



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

Ecole Doctorale EMMA (Énergie Mécanique et Matériaux)

Thèse

Présentée et soutenue publiquement pour l'obtention du titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LORRAINE

Mention : « Mécanique et Énergétique »

par **Benjamin BERNARD**

**Barrières thermiques par projection
plasma de suspensions
Développement et caractérisation de microstructures
à faible conductivité thermique**

18 octobre 2016

Membres du jury :

Rapporteurs :	Daniel MONCEAU Jean-Luc BATTAGLIA	Directeur de recherche, CIRIMAT, Toulouse Professeur, Université de Bordeaux, Talence
Examineurs :	Michel VARDELLE Aurélie QUET Luc BIANCHI Frédéric SCHUSTER	Professeur, Université de Limoges, Limoges Ingénieur, CEA, Monts Ingénieur, Safran, Magny-les-Hameaux Directeur du programme matériaux avancés, CEA, Saclay
	Benjamin REMY Alain DEGIOVANNI	Professeur, Université de Lorraine, Vandœuvre-lès-Nancy, directeur de thèse Professeur émérite, Université de Lorraine, Vandœuvre-lès-Nancy, co-directeur de thèse
Membres invités :	Marie-Hélène VIDAL-SETIF André MALIE Vincent SCHICK	Ingénieur, ONERA, Palaiseau Ingénieur, Safran Aircraft Engines, Châtellerault Maître de conