage est atteinte, ont pu être calculées et sont de l'ordre d'1 GPa.

De plus, l'étude de l'influence des paramètres intrinsèques au système (épaisseur du revêtement et ajout du Pt dans la couche de liaison) et extrinsèques au système (température d'oxydation et application d'un gradient thermique) a permis de mettre en évidence leur impact sur les mécanismes d'endommagement en oxydation des BT_{SG} .

Dans un second temps, en vue d'améliorer la durée de vie en oxydation des barrières thermiques élaborées par la voie sol-gel, deux voies d'optimisation du procédé ont été testées :

- d'une part, le renforcement de la barrières thermique par le colmatage du réseau de microfissures,
- d'autre part, la pré-oxydation du substrat afin de contrôler la formation d'une couche d'alumine α .

Il a été montré qu'en ajustant les paramètres du procédé de remplissage des fissures, un colmatage homogène du réseau de microfissures peut être fait et permet un meilleur ancrage de la barrière thermique. De plus, il a été montré que l'élaboration préalable d'une couche d'alumine α favorise durant l'oxydation, la formation d'une couche d'alumine stable et cohérente, conférant de meilleures propriétés thermomécaniques au revêtement.

Enfin, une dernière étape toujours en cours au laboratoire, permet de comparer les tenues en oxydation cyclique d'une BT_{SG} optimisée, d'une BT_{EB-PVD} . Après le 1480^{ème} cycle d'oxydation à 1100°C, l'état de surface des deux échantillons commence à se dégrader par de l'écaillage localisé en ce qui concerne la BT_{SG} et par de la fissuration pour la BT_{EB-PVD} .

Dans ce chapitre, il a été vu que la température est une grandeur fondamentale lors de l'endommagement en oxydation cyclique des barrières thermiques. Le contrôle précis de celle-ci en surface (ce que « voit » la barrière) et dans l'épaisseur (gradient thermique qui génère et pilote les contraintes) est d'une importance capitale. Un moyen pour accéder à la température, et notamment au gradient thermique, est d'utiliser une méthode optique : la thermométrie par phosphorescence. Cette technique, son adaptation à notre procédé et sa mise en œuvre fait l'objet du chapitre suivant.

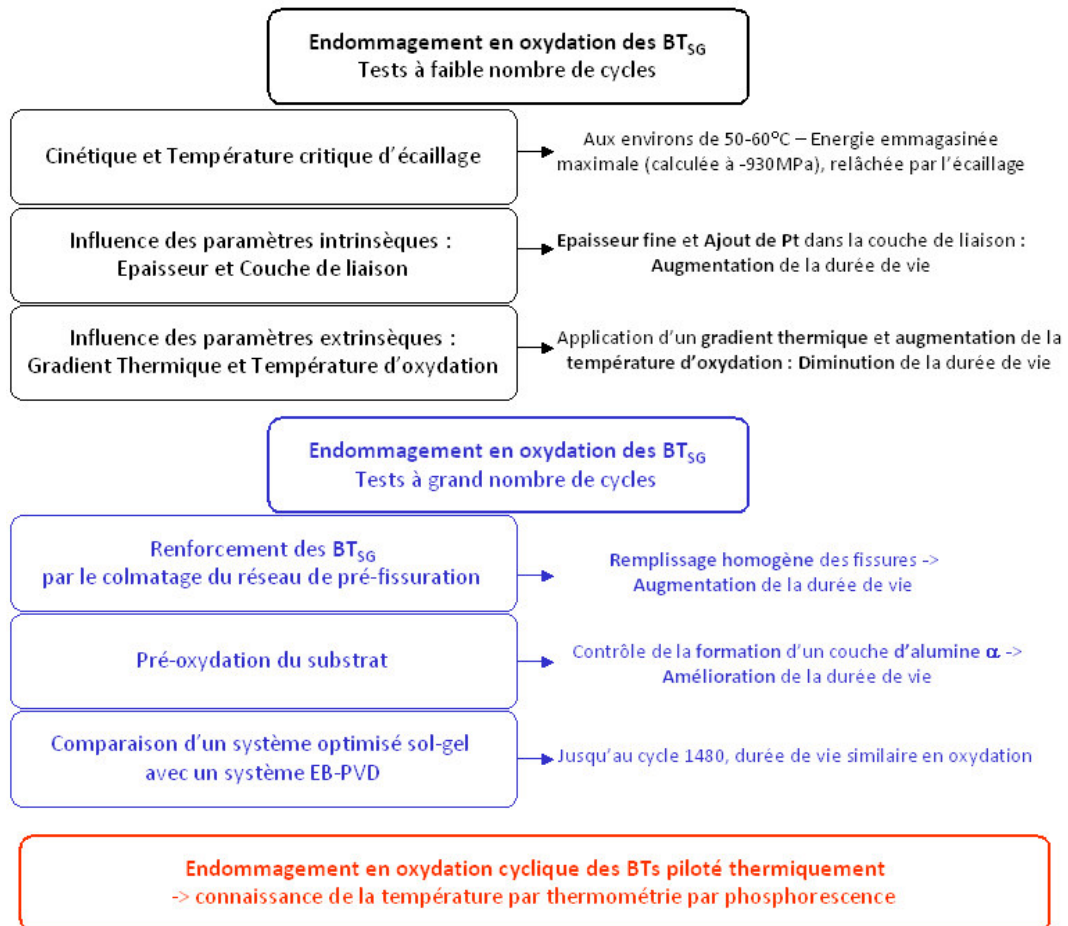


Figure IV.28. Bilan schématisé du chapitre 4

Références bibliographiques

- [1] T. Xu, M.Y. He, and A.G. Evans, A numerical assessment of the durability of thermal barrier systems that fail by ratcheting of the thermally grown oxide, Acta Materialia. 51, (2003), p. 3807-3820.
- [2] L. Pin, F. Ansart, J.-P. Bonino, Y.L. Maoult, V. Vidal, and P. Lours, Processing, repairing and cyclic oxidation behaviour of sol-gel thermal barrier coatings, Surface and Coatings Technology. 206, (2011), p. 1609-1614.
- [3] J. Sniezewski, Y. LeMaoult, P. Lours, L. Pin, V.M. Bekale, D. Monceau, D. Oquab, J. Fenech, F. Ansart, and J.P. Bonino, Sol-Gel Thermal Barrier Coatings: Optimization of the Manufacturing Route and Durability Under Cyclic Oxidation, Surface and Coatings Technology. 205, (2010), p. 1256-1261.

- [4] V.K. Tolpygo, and D.R. Clarke, Surface rumpling of a (Ni,Pt)Al bond coat induced by cyclic oxidation, *Acta Materialia*. 48, (2000), p. 3283-3293.
- [5] A.L. Purvis, and B.M. Warnes, The effects of platinum concentration on the oxidation resistance of superalloys coated with single-phase platinum aluminide, *Surface and Coatings Technology*. 146-147, (2001), p. 1-6.
- [6] N. Vialas, and D. Monceau, Effect of Pt and Al content on the long-term, high temperature oxidation behavior and interdiffusion of a Pt-modified aluminide coating deposited on Ni-base superalloys, *Surface and Coatings Technology*. 201, (2006), p. 3846-3851.
- [7] E.J. Felten, and F.S. Pettit, Development, Growth and Adhesion of Al₂O₃ on Platinum-Aluminum Alloys, *Oxidation of Metals*. 10, (1976), p. 189-223.
- [8] J.G. Fountain, F.A. Golightly, F.H. Stott, and G.C. Wood, The Influence of Platinum on the Maintenance of a-Al₂O₃ as a Protective Scale, *Oxidation of Metals*. 10, (1976), p. 341-346.
- [9] Y. Zhang, J.A. Haynes, W.Y. Lee, I.G. Wright, B.A. Pint, K.M. Cooley, and P.K. Liaw, Effects of Pt Incorporation on the Isothermal Oxidation Behavior of Chemical Vapor Deposition Aluminide Coatings, *Metallurgical and Materials Transactions A*. 32A, (2001), p. 1727-1741.
- [10] Y. Cadoret, M.-P. Bacos, P. Josso, V. Maurice, P. Marcus, and S. Zanna, Effect of Pt Additions on the Sulphur Segregation, Void Formation and Oxide Scale Growth of Cast Nickel Aluminides, *Materials Science Forum*. 461-464, (2004), p. 247-254.
- [11] G.H. Meier, and F.S. Pettit, High Temperature Corrosion of Alumina-Forming Coatings for Superalloys, *Surface and Coatings Technology*. 39-40, (1989), p. 1-17.
- [12] H.M. Tawancy, N. Sridhar, N.M. Abbas, and D. Rickerby, Comparative Thermal Stability Characteristics and Isothermal Oxidation Behavior of an Aluminized and a Pt-Aluminized Ni-Base Superalloy, *Scripta Metallurgics and Materialia*. 33, (1995), p. 1431-1438.

- [13] M. Madhwal, E.H. Jordan, and M. Gell, Failure mechanisms of dense vertically-cracked thermal barrier coatings, *Materials Science and Engineering A*. 384, (2004), p. 151-161.
- [14] S. Sridharan, L. Xie, E.H. Jordan, and M. Gell, Stress variation with thermal cycling in the thermally grown oxide of an EB-PVD thermal barrier coating, *Surface and Coatings Technology*. 179, (2003), p. 286-296.
- [15] D.P. Garriga-Majo, B.A. Shollock, D.S. McPhail, R.J. Chater, and J.F. Walker, Novel strategies for evaluating the degradation of protective coatings on superalloys, *International Journal of Inorganic Materials*. 1, (1999), p. 325-336.
- [16] A.G. Evans, D.R. Mumm, J.W. Hutchinson, G.H. Meier, and F.S. Pettit, Mechanisms controlling the durability of thermal barrier coatings, *Progress in Materials Science*. (2000), p. 505-553.
- [17] V.K. Tolpygo, and D.R. Clarke, The effect of oxidation pre-treatment on the cyclic life of EB-PVD thermal barrier coatings with platinum–aluminide bond coats, *Surface and Coatings Technology*. 200, (2005), p. 1276-1281.
- [18] V. Menvie Bekale, D. Monceau, D. Oquab, F. Ansart and J.P. Bonino, Effect of pre-oxidation and surface morphology of Pt-modified aluminide bond coat on the durability of sol-gel TBC, *Actes Conférence Eurocorr, Nice* (2009).
- [19] J. Sniezewski, Etude in-situ sous gradient thermique de l'écaillage d'alliage aluminiformeurs et de barrières thermiques aéronautiques, en Génie Mécanique, *Mécanique des Matériaux* (2009) Institut National Polytechnique de Toulouse.

Chapitre 5.

**Application de la thermométrie par phosphorescence aux barrières
thermiques issues de la voie sol-gel**

Chapitre 5. Application de la thermométrie par phosphorescence aux barrières thermiques issues de la voie sol-gel

I. <u>Protocole d'élaboration des échantillons</u>	-155-
I.1. Synthèse des poudres de YSZ dopées	-155-
I.2. Synthèse des dépôts architecturés de YSZ	-156-
I.3. Présentation des échantillons	-157-
II. <u>Phosphorescence des systèmes dopés au Sm</u>	-158-
II.1. Caractérisation structurale	-158-
II.2. Etude des phénomènes de phosphorescence	-161-
III. <u>Phosphorescence des systèmes dopés à l'Er</u>	-168-
III.1. Caractérisation structurale	-168-
III.2. Etude des phénomènes de phosphorescence	-171-
IV. <u>Conclusion du chapitre</u>	-174-
<u>Références bibliographiques</u>	-175-

Pour certifier une bonne protection des composants du moteur contre les hautes températures, la barrière thermique déposée sur les superalliages constituant les aubes de turbine, doit rester intègre durant toute la durée de vie des composants. Plusieurs phénomènes peuvent nuire à l'efficacité thermique de la barrière thermique, comme l'oxydation, l'écaillage, la corrosion par les CMAS ou bien encore le frittage. Ces phénomènes sont tous activés thermiquement. De ce fait, la connaissance de la température à la surface, ainsi que dans l'épaisseur de la barrière thermique est essentielle à l'établissement de pronostics de durée de vie.

Les mesures de température de surface peuvent être faites à l'aide de thermocouples. Ils permettent de mesurer par exemple, la température de régulation d'un four, mais sont d'un emploi délicat quant à la mesure de température sur une céramique (collage peu fiable, source de résistance thermique de contact,...). Un thermocouple mal dimensionné (trop gros par exemple) peut provoquer un phénomène de « pont thermique » entre la céramique et la connectique. Pour toutes ces raisons, ceux-ci ne sont pas utilisés pour les mesures de contact. Quant à la pyrométrie infrarouge, c'est une technique optique, qui est souvent utilisée et permet une bonne appréciation de la température de surface, si les propriétés thermo-optique de la céramique visée sont connues. La bande spectrale ou la longueur d'onde de fonctionnement du pyromètre doit être choisie de telle sorte que le matériau soit considéré comme opaque dans l'infra-rouge et que son émissivité soit la plus élevée possible. Typiquement, dans le cas de la zircone yttrée, la bande spectrale 8-14 μm est généralement choisie, car l'émissivité de la zircone est supérieure à 0,9 dans cette bande et la céramique, pour des épaisseurs supérieures à 100 μm , ne transmet plus de rayonnement. La mesure de température de surface est alors possible. Cette technique présente les avantages d'être rapide, non destructive et précise, si le pyromètre a été correctement étalonné et corrigé. Par contre, la mesure dans l'épaisseur de la barrière thermique est difficile du fait de l'opacité du matériau. Une seconde technique optique peut alors être utilisée : la thermométrie par phosphorescence. Il s'agit d'une méthode active, qui peut permettre, dans certaines conditions, de remonter à une mesure de température dans l'épaisseur de la barrière thermique, notamment à l'aide du dopage de couches successives de la zircone. Par ailleurs, elle possède les avantages suivants :

- la mesure ne tient pas compte des radiations émises par l'environnement,
- elle est adaptable à des systèmes rotatifs,
- et enfin, il est possible de réaliser des mesures dans l'épaisseur de la barrière thermique.

L'utilisation de la méthode de la thermométrie par phosphorescence avec des barrières thermiques issues de la voie EB-PVD ($\text{BT}_{\text{EB-PVD}}$) a déjà été prouvée [1-3]. Lors de ces travaux de thèse, les tests de phosphorescence seront menés sur des barrières thermiques élaborées par voie sol-gel (BT_{SG}). Le procédé sol-gel permettant une mise en œuvre

contrôlée de l'architecture du dépôt, nous avons choisis dans notre étude de tester la méthode de phosphorescence, afin de rendre le matériau « sondable » par voie optique. La suite de ce chapitre est consacrée à cette approche.

L'objectif de ce chapitre est de présenter les mesures de phosphorescence réalisées à Southside Thermal Science dans l'équipe du Dr Feist, sur les poudres de YSZ dopées au samarium et à l'erbium, ainsi que sur des systèmes multicouches de type barrière thermique, élaborées par voie sol-gel. Tout d'abord le protocole de synthèse utilisé pour élaborer les différents échantillons sera décrit. Enfin les résultats des caractérisations structurales, ainsi que des mesures de phosphorescence seront présentés.

I. Protocole d'élaboration des échantillons

Pour cette étude, le choix des dopants s'est porté sur le samarium (Sm) et l'erbium (Er) avec des concentrations comprises entre 1 et 5%mass. A priori, d'après un diagramme de rendement de différents terres rares [4], ce sont les lanthanides europium et dysprosium, dont les pics d'émission sont les plus intenses, qui seraient les meilleurs candidats pour la méthode de thermométrie par phosphorescence. Les dopants choisis pour ces travaux de thèse (Sm et Er) sont moins énergétiques, et donc moins intéressants pour la mesure de température par phosphorescence. Néanmoins, le protocole d'élaboration de céramique de zirconne yttrée dopée avec ces terres rares (Sm et Er) a été étudié durant de précédents travaux de thèse sur des BT_{SG} au CIRIMAT [5, 6]. Ainsi, l'évolution de la structure cristalline en fonction de la concentration en terre rare a été caractérisée, montrant qu'à partir d'une concentration molaire de 13% pour les deux dopants, la structure cristalline passe progressivement d'une phase quadratique à une phase cubique. Par conséquent, comme le protocole d'élaboration de ce type de matériau est maîtrisé, les dopants utilisés pour cette étude sont le samarium et l'erbium.

Par ailleurs, les teneurs en dopant sont volontairement faibles (de 1 à 5%mass), pour éviter l'augmentation de la probabilité de transitions non radiatives par l'interaction des dopants, conduisant à la diminution de l'intensité et de la durée de vie du signal de phosphorescence (voir chapitre 1.III.3.2) [4, 7].

I.1. Synthèse des poudres de YSZ dopées

Le protocole de synthèse des poudres de YSZ dopées avec Sm ou Er est similaire à celui utilisé pour l'obtention de poudres de YSZ, présenté dans le chapitre 3.I. La différence réside

dans le fait, qu'au moment de l'élaboration du sol après l'ajout du nitrate d'yttrium, le nitrate de Sm ou d'Er est ajouté dans les proportions massiques souhaitées. Le protocole d'élaboration du sol de YSZ dopé est schématisé sur la Figure V.1.

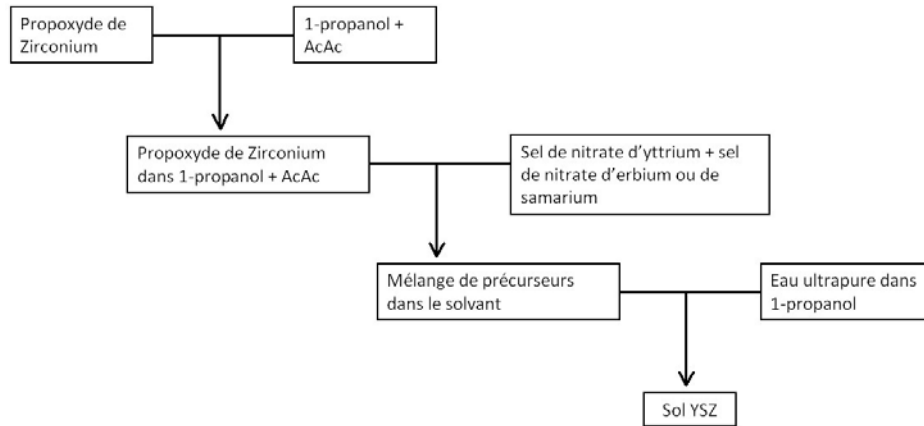


Figure V.1. Schéma du protocole d'élaboration du sol de YSZ dopé au Sm ou à l'Er

Une fois le gel obtenu, le séchage se fait aussi dans les conditions supercritiques du solvant ($T = 270^{\circ}\text{C}$ et $P = 90\text{bar}$) dans un autoclave. Le protocole de séchage est décrit dans le chapitre 3, paragraphe I.2. On obtient ainsi un aérogel de YSZ dopé au Sm ou à l'Er. L'aérogel est alors traité thermiquement à différentes températures : 700 , 750 , 950 , et 1100°C , suivi d'un broyage pendant 1h à 350rpm dans un broyeur à boulet afin d'obtenir la taille de particules la plus fine possible.

I.2. Préparation des dépôts architecturés de YSZ

Pour l'élaboration des revêtements architecturés de YSZ, la méthode de dépôt utilisée est celle du trempage-retrait. Il est nécessaire de synthétiser deux préparations de sol chargé : un sol chargé en poudre de YSZ, ainsi qu'un sol chargé en poudre de YSZ dopée avec du Sm ou de l'Er. La synthèse d'un sol chargé est décrite dans le paragraphe III.1.3. du chapitre 3.

A partir de ces deux sols chargés, il est alors possible de réaliser des systèmes multicouches, multi-matériaux par l'alternance du trempage-retrait dans les différentes préparations (Figure V.2). Par exemple, pour une architecture de dépôts dont la couche dopée est en surface (configuration A), on réalise d'abord 10 immersions dans le sol chargé en poudre de YSZ pour atteindre une épaisseur environ de $100\mu\text{m}$, puis une immersion dans

le sol chargé en poudre de YSZ dopée au Sm ou à l'Er, pour avoir une couche de YSZ dopée à la surface du revêtement et inversement, si l'on souhaite que la couche dopée soit à l'interface substrat / revêtement (configuration C). Enfin si l'on souhaite élaborer un revêtement dont la couche dopée se situe au milieu du dépôt (configuration B), il suffit de faire 5 immersions dans un sol chargé en poudre de YSZ, puis une immersion dans un sol chargé de YSZ dopée au Sm ou à l'Er, et enfin à nouveau 5 immersions dans un sol chargé en poudre de YSZ. La Figure V.2 résume les différentes architectures obtenues et testées en thermométrie par phosphorescence lors de ces travaux.

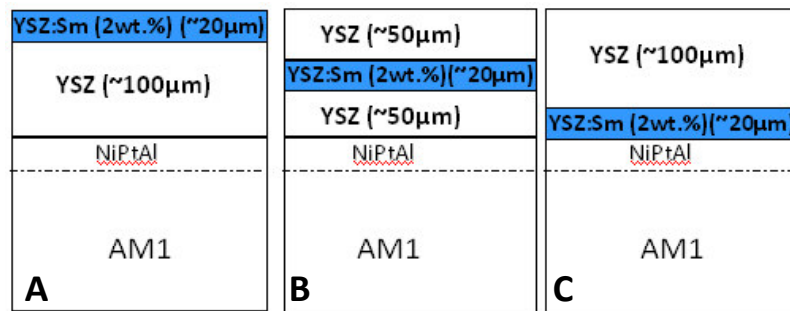


Figure V.2. Schéma des différentes architectures obtenues (couches dopées au Sm)

I.3. Présentation des échantillons

Les échantillons étudiés dans ce chapitre sont référencés dans le Tableau V.1. Les échantillons élaborés par la voie sol-gel, se présentent sous deux formes :

- poudre : pour chaque dopant utilisé, le pourcentage massique de dopant (Sm ou Er) varie (1, 2 et 5%mass) permettant d'étudier l'influence du pourcentage massique sur le signal de phosphorescence,
- revêtements architecturés : la couche dopée est soit à l'interface substrat / revêtement, soit au milieu, soit à la surface du revêtement.

Tableau V.1. Présentation des échantillons étudiés				
Nom des échantillons	Nature	Dopant	%mass de dopant	Position de la couche dans le dépôt
YSZ-Sm1%SG YSZ-Sm2%SG YSZ-Sm5%SG	Poudre	Sm	1 2 5	X
YSZ-Er1%SG YSZ-Er2%SG YSZ-Er5%SG		Er		X
YSZ-Sm2%inter YSZ-Sm2%mil YSZ-Sm2%surf	Dépôt	Sm	2	en dessous au milieu à la surface
YSZ-Er2%inter YSZ-Er2%mil YSZ-Er2%surf		Er		en dessous au milieu à la surface

II. Phosphorescence des systèmes dopés avec du Samarium

II.1. Caractérisation structurale

Les poudres et les dépôts sont caractérisés par diffraction des rayons X, afin d'étudier l'influence de la concentration de dopant sur la structure cristalline (le dopant ne doit pas être destructif).

II.1.1. Influence de la concentration

La Figure V.3 présente les diffractogrammes des poudres de YSZ dopées avec du Sm à différents pourcentages massiques (1, 2 et 5%mass de Sm). Les poudres ont subi un traitement thermique à 700°C. Nous pouvons observer que les trois diffractogrammes sont similaires. Par conséquent, l'ajout de dopant jusqu'à une teneur maximale de 5%mass, ne permet pas la création d'une nouvelle phase cristalline.

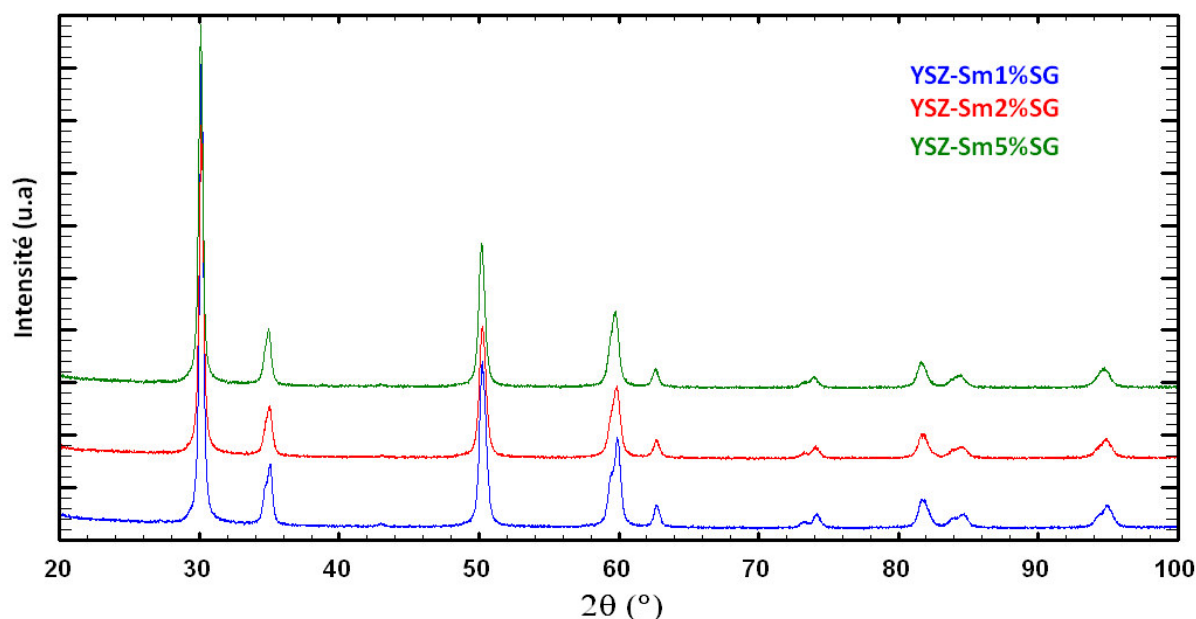


Figure V.3. Diffractogrammes des poudres de YSZ dopées avec du Sm à différentes teneurs

Un affinement Rietveld réalisé sur les trois diffractogrammes montre que la phase cristalline obtenue pour les trois poudres est la même, et qu'il s'agit de la structure quadratique métastable. En effet, comme on a pu le voir dans le chapitre 1.1.1.3.2, lorsque le rapport c/av_2 est compris entre 1,008 et 1,01, on est en présence de la phase quadratique métastable. Les résultats de l'affinement sont présentés dans le Tableau V.2.

Tableau V.2. Paramètres de maille obtenus par affinement Rietveld

%mass SmO _{1.5}	a et b (Å)	c (Å)	c/av_2
5	3,6208	5,1595	1,008
2	3,6172	5,1607	1,009
1	3,6143	5,1631	1,010

La Figure V.4 présente les diffractogrammes pour les poudres de YSZ dopées avec du Sm pour différents pourcentages massiques (1, 2 et 5%mass de Sm), dans la gamme angulaire 70-80°. Le pic de diffraction observé correspond à la famille des plans (004)_t et (400)_t. Ce pic est usuellement observé dans la littérature [8, 9] pour caractériser le passage de la phase quadratique à celle de la phase cubique. Nous pouvons observer sur la Figure V.4, que lorsque la teneur en pourcentage massique de dopant augmente, il y a un resserrement des pics, tendant à en former un seul. Ceci traduit que l'augmentation de la

teneur en dopant favorise la formation de la phase cubique [9, 10]. De plus, nous pouvons observer dans le Tableau V.2, qu'il y a un resserrement des paramètres de maille (le rapport $c/a\sqrt{2}$ tend vers 1 lorsque la quantité de dopant augmente) traduisant que la structure cristalline, même si elle reste quadratique, tend vers une structure cubique.

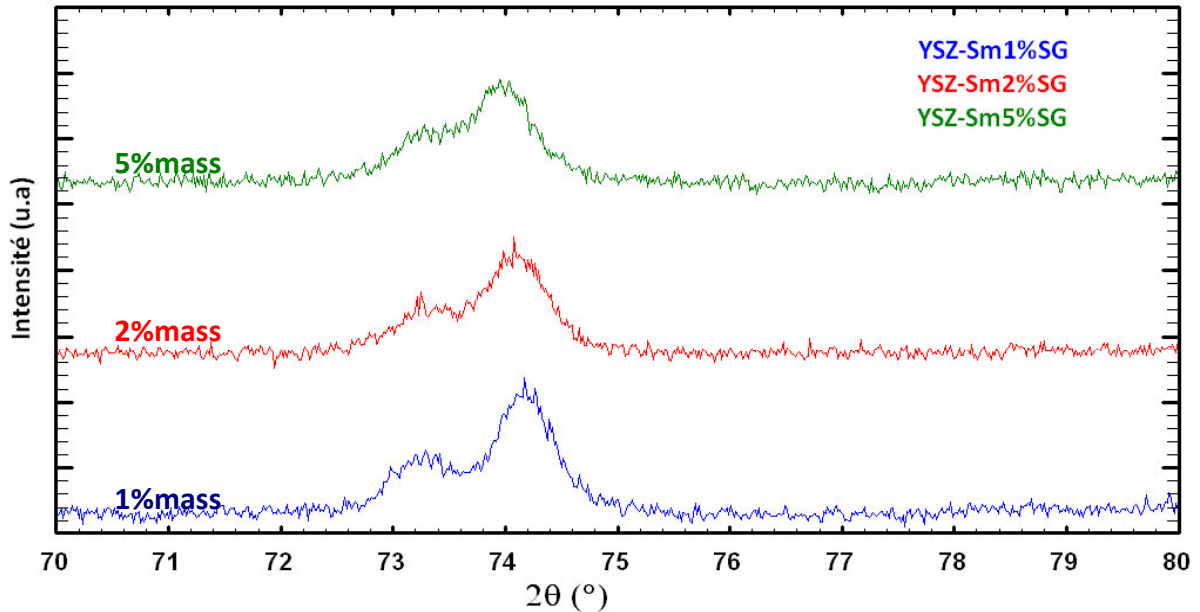


Figure V.4. Diffractogrammes des poudres de YSZ dopées avec du Sm à différentes teneurs (zoom sur les pics (004)t/(400)t)

II.1.2. Comparaison entre la poudre et le revêtement

La Figure V.5 représente les diffractogrammes d'une poudre et d'un dépôt de YSZ dopée à 2%mass de Sm. Nous pouvons observer une différence au niveau des pics. Les pics du dépôt sont mieux définis, traduisant un état dont le taux de cristallisation est plus élevé que celui de la poudre. De plus, la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction est plus fine pour les pics du revêtement que ceux de la poudre, signifiant un grossissement de la taille des particules dû au phénomène de frittage. En effet, les revêtements ont été traités thermiquement à 1100°C, alors que la poudre a été traitée thermiquement à 950°C. Cette différence de températures influe sur la structure du matériau, et peut avoir une conséquence sur le signal de phosphorescence comme on pourra le voir dans le paragraphe II.2.2.

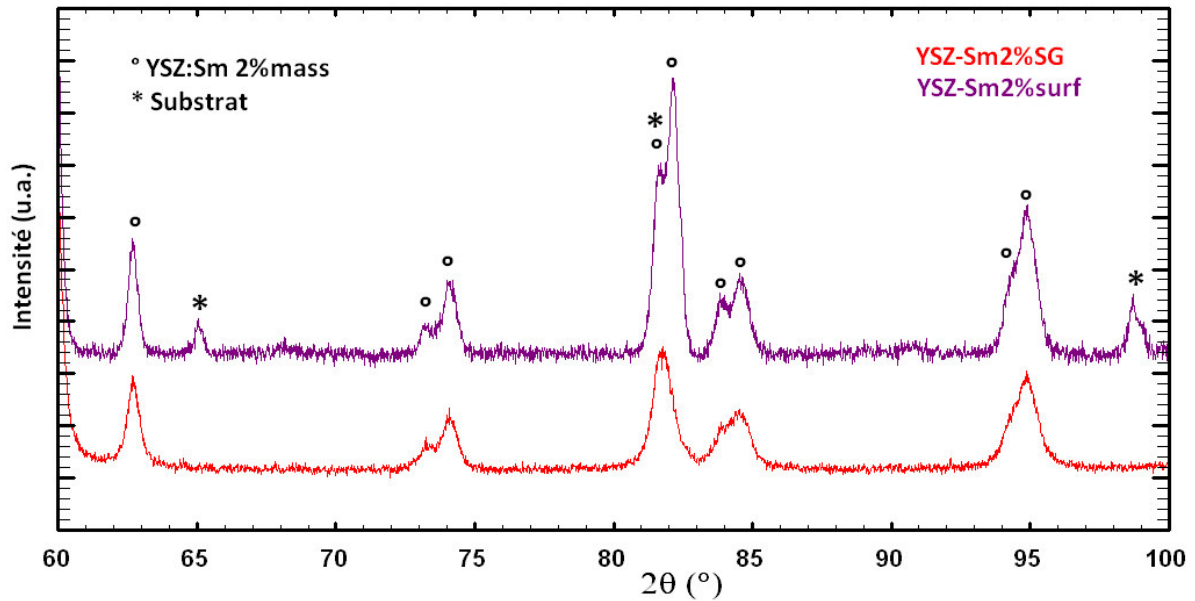


Figure V.5. Comparaison entre le diffractogramme d'une poudre et d'un revêtement de YSZ dopés à 2%mass de Sm

II.2. Etude des phénomènes de phosphorescence

Les conditions opératoires de l'expérience sont décrites dans le chapitre 2-§III. La longueur d'onde d'excitation est de 266nm, dans la bande de transmission de la zircone yttrée [11, 12] et la puissance du laser pour chaque mesure est de 41mJ, afin d'obtenir un rapport signal sur bruit le plus grand possible.

II.2.1. Influence de la concentration

Les niveaux d'énergie du samarium (Sm) trivalent, ainsi que les longueurs d'onde des transitions radiatives sont présentés sur la Figure V.6. Les spectres d'émission de phosphorescence de la poudre de YSZ dopée à différentes teneurs en Sm sont représentés sur la Figure V.7. Tout d'abord, les raies observées dans le spectre de phosphorescence correspondent aux raies d'émission attendues des transitions de niveau d'énergie données à la Figure V.6 et comme observé par J. Feist [13]. Néanmoins, nous pouvons constater des différences entre les spectres. Lorsque la concentration en dopant augmente de 1 à 2%mass, le signal de phosphorescence est similaire. Toutefois, il y a une légère augmentation de l'intensité globale du signal. Puis lorsque la concentration de dopant atteint 5%mass, nous pouvons observer que la forme du signal n'est pas le même, avec notamment l'atténuation des raies à 600 et à 648nm.

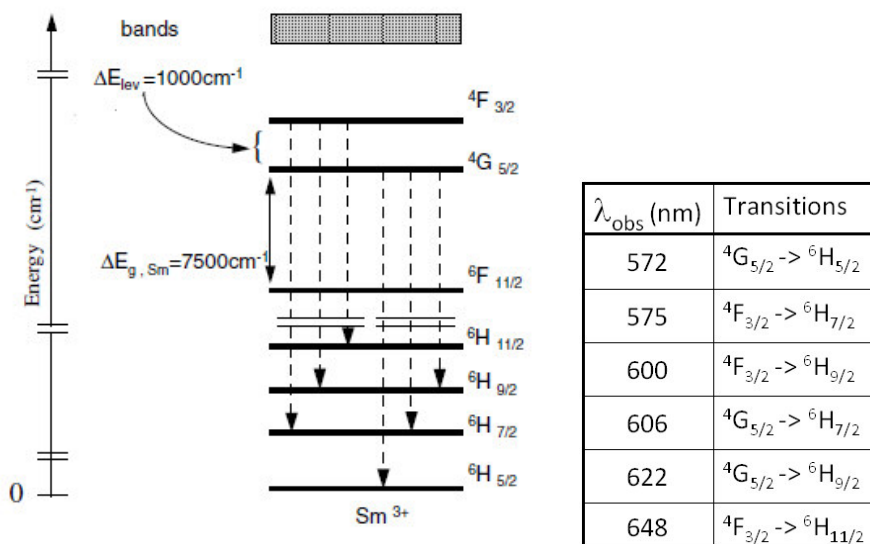


Figure V.6. Niveaux d'énergie du Sm trivalent, montrant les transitions radiatives et leurs longueurs d'ondes respectives

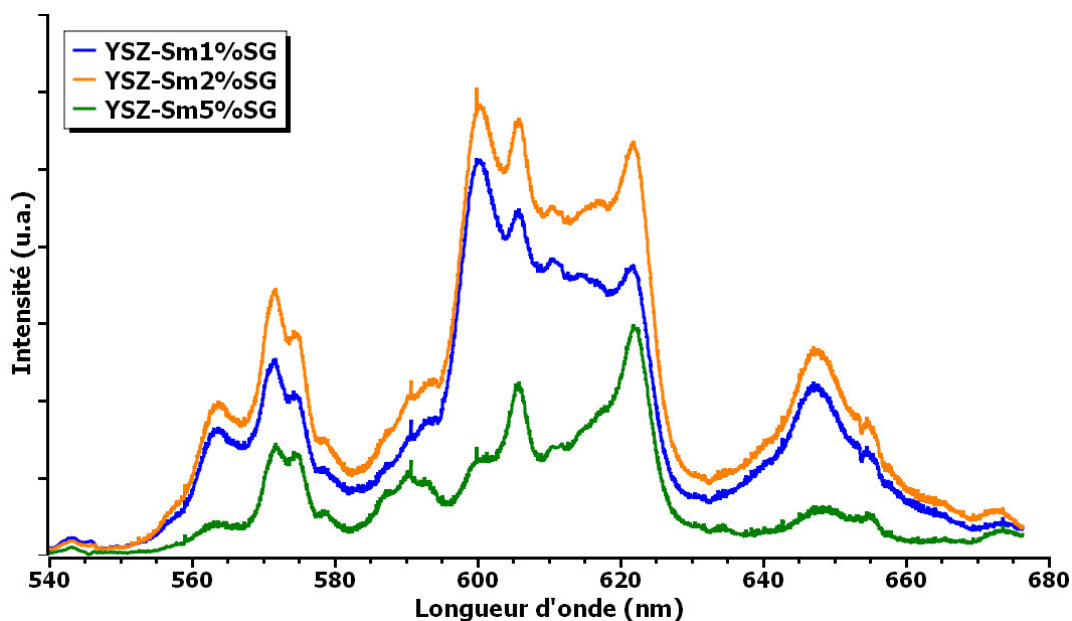


Figure V.7. Spectres d'émission de la phosphorescence pour des poudres de YSZ dopées avec 3 différentes concentrations en Sm (1, 2, et 5%mass)

Une intégration totale du signal entre 560 et 670nm a été réalisée sur les différents spectres, afin d'obtenir un ordre de grandeur de l'intensité de phosphorescence totale émise. Les valeurs sont données dans le Tableau V.3. L'intégration du signal a été normalisée par rapport à l'échantillon dopé à 1%mass de Sm. Le maximum d'intensité est observé pour une teneur de 2%mass de Sm dans YSZ. En dessous de cette valeur, l'intensité est limitée par

la quantité du nombre d'ions dopants. Au-dessus de cette valeur (2%mass), l'intensité émise diminue. En effet, la concentration en dopant est suffisamment élevée pour que les dopants puissent interagir les uns avec les autres et ne puissent plus être considérés comme des ions libres. Dans cet état, l'énergie peut être transmise entre les ions voisins, ce qui augmente la probabilité de transitions non-radiatives et par conséquent réduit l'intensité des signaux de phosphorescence. Ces résultats indiquent que la concentration optimale de Sm dans YSZ pour les applications de capteurs phosphorescence semble être de 2%mass.

Tableau V.3. Valeurs de l'intégration des spectres de phosphorescence en fonction du pourcentage massique de Sm

%mass de Sm	Valeur de l'intégration
1	1
2	1,25
5	0,45

La partie qui suit a pour but, dans un premier temps, de montrer la possibilité de mesurer un signal de phosphorescence, selon la profondeur du dépôt. Dans un second temps, le pic le plus intense de phosphorescence (pour Sm celui de 620nm) est exploité pour réaliser une mesure de température.

III.2.2. Comparaison du signal de phosphorescence entre la poudre et le revêtement.

La Figure V.8 représente le spectre de phosphorescence de la poudre de YSZ dopée à 2%mass de Sm et celui d'un revêtement dont la couche YSZ dopée à 2%mass de Sm est située à la surface du dépôt. Tout d'abord, on remarque que l'émission provenant du revêtement est nettement plus faible que celle provenant de la poudre. De plus, nous pouvons remarquer que les pics à 600 et 648 nm ne sont pas présents dans le spectre de phosphorescence de la couche dopée. Nous pouvons supposer que l'exposition à une température plus élevée du revêtement : 1100°C, par rapport à la poudre (950°C), supprime les transitions radiatives particulières.

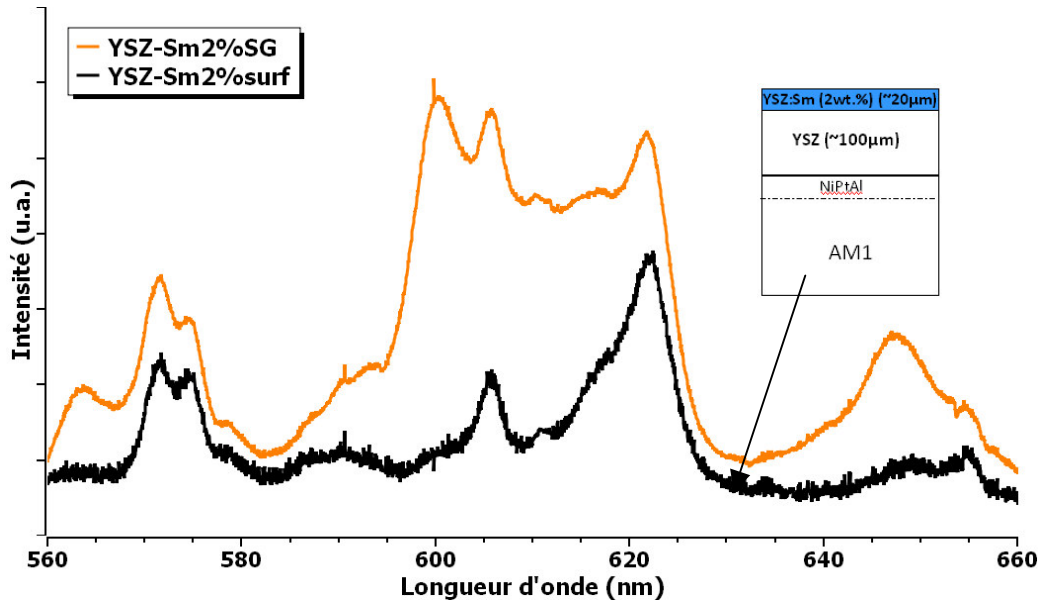


Figure V.8. Comparaison des spectres d'émission de phosphorescence entre la poudre YSZ et le dépôt YSZ dopés à une teneur de 2% mass de Sm

Pour valider ou infirmer cette hypothèse, des spectres de phosphorescence ont été réalisés sur des poudres de YSZ dopées avec 2% mass de Sm, ayant subi chacune un traitement thermique dont la température de frittage est différente : 700, 750, 950 et 1100°C. Les spectres obtenus sont représentés sur la Figure V.9. L'intensité des différents spectres est normalisée par rapport à l'intensité du pic à 622nm, pour mettre en évidence les changements relatifs des autres pics de phosphorescence (voir Figure V.9). Lorsque la température du traitement thermique augmente de 700 à 750°C, l'intensité globale de phosphorescence augmente, et les pics à 600 et 648nm sont encore présents. L'intensité du spectre de phosphorescence de la poudre recuite à 950°C reste supérieure à celle du spectre de l'échantillon recuit à 700°C. Là encore, le signal de phosphorescence est comparable, les pics à 600 et à 648nm sont présents. Toutefois, lorsque la température du traitement thermique est de 1100°C, il y a une réduction significative de l'intensité et les intensités des pics à 600 et 648 nm sont atténuées. Ces observations sont en adéquation avec les résultats obtenus sur la comparaison des spectres de phosphorescence entre la poudre et le revêtement (Figure V.8).

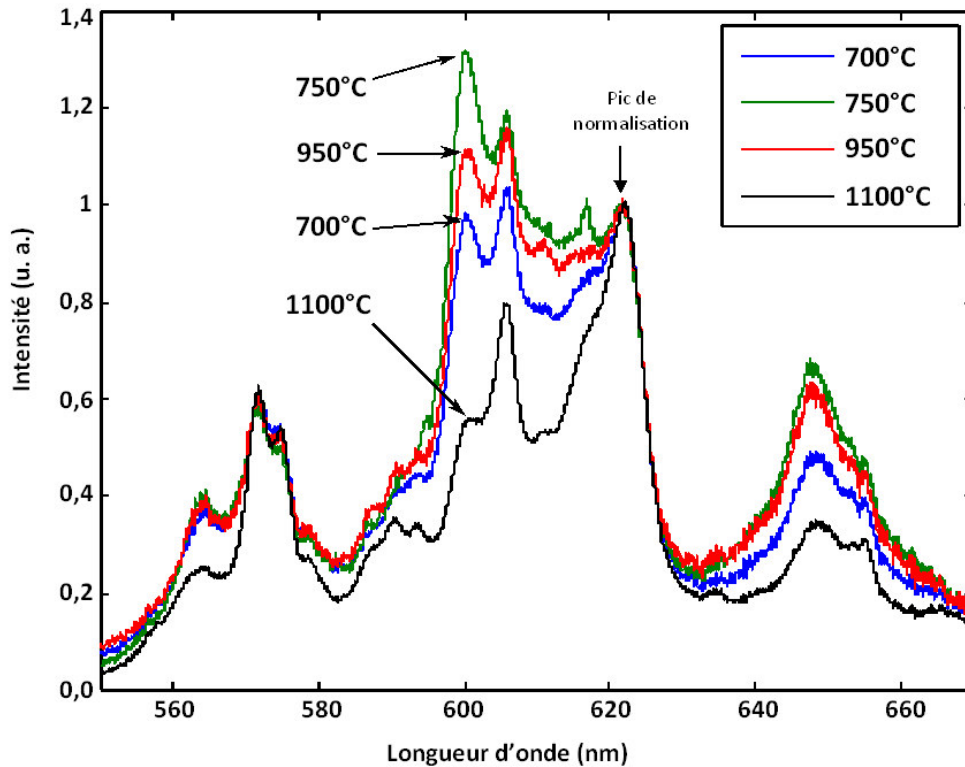


Figure V.9. Spectre d'émission de phosphorescence pour la poudre de YSZ dopée avec 2%mass de Sm pour différentes températures de frittage

Nous pouvons conclure que la différence entre le spectre de la poudre et celui du revêtement (même composition) est due à des changements dans la microstructure, en raison de la différence de température du traitement thermique. Ils peuvent être attribués à la cristallisation et au grossissement des particules. Ces changements sont à l'origine de la suppression des transitions $^4F_{3/2}$ à $^6H_{9/2}$ ou à $^6H_{11/2}$ et ont un effet similaire à celui de l'augmentation de la concentration en dopant (5%mass). Le plus haut degré de cristallisation peut permettre une plus grande interaction entre les ions dopants qui supprime ces transitions. Cette observation suggère que ce matériau pourrait être potentiellement utilisé en tant que traceur de l'histoire thermique, comme cela est reporté dans la littérature [14, 15].

II.2.3. Influence de l'architecture

Les spectres de phosphorescence ont été enregistrés pour chacune des architectures de revêtements multi-couches, afin d'étudier l'influence de la position de la couche dopée sur le signal de phosphorescence. Les résultats sont reportés sur la Figure V.10. Comme prévu, le signal de phosphorescence diminue, lorsque la couche dopée est de plus en plus éloignée de la surface du revêtement. Une proportion importante de la lumière excitée est

absorbée. En outre, l'excitation et l'émission de lumière seront diffusées à travers la couche de YSZ. Le signal est fortement atténué par une couche de 50 μm de YSZ et, devient non détectable sous une couche de 100 μm de YSZ.

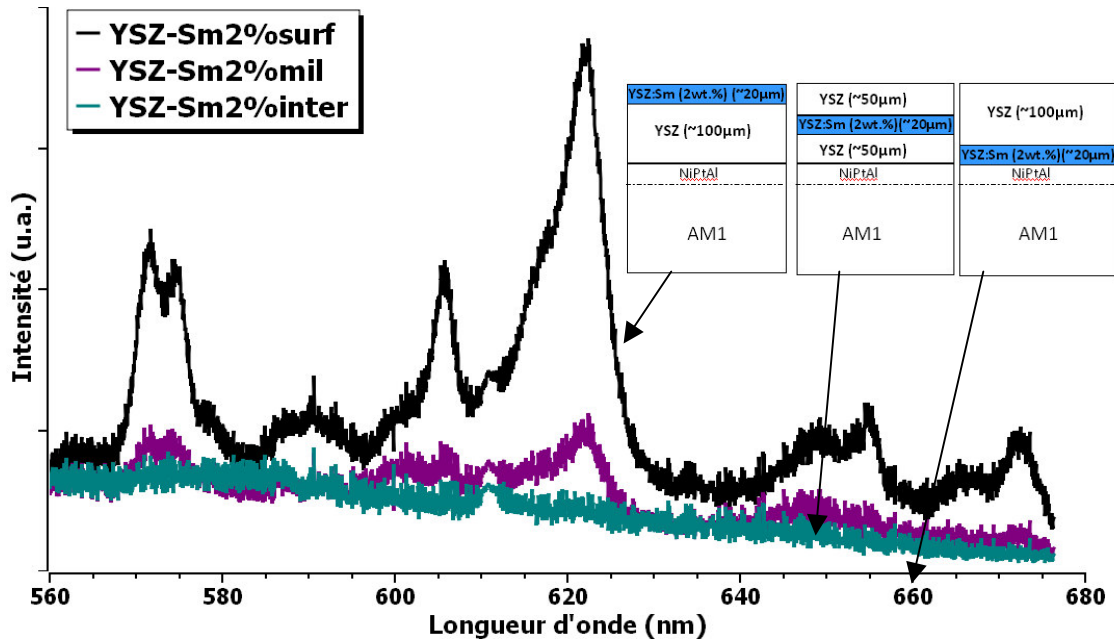


Figure V.10. Spectre d'émission de phosphorescence pour les trois systèmes multi-couche de YSZ dopée avec 2%mass de Sm

II.2.4. Mesure de température

La Figure V.11 montre la durée de vie de phosphorescence mesurée en fonction de la température pour la poudre YSZ dopée à 2%mass de Sm. La fibre optique est centrée sur la longueur d'onde 620nm (pic a priori le plus intense) avec un filtre de +/- 10nm. Les valeurs des points correspondent à une moyenne réalisée à partir de trente mesures, avec une dispersion de 28 μs pour les températures comprises entre la température ambiante et 500 $^{\circ}\text{C}$ et une dispersion de 5 μs entre 500 et 700 $^{\circ}\text{C}$. Nous pouvons observer, sur la Figure V.11, que jusqu'à une température de 400 $^{\circ}\text{C}$ environ (i.e. 680K), la valeur de la durée de vie reste constante. Au dessus de cette valeur de température, appelée température de quenching, il y a une forte diminution de la durée de vie de phosphorescence. A partir de 700 $^{\circ}\text{C}$ (973K), le signal est trop faible pour qu'on puisse le détecter. La plage de mesures pour ce système est donc [400 $^{\circ}\text{C}$ -700 $^{\circ}\text{C}$]. Cette gamme de température est trop basse pour que l'on puisse l'utiliser dans les systèmes des barrières thermiques, dont la température de fonctionnement est de 1100 $^{\circ}\text{C}$. Toutefois, en changeant de dopant, il serait possible

d'ajuster la plage de températures mesurée et de se situer dans des gammes de températures autour de 1100°C (en utilisant par exemple, du dysprosium comme dopant phosphorescent [1]).

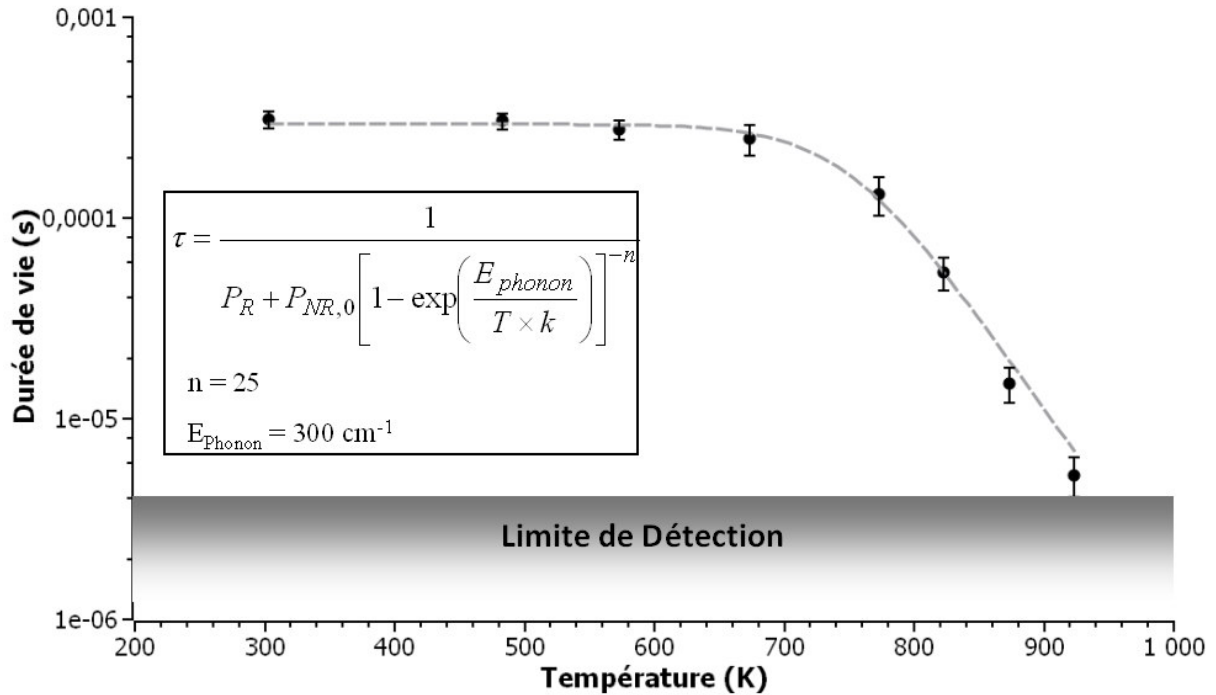


Figure V.11. Courbe représentant la durée de vie en fonction de la température pour YSZ dopée à 2%mass de Sm. Les longueurs d'onde d'excitation et d'observation sont respectivement de 266nm et 620nm.

Un ajustement de la courbe a été réalisé en utilisant les équations 1-6 et 1-7 décrites dans le paragraphe III.2 du chapitre 1 et en appliquant un algorithme commercial Nealder-Mead Simplex. Le gap d'énergie entre le plus bas et le plus haut niveau d'énergie non radiatif, est supposé ne pas être affecté par le matériau hôte et est de 7500cm^{-1} (Figure V.6). L'ajustement de la courbe est proche des données expérimentales obtenues, comme nous pouvons l'observer sur la Figure V.11. L'énergie des phonons obtenues à partir de cet ajustement est de 300 cm^{-1} et il est nécessaire d'émettre 25 phonons pour causer le processus non radiatif [16]. Cette valeur est, cependant, au-dessus de la règle de base, qui stipule que pour les ions de terres rares, si plus de sept phonons sont nécessaires, alors le mécanisme de décroissance dominant est radiatif. Cette valeur élevée du nombre de phonons impliqués dans le processus de quenching est aussi observé dans de précédents travaux de Steenbakker et al [1] et de Heyes [17]. Steenbakker et al, émettent l'hypothèse que ce serait la nature des liaisons entre les électrons et la structure cristalline qui serait à

l'origine de la valeur élevée du nombre de phonons. En effet, lorsque la température augmente, cela entraîne une plus grande interaction entre les électrons et la structure cristalline, correspondant à un taux de décroissance non radiatif élevé pouvant engendrer un grand nombre de phonons. Pour pouvoir expliquer les phénomènes de décroissance non radiatifs qui entrent en jeu, d'autres études plus approfondies devront être réalisées.

III. Phosphorescence des systèmes dopés avec de l'Erbium

III.1. Caractérisation structurale

Comme pour le Sm, il est nécessaire de tester l'adéquation du dopant avec le matériaux hôte.

III.1.1. Influence de la concentration

La Figure V.12 présente les diffractogrammes pour les poudres de YSZ dopées avec de l'Er à différents pourcentages massiques (1, 2 et 5%mass) d'Er. Les poudres ont subi un traitement thermique à 700°C. Comme observé précédemment dans le cas de la poudre dopée au Sm, nous pouvons voir qu'il n'y a pas de nouvelles phases qui apparaissent, quelle que soit la teneur massique du dopant.

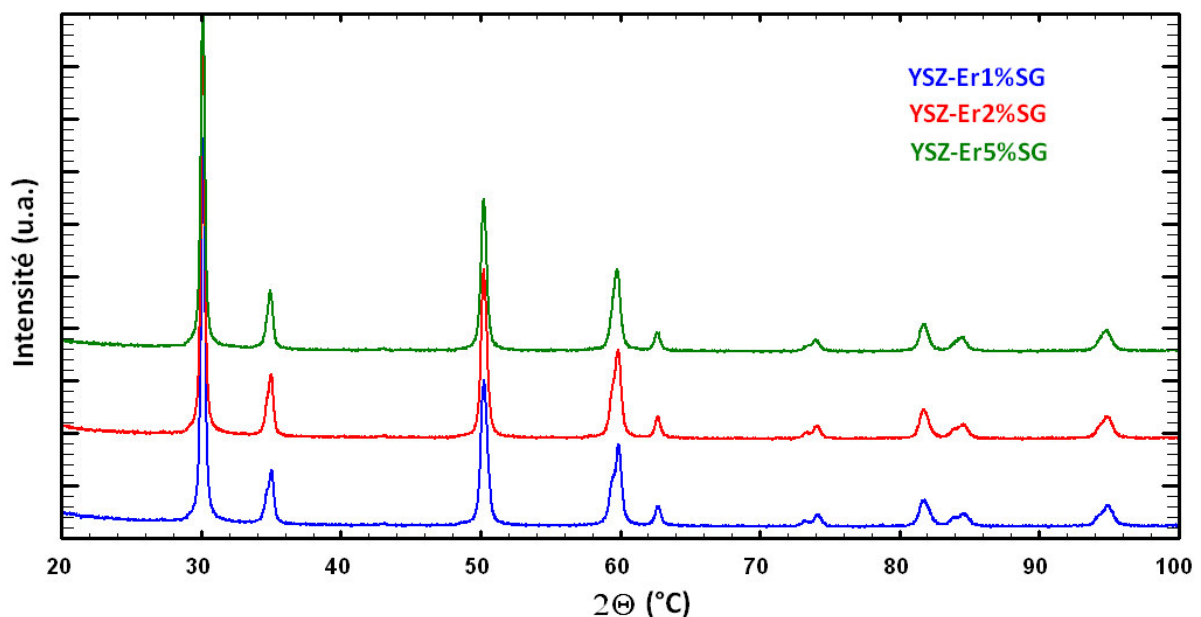


Figure V.12. Diffractogrammes des poudres de YSZ dopées avec de l'Er à différentes teneurs

Un affinement Rietveld réalisé sur les trois diffractogrammes montre que la phase cristalline obtenue pour les trois poudres est la même, et qu'il s'agit de la structure quadratique métastable, comme dans le cas des poudres de YSZ dopées avec du Sm. Les résultats de l'affinement sont présentés dans le Tableau V.4.

Tableau V.4. Paramètres de maille de poudres de YSZ dopées avec de l'Er à différentes teneurs, obtenus par affinement Rietveld

%mass ErO _{1.5}	a et b (Å)	c (Å)	c/a√2
5	3,6192	5,1535	1,007
2	3,6168	5,1576	1,008
1	3,6143	5,1616	1,010

La Figure V.13 présente les diffractogrammes pour les poudres de YSZ dopées avec de l'Er à différents pourcentages massiques (1, 2 et 5%mass d'Er), dans l'intervalle angulaire 70-80°. Le pic observé correspond à la famille des plans (004)_t et (400)_t. Comme observé précédemment avec les poudres de YSZ dopées au Sm, nous pouvons remarquer sur la Figure V.13, que lorsque la teneur en pourcentage massique d'Er augmente, il y a un resserrement des pics, tendant à n'en former qu'un seul. Ceci traduit que l'augmentation de la teneur en dopant favorise la formation de la phase cubique. De plus, nous pouvons observer dans le Tableau V.4, qu'il y a un resserrement des paramètres de maille (le rapport c/a√2 tend vers 1 lorsque la quantité de dopant augmente) traduisant que la structure cristalline, même si elle reste quadratique, tend vers une structure cubique.

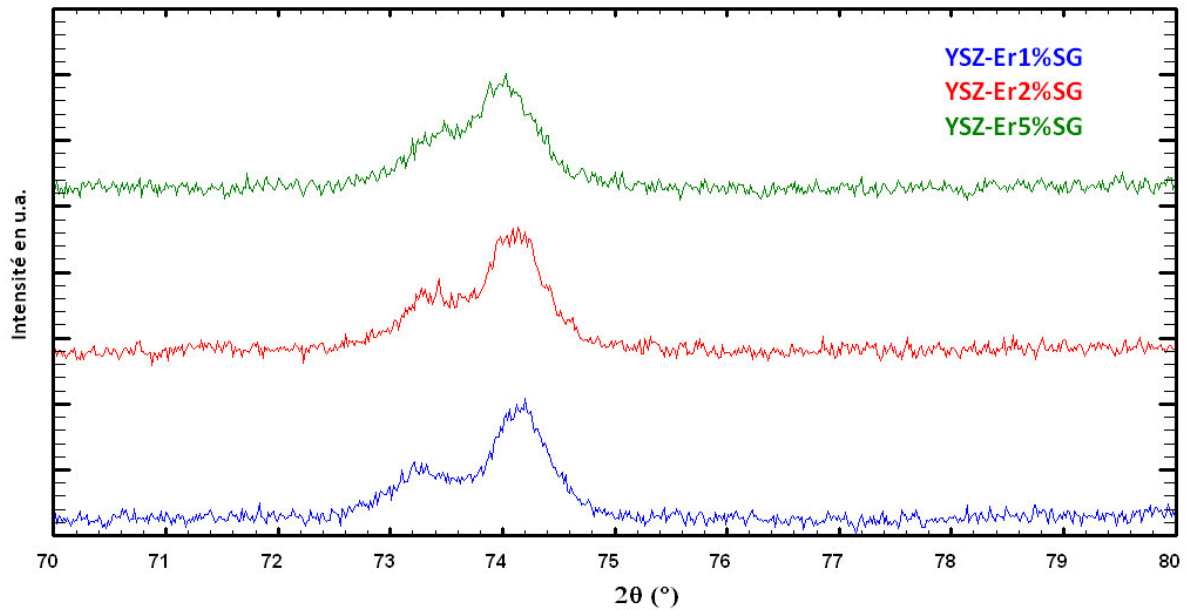


Figure V.13. Diffractogrammes des poudres de YSZ dopées avec de l'Er à différentes teneurs (zoom sur les pics (004)t/(400)t)

III.1.2. Comparaison entre la poudre et le revêtement

La Figure V.14 représente les diffractogrammes d'une poudre et d'un dépôt de YSZ dopée avec 2%mass d'Er. Nous pouvons observer une différence au niveau des pics. Les pics du dépôts sont mieux définis, traduisant un état dont le taux de cristallisation est plus élevé que celui de la poudre. De plus, la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction est plus étroite pour les pics du revêtement, par rapport à ceux de la poudre, signifiant un grossissement de la taille des particules dû au phénomène de frittage. En effet, les revêtements ont été traités thermiquement à 1100°C, alors que la poudre a été traitée thermiquement à 950°C. Cette différence de température influe sur la structure du matériau, et peut avoir une conséquence sur le signal de phosphorescence.

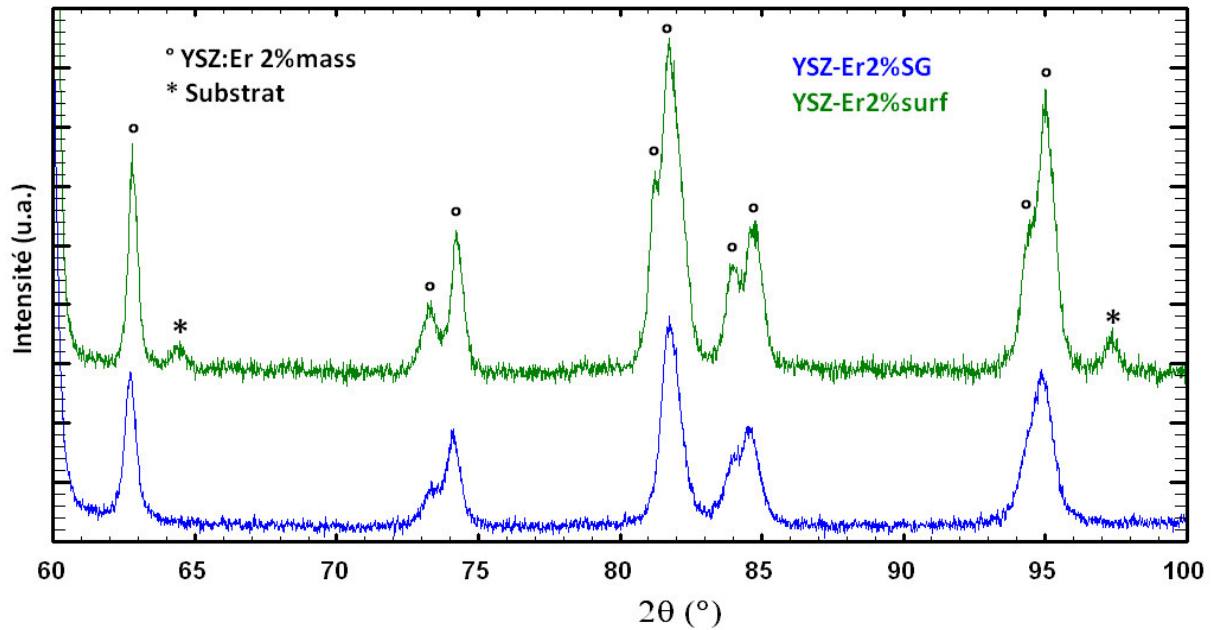


Figure V.14. Comparaison entre le diffractogramme d'une poudre et d'un revêtement de YSZ dopé à l'Er à 2%mass

III.2. Etude de la phosphorescence

Après avoir testé le samarium, il a donc été ensuite décidé de refaire les tests thermiques de phosphorescence avec l'erbium, afin d'évaluer son efficacité en tant que traceur dans les systèmes des barrières thermiques. Tout d'abord, l'influence de la concentration sur le signal de phosphorescence a été étudiée. Puis une comparaison a été faite entre un système pulvérulent 3D et un système dense 2D. Enfin, l'influence de la position de la couche dopée dans le dépôt a été également analysée.

Les conditions opératoires de l'expérience sont décrites dans le chapitre 2-§III. La longueur d'onde d'excitation est de 532nm et la puissance du laser pour chaque mesure est de 34mJ, afin d'obtenir un rapport signal sur bruit le plus grand possible.

III.2.1. Influence de la concentration

Les spectres de phosphorescence de la poudre de YSZ dopée à différentes teneurs en Er (1, 2, et 5%mass) sont représentés sur la Figure V.15. Contrairement à ceux des poudres de YSZ dopées au Sm, les spectres ici sont moins complexes : on observe une seule raie spectrale à 561nm. Nous pouvons remarquer que quelle que soit la teneur en erbium, le signal de phosphorescence est quasi similaire pour chaque échantillon.

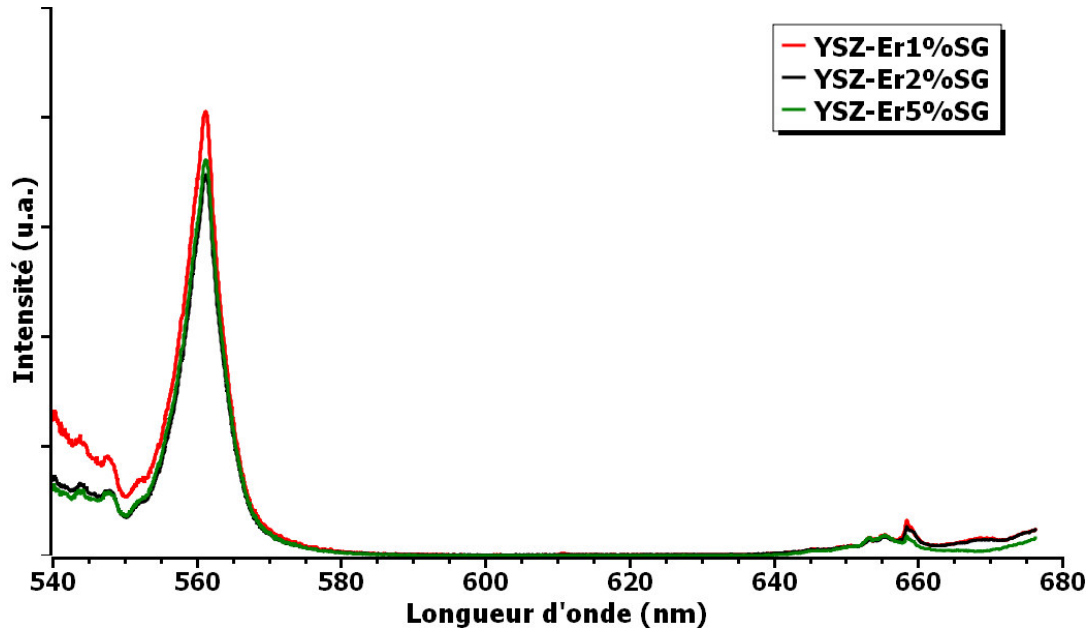


Figure V.15. Spectre de phosphorescence de poudre de YSZ dopée avec différents pourcentages massiques d'erbium : 1, 2 et 5%mass

Une intégration du signal pour les trois spectres a été réalisée. Les valeurs sont données dans le Tableau V.5. L'intégration du signal a été normalisée par rapport à l'échantillon YSZ dopé avec 1%mass d'Er. Nous pouvons observer que la valeur de l'intégration pour la concentration en dopant de 1%mass est supérieure aux autres valeurs. Il semble que 1%mass de dopant soit la valeur optimale pour réaliser des mesures de phosphorescence. Comme dans le cas de la zircone yttrée dopée avec le Sm, il existe une concentration critique au-dessous de laquelle la probabilité de désexcitation non-radiative augmente, correspondant à une baisse de l'intensité.

Tableau V.5. Valeurs de l'intégration des spectres de phosphorescence en fonction du pourcentage massique en Er

%mass Er	Valeur de l'intégration
1	1
2	0,78
5	0,81

III.2.2. Comparaison entre une poudre et un revêtement

Sur la Figure V.16 sont représentés les spectres de phosphorescence d'une poudre de YSZ dopée avec 2%mass d'Er et d'un revêtement de YSZ dopée avec 2%mass d'Er. Nous

pouvons observer que les deux signaux sont très similaires. Toutefois, le signal de phosphorescence du revêtement est moins intense que celui de la poudre. Par conséquent, comme dans le cas de la zircone yttrée dopée avec du Sm, nous pouvons supposer que le signal de phosphorescence de la zircone yttrée dopée avec de l'Er est dépendant de l'environnement microstructural. En effet, les deux échantillons n'ont pas subi la même température au niveau du traitement thermique : 700°C pour la poudre et 1100°C pour le dépôt. Cette différence de température génère à des degrés de cristallisation et de frittage différents, qui peuvent entraîner une baisse d'intensité du signal de phosphorescence. Ainsi, il serait envisageable de caractériser l'état microstructural du revêtement grâce à une étude de la morphologie (forme) du pic.

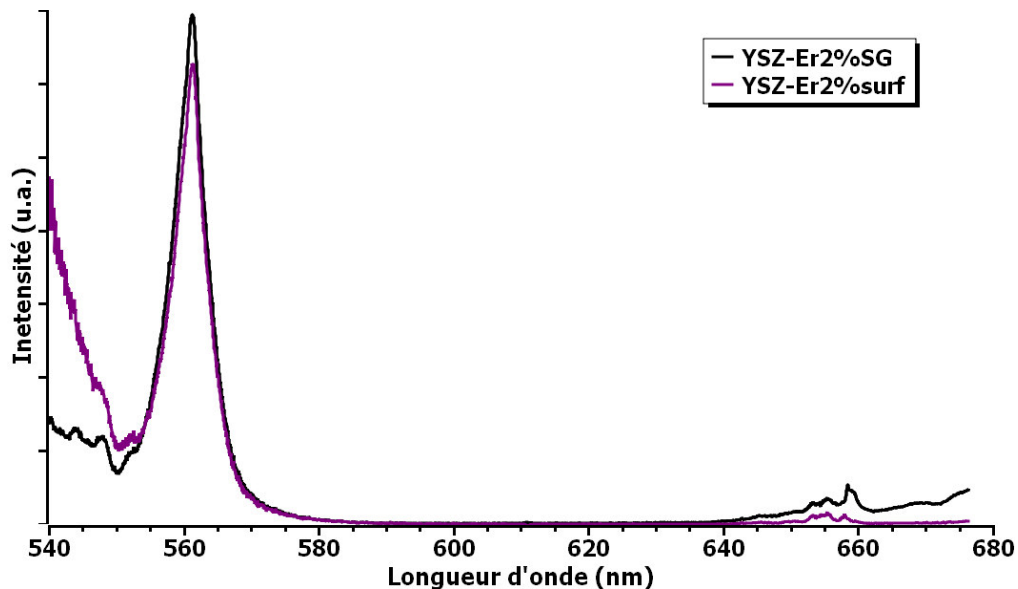


Figure V.16. Comparaison entre le spectre de phosphorescence de la poudre de YSZ dopée avec 2%mass d'Er et un revêtement de YSZ dopée avec 2%mass d'Er

III.2.3. Influence de l'architecture

La Figure V.17 représente les spectres de phosphorescence de couches de YSZ dopées avec 2%mass d'Er à différentes profondeurs du revêtement : une située à la surface, une autre au milieu du revêtement et enfin une à l'interface substrat / revêtement. Nous pouvons remarquer, comme dans le cas des couches de YSZ dopées avec du Sm, que l'intensité du signal diminue lorsque la profondeur de la couche dopée dans le revêtement augmente. Cela s'explique par le fait, que la couche non dopée située au-dessous de la couche dopée réabsorbe le signal de phosphorescence quand celui-ci traverse la zircone non dopée.

Pour l'erbium, des mesures en température n'ont pas pu être réalisées car les niveaux d'énergie sont trop proches les uns des autres, ce qui entraîne à haute température, de nombreuses interactions entre les électrons. Cet aspect était prédictible, lorsque l'on regarde l'efficacité énergétique de l'erbium sur le diagramme de Dieke. Néanmoins, ce pic résolu spectralement pourrait permettre de quantifier l'état microstructural du matériau, i.e. de réaliser du contrôle non destructif, grâce à la modélisation de la morphologie du pic, morphologie dépendante de l'environnement microstructural du dopant.

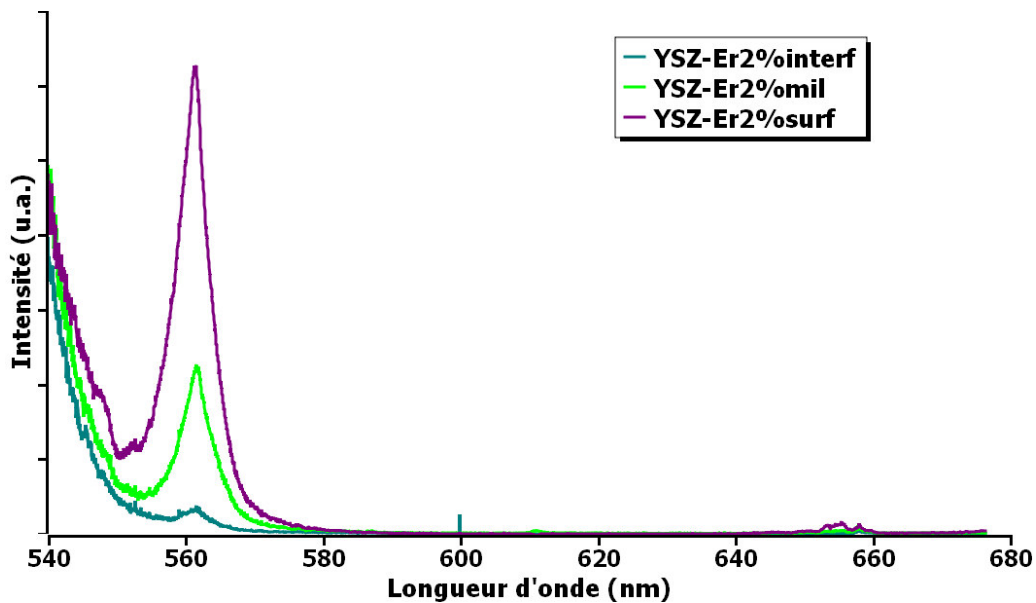


Figure V.17. Influence de la position dans le revêtement de la couche YSZ dopée avec de l'Er à 2%mass sur le signal de phosphorescence.

IV. Conclusion du chapitre

Ce chapitre concerne l'étude des propriétés de phosphorescence de poudres YSZ dopées avec du Sm ou de l'Er élaborées par voie sol-gel. Dans un premier temps, une étude structurale des poudres a montré que l'augmentation de la teneur en dopant dans la structure hôte YSZ n'a pas d'influence notable sur la structure cristalline. Celle-ci reste quadratique métastable, même si elle commence à tendre vers la phase cubique.

Dans un second temps, une étude sur la phosphorescence des matériaux YSZ dopés avec du Sm et de l'Er a été réalisée. Il a été montré que l'on atteint un maximum d'intensité de phosphorescence pour une concentration en dopant de 2%mass pour les échantillons dopés au Sm, et de 1%mass pour les échantillons dopés à l'Er. Au-delà de cette

concentration des phénomènes non radiatifs entrent en jeu par la réabsorption de l'énergie du signal de phosphorescence. Un affinement de la concentration optimale pourrait être réalisée en faisant varier les concentrations en dopant dans une gamme plus étroite. De plus, quelle que soit la couche de dopant utilisée, lorsque la profondeur de celle-ci augmente dans le revêtement, il y a atténuation du signal de phosphorescence. On est donc limité par la profondeur de la couche dans le cas des revêtements de microstructure équiaxe, pour effectuer des mesures de phosphorescences. D'autre part, il a été montré qu'il était possible de réaliser des mesures en températures dans la gamme de 400 à 700°C pour des échantillons de YSZ dopés à 2%mass de Sm. A l'opposé, les échantillons de YSZ dopés avec de l'Er, dont les niveaux d'énergies sont trop rapprochés les uns des autres, ne permettent pas de réaliser des mesures en température. Néanmoins, pour les deux dopants utilisés dans ces travaux de thèse, le signal de phosphorescence étant dépendant de la microstructure du matériau hôte, il peut être envisagé d'utiliser ces phosphores comme un moyen de contrôle non destructif permettant de caractériser l'état microstructural du matériau hôte. Notamment l'Er semble être un bon candidat du fait de l'étroitesse et de la résolution du pic à 560nm, ce qui permettrait alors de quantifier et de modéliser la variation de forme de celui-ci, corrélée à l'apparition de défauts dans la céramique.

Références bibliographiques

- [1] R.J.L Steenbakker, J. Feist, R.G. Wellman, and J.R. Nicholls, Sensor Thermal Barrier Coatings : Remote In Situ Condition Monitoring of EB-PVD Coatings at Elevated Temperature, *Journal of Engineering for Gas turbines and Power*. 131, (2009), p. 1-9.
- [2] M.M. Gentleman, V. Lughy, J.A. Nychka, and D.R. Clarke, Noncontact Methods for Measuring Thermal Barrier Coating Temperatures, *International Journal of Applied Ceramic Technology*. 3, (2006), p. 105-112.
- [3] J.P. Feist, A.L. Heyes, and J.R. Nicholls, Phosphor thermometry in an electron beam physical vapour deposition produced thermal barrier coating doped with dysprosium, *Journal of Aerospace Engineering*. 215, (2001), p. 333-341.
- [4] S.W. Allison, and G.T. Gillies, Remote thermometry with thermographic phosphors : Instrumentation and applications, *Review Science Instrument*. 68, (1997), p. 2615-2650.

- [5] J. Fenech, Nouvelles compositions de revêtements de zircone substituée (Y, La, Sm, Er) élaborés par la voie sol-gel : Applications aux barrières multicouches, en Science et Génie des Matériaux. (2010), Université de Toulouse.
- [6] C. Viazzi, J.P. Bonino, F. Ansart, and A. Barnabe, Structural study of metastable tetragonal YSZ powders produced via a sol-gel route, Journal of alloys and compounds. 452, (2008), p. 377-383.
- [7] L.A. Diaz-Torres, E.D.I. Rosa, P. Salas, V.H. Romero, and C. Angeles-Chavez, Efficient photoluminescence of Dy³⁺ at low concentrations in nanocrystalline ZrO₂, Journal of Solid State Chemistry. 181, (2008), p. 75-80.
- [8] J. Fenech, C. Viazzi, J.-P. Bonino, F. Ansart, and A. Barnabé, Morphology and structure of YSZ powders: Comparison between xerogel and aerogel, Ceramics International. 35, (2009), p. 3427-3433.
- [9] S.A. Tsipas, Effect of dopants on the phase stability of zirconia-based plasma sprayed thermal barrier coatings, Journal of the European Ceramic Society. 30, (2010), p. 61-72.
- [10] J. Fenech, M. Dalbin, A. Barnabe, J.P. Bonino, and F. Ansart, Sol-gel processing and characterization of (RE-Y)-zirconia powders for thermal barrier coatings, Powder Technology. 208, (2011), p. 480-487.
- [11] S. Heiroth, R. Ghisleni, T. Lippert, J. Michler, and A. Wokaun, Optical and mechanical properties of amorphous and crystalline yttria-stabilized zirconia thin films prepared by pulsed laser deposition, Acta Materialia. 59, (2011), p. 2330-2340.
- [12] V. Debout, Contribution à l'Étude des Propriétés Optiques de Dépôts Plasma de Zircone Yttrée : Influences de leurs Caractéristiques Microstructurales et Physico-chimiques. en Matériaux céramiques et Traitement de Surface. (2007), Université de Limoges.
- [13] J.P. Feist, and A.L. Heyes, The characterization of Y₂O₃:Sm powder as a thermographic phosphor for high temperature applications, Materials Science Technology. 11, (2000), p. 942-947.

- [14] A. Rabhiou, J. Feist, A. Kempf, S. Skinner, and A. Heyes, Phosphorescent thermal history sensors, *Sensors and Actuators A*. 169, (2011), p. 18-26.
- [15] J.P. Feist, J.R. Nicholls, and A.L. Heyes, U.S Patent (2011)
- [16] B.D. Bartolo, and J. Collins, in *Luminescence spectroscopy*, chapter, 12, (2006)
- [17] A.L. Heyes, On the design of phosphors for high-temperature thermometry, *Journal of Luminescence*. 129, (2009), p. 2004-2009.

Conclusions Générales et Perspectives

Conclusions Générales et Perspectives

Depuis plusieurs années, des recherches sont menées à l'Institut Carnot CIRIMAT [1-4], sur l'élaboration de barrières thermiques par la voie sol-gel (BT_{SG}), couplée au procédé de dépôt de trempage-retrait. Ainsi, Céline Viazzi (2006) [5] a montré durant ses travaux de thèse la faisabilité d'un tel procédé pour l'élaboration de revêtements épais de zircone yttrée. D'autre part, Justine Fenech (2010) [6] a poursuivi ces travaux en s'intéressant à l'optimisation du procédé d'élaboration grâce à la diminution de la granulométrie des particules de zircone yttrée, afin d'obtenir des dépôts continus, épais et cohérents. Elle a également démontré la possibilité de réaliser des revêtements multicouches, permettant d'augmenter la capacité d'isolation thermique du système, grâce à un ajustement de la composition chimique des différentes couches. Parallèlement, l'Institut Clément Ader (ICA) a développé, dans le cadre de la thèse de Julien Sniezewski (2008), un banc d'oxydation cyclique particulièrement innovant [7]. Il permet grâce à une instrumentation thermo-optique dédiée, de suivre en temps réel et en conditions cycliques, les mécanismes d'endommagement des barrières thermiques, éventuellement soumises à des gradients thermiques de température, afin de mieux représenter les conditions de service. Ce banc a été mis à profit pour conduire des essais préliminaires sur les BT_{SG}, dans le cadre du projet ANR CISBAT (Caractérisation In Situ des Barrières Thermiques) piloté par l'ICA en partenariat avec le CIRIMAT [8].

Dans ce contexte, le principal objectif de ces travaux a été d'améliorer les performances, en terme de durée de vie en oxydation cyclique, des barrières thermiques élaborées par la voie sol-gel.

De manière générale, les propriétés thermomécaniques obtenues étant spécifiques à la microstructure, et par conséquent au procédé utilisé, la première étape de mes travaux de thèse fut l'identification des mécanismes d'endommagement des BT_{SG}, soumises à un cyclage thermique. Il a été montré que celui-ci débute par la création et le développement thermiquement et mécaniquement activé d'un réseau de microfissures, et aboutit à l'écaillage localisé et progressif du revêtement. Une première étude a montré l'importance des paramètres intrinsèques tels que l'épaisseur du dépôt et la composition de la couche de liaison, ainsi que celui des paramètres extrinsèques comme la température d'oxydation ou encore l'application d'un gradient thermique. En effet, une forte épaisseur induit un plus grand niveau de contraintes thermomécaniques dans le revêtement, et par conséquent une augmentation du taux d'écaillage. Par ailleurs, comme cela est reporté dans la littérature [9-12], l'addition de platine dans la couche de liaison permet une meilleure tenue en oxydation cyclique, qui a pour origine l'augmentation de l'adhérence de la couche d'alumine sur le

substrat, par une limitation de la coalescence des lacunes à l'interface et par la stabilisation chimique de la couche d'alumine. Pour ce qui est des paramètres extrinsèques, l'augmentation de la température d'oxydation diminue de façon significative la durée de vie des barrières thermiques, en favorisant d'une part, la cinétique de croissance de l'alumine (TGO), qui se développe à la surface de la couche de liaison, et d'autre part, le frittage de la barrière thermique. Enfin, l'application d'un gradient thermique dans l'épaisseur du revêtement génère une augmentation des contraintes à l'interface substrat/revêtement, et par conséquent une accélération de la cinétique d'écaillage dès les premiers cycles d'oxydation.

A partir de ces résultats, deux principales voies ont été proposées et étudiées afin d'optimiser les performances thermomécaniques en oxydation BT_{SG} :

- la pré-oxydation du substrat permettant une croissance contrôlée de la couche d'alumine
- le contrôle du développement du réseau de microfissures par une étape de colmatage via des sols chargés, permettant le renforcement du revêtement.

La pré-oxydation du substrat conduit à la formation d'une couche d'alumine α . Durant les maintiens en température lors des cycles d'oxydation, cette couche d'alumine croît de manière cohérente et son épaisseur reste faible ($\sim 2\mu\text{m}$). Au contraire, pour un échantillon non pré-oxydé, la couche d'alumine formée durant les cycles d'oxydation présente une forte épaisseur ($\sim 10\mu\text{m}$) et une microstructure complexe, à partir de laquelle la délamination est initiée, menant à la décohésion prématurée du système barrière thermique.

Par ailleurs, les performances thermomécaniques des BT_{SG} ont été améliorées grâce au contrôle du réseau de microfissures et du renforcement du revêtement. Tout d'abord, le frittage des revêtements, principal phénomène entrant en jeu dans l'endommagement en oxydation cyclique des barrières thermiques, a été étudié. Les résultats obtenus ont permis de déterminer les conditions de traitement thermique de frittage, qu'il convient de maîtriser, telles que les vitesses de montée et de descente en température, pour stabiliser et contrôler le réseau de microfissures. Pour renforcer les BT_{SG}, il a donc été proposé de procéder à une pré-fissuration contrôlée de la couche de céramique par un traitement thermique à la température de service, suivi d'une opération de colmatage. Afin d'identifier les paramètres déterminants du colmatage, qui nécessitent un contrôle en vue de la consolidation et du renforcement du revêtement céramique, nous avons analysé quels étaient les effets de la viscosité des sols, du nombre d'immersions et de la méthode de dépôt sur le colmatage du réseau de microfissures. Des tests d'oxydation cycliques (1heure à 1100°C) ont validé cette méthode de renfort. Il a été montré qu'il est nécessaire d'adapter le pourcentage massique de poudre dans le sol chargé, i.e. la viscosité de la suspension, et le nombre d'immersions en fonction de la taille des fissures. D'autre part, le comportement en

oxydation cyclique montre que la méthode de colmatage est un paramètre clef, déterminant la tenue thermomécanique du revêtement. En effet, avec la méthode de trempage-retrait, le colmatage des fissures est directionnel (sens du retrait) et hétérogène, contrairement à la méthode de pulvérisation qui conduit à un colmatage homogène. En conséquence, les revêtements renforcés par la méthode de pulvérisation présentent - en raison de leur microstructure plus uniforme - une durée de vie en oxydation plus longue, que les revêtements renforcés par la méthode de trempage-retrait.

Enfin, il a été réalisé une comparaison des tenues en oxydation cyclique de BT_{EB-PVD} et de BT_{SG} ; le protocole d'élaboration de cette dernière ayant été optimisé par une pré-oxydation du substrat et un renforcement du revêtement par pré-fissuration et colmatage. Il ressort que les performances, en terme de durée de vie, sont similaires pour les deux types de barrières thermiques : les deux revêtements ne sont que très peu dégradés après le 1500^{ème} cycle. Nous pouvons conclure que l'optimisation du protocole d'élaboration permet d'améliorer de manière significative la tenue thermomécanique des BT_{SG} . Ces résultats sont encourageants pour la poursuite de ces travaux.

Le dernier volet de ces travaux de thèse consiste, grâce à une technique innovante développée chez Southside Thermal Science, à réaliser des mesures de température par phosphorescence sur des systèmes architecturés et fonctionnalisés préparés par voie sol-gel. En effet, de manière générale, l'endommagement des barrières thermiques aéronautiques est activé thermiquement : oxydation, corrosion par les CMAS, frittage. Ainsi, la connaissance de la température réelle est un paramètre clef dans la prédiction de la durée de vie des barrières thermiques. La thermométrie par phosphorescence utilise les propriétés luminescentes d'un dopant (un ion de lanthanide dans notre cas) incorporé dans la matrice céramique. Ainsi, préalablement aux mesures de température, une caractérisation de la structure et du signal de phosphorescence des matériaux dopés a été réalisée. L'ajout de dopant dans la structure hôte, ainsi que sa nature ne change pas de manière significative la structure cristalline de la zircone. Cependant, il a été montré que la concentration en dopant a une influence sur le signal de phosphorescence. Au-delà d'une certaine concentration critique, une diminution de l'intensité du signal de phosphorescence apparaît, due à une interaction entre les ions dopants, qui ne peuvent plus être considérés comme des ions libres. D'autre part, l'agencement de la couche dopée dans le revêtement a aussi une influence sur l'intensité du signal de phosphorescence. En effet, lorsque la profondeur de celle-ci augmente dans le revêtement, il y a atténuation du signal de phosphorescence par réabsorption du signal par la couche de zircone yttrée non dopée située au-dessus. Nous sommes donc limités par la profondeur de la couche dans le cas des revêtements de microstructure equiaxe pour effectuer des mesures de phosphorescence. Des mesures de température ont pu être réalisées avec le samarium comme dopant, dans la gamme de

températures de 400 à 700°C. A l'inverse, les échantillons dopés avec de l'erbium ne permettent pas de réaliser des mesures en température, car les niveaux d'énergie sont trop proches les uns des autres. Il conviendra de poursuivre ces investigations.

A partir des résultats obtenus, tant au niveau du procédé d'élaboration, du renforcement thermomécanique, qu'au niveau de la mesure de température par phosphorescence, plusieurs perspectives peuvent être envisagées.

- **Optimisation des barrières thermiques issues de la voie sol-gel**

L'optimisation du comportement en oxydation est aujourd'hui finalisée. Il a été montré que la présence d'un réseau de microfissures contrôlé et renforcé permet l'accommodation des contraintes thermomécaniques, conférant aux BT_{SG} , des durées de vie comparables à celles des BT_{EB-PVD} . Néanmoins, l'état de surface des BT_{SG} n'est pas, d'un point de vue aérodynamique, optimal, à cause de la forte rugosité. En termes de tenue à l'érosion, cette rugosité peut être préjudiciable, car elle peut favoriser l'accroche de particules sur le revêtement. De même, dans le cas d'un endommagement par les CMAS, la présence des fissures peut faciliter l'imprégnation des CMAS dans l'intégralité de l'épaisseur du revêtement.

Pour pallier ces différents problèmes, il peut être envisagé de réaliser un nivellement du revêtement, grâce à un colmatage total des fissures. Nous pouvons proposer alors d'élaborer la barrière thermique en deux étapes : la première consisterait à synthétiser par la voie sol-gel, la matrice support fissurée et la seconde étape aurait pour but de remplir les fissures en utilisant de la poudre commerciale TOSOH, de granulométrie très fine, connue pour ses bonnes propriétés de nivellement [5]. Ce « lissage » pourrait aussi apporter la fonction barrière contre les CMAS, en adaptant la composition chimique de la matière apportée lors du colmatage des fissures. Le protocole d'élaboration peut être optimisé en faisant varier notamment la composition chimique, l'épaisseur et la porosité des différentes couches. Une thèse sur cette problématique débutée récemment, est actuellement en cours au laboratoire du CIRIMAT.

- **Réparation localisée par la voie sol-gel**

La possibilité de renforcer d'un point de vue thermomécanique les BT_{SG} , grâce au colmatage du réseau de microfissures afin d'améliorer la durabilité du revêtement, a été démontrée. Le protocole de renforcement, i.e. de colmatage, a été adapté en fonction de la taille des fissures. Il semble aussi envisageable de transposer ce protocole à la réparation de

défauts localisés sur des barrières thermiques industrielles, de type EB-PVD par exemple. Le procédé par voie sol-gel étant peu coûteux avec une mise en œuvre simple, des réparations ponctuelles sont à tester sur des échantillons endommagés afin d'éviter leur mise au rebut. A ce titre, des travaux de thèse sur cette problématique, démarrent actuellement, dans le cadre d'un partenariat entre les laboratoires du CIRIMAT et de l'ICA.

- **Contrôle non destructif par étude du signal de phosphorescence**

La possibilité de réaliser des mesures de température par phosphorescence sur des revêtements fonctionnalisés et élaborés par voie sol-gel a été démontrée. Ce procédé de chimie douce est intéressant pour ce type d'applications, car il permet de moduler les compositions chimiques et de réaliser des revêtements architecturés, selon les contraintes imposées. Ainsi, il serait possible de tester d'autres dopants, comme le dysprosium ou l'euporium, afin d'obtenir des gammes de température proches de celles utilisées pour les barrières thermiques. De plus, la teneur en dopant peut être aussi ajustée afin d'obtenir des intensités maximales de phosphorescence. Enfin, il a été montré que le signal de phosphorescence est dépendant de l'environnement du dopant qui l'entoure, i.e. de l'état microstructural du revêtement. Le dopant pourrait être alors utilisé comme un traceur de l'histoire thermique permettant ainsi un contrôle non destructif de l'état microstructural du matériau.

Références bibliographiques

- [1] C. Viazzi, J.P. Bonino, and F. Ansart, Synthesis by sol-gel route and characterization of Ytria Stabilized Zirconia coatings for thermal barrier applications, *Surface & Coatings Technology*. 201, (2006), p. 3889-3893.
- [2] M. Gaudon, C. Laberty-Robert, F. Ansart, and P. Stevens, Thick YSZ films prepared via a modified sol-gel route: Thickness control (8-80 [μ m]), *Journal of the European Ceramic Society*. 26, (2006), p. 3153-3160.
- [3] P. Lenormand, D. Caravaca, C. Laberty-Robert, and F. Ansart, Thick films of YSZ electrolytes by dip-coating process, *Journal of the European Ceramic Society*. 25, (2005), p. 2643-2646.

- [4] J. Fenech, M. Dalbin, A. Barnabe, J.P. Bonino, and F. Ansart, Sol-gel processing and characterization of (RE-Y)-zirconia powders for thermal barrier coatings, *Powder Technology*. 208, (2011), p. 480-487.
- [5] C. Viazzi, Elaboration par le procédé sol-gel de revêtements de zircone yttrée sur substrats métalliques pour l'application barrière thermique. en *Science et Génie des Matériaux* (2007), Université de Toulouse.
- [6] J. Fenech, Nouvelles compositions de revêtements de zircone substituée (Y, La, Sm, Er) élaborés par la voie sol-gel : Applications aux barrières multicouches, en *Science et Génie des Matériaux*. (2010), Université de Toulouse.
- [7] J. Sniezewski, Etude in-situ sous gradient thermique de l'écaillage d'alliage aluminiformeurs et de barrières thermiques aéronautiques, en *Génie Mécanique, Mécanique des Matériaux* (2009) Institut National Polytechnique de Toulouse.
- [8] J. Sniezewski, Y. LeMaout, P. Lours, L. Pin, V.M. Bekale, D. Monceau, D. Oquab, J. Fenech, F. Ansart, and J.P. Bonino, Sol-Gel Thermal Barrier Coatings: Optimization of the Manufacturing Route and Durability Under Cyclic Oxidation, *Surface and Coatings Technology*. 205, (2010), p. 1256-1261.
- [9] E.J. Felten, and F.S. Pettit, Development, Growth and Adhesion of Al₂O₃ on Platinum-Aluminum Alloys, *Oxidation of Metals*. 10, (1976), p. 189-223.
- [10] J.G. Fountain, F.A. Golightly, F.H. Stott, and G.C. Wood, The Influence of Platinum on the Maintenance of α -Al₂O₃ as a Protective Scale, *Oxidation of Metals*. 10, (1976), p. 341-346.
- [11] A.L. Purvis, and B.M. Warnes, The effects of platinum concentration on the oxidation resistance of superalloys coated with single-phase platinum aluminide, *Surface and Coatings Technology*. 146-147, (2001), p. 1-6.
- [12] N. Vialas, and D. Monceau, Effect of Pt and Al content on the long-term, high temperature oxidation behavior and interdiffusion of a Pt-modified aluminide coating deposited on Ni-base superalloys, *Surface and Coatings Technology*. 201, (2006), p. 3846-3851.

Résumé : Les principaux objectifs de cette thèse sont d'une part d'améliorer la tenue en oxydation cyclique des barrières thermiques élaborées par la voie sol-gel (BT_{SG}) et d'autre part de réaliser des diagnostics thermiques afin d'évaluer les températures opérant dans de tels systèmes.

Tout d'abord, l'identification des mécanismes d'endommagement en oxydation cyclique de BT_{SG} a été réalisée. Ainsi, la dégradation des BT_{SG} est initiée par la création d'un réseau de microfissures, qui se développe pour mener à l'écaillage localisé de cellules de revêtement. A partir de ces résultats, des voies d'optimisation du protocole d'élaboration des BT_{SG} ont été proposées : l'étude du frittage sur la pré-fissuration des revêtements, ainsi que le renfort du revêtement par le colmatage des fissures. Pour évaluer les performances de ces BT_{SG} renforcées en termes de durée de vie, elles ont ensuite été testées en oxydation cyclique. Par ailleurs, le pronostic de la durée de vie de ses systèmes nécessite une connaissance précise de la température dans l'épaisseur du revêtement. Ainsi, la méthode de thermométrie par phosphorescence a été utilisée sur des BT_{SG}, montrant les possibilités de la technique pour de tels systèmes.

Mots-Clés : Sol-gel, Zircone Yttriée, Oxydation Cyclique, Thermométrie par Phosphorescence, Frittage, Barrière Thermique

Title : Reinforcement and Functionalisation of Aeronautical Thermal Barrier Coating synthesized by Sol-Gel route : Performance in cyclic oxidation and Thermal Diagnosis.

Abstract : The main objectives of this PhD work are on the one hand to improve the performance in cyclic oxidation of thermal barrier coating synthesized by sol-gel route (BT_{SG}) and on the other hand to realize thermal diagnosis to evaluate the temperature used in these systems.

Firstly, the identification of damage mechanisms in cyclic oxidation of BT_{SG} has been realized. Thus, the BT_{SG} degradation is initiated by the creation of micro-cracks network, which develops to lead to localised spallation of coating cells. From these results, optimisation route of BT_{SG} elaboration process has been proposed : sintering study on the coating pre-cracking and the coating reinforcement with the filling of the cracks. To evaluate the efficiency of this reinforced BT_{SG}, in lifetime terms, they are tested in cyclic oxidation. Furthermore, the lifetime prediction of these systems require an accurate knowledge of temperature in the thickness of the coating. Thus, the phosphor thermometry method has been used on BT_{SG}, showing the technique possibilities for these systems.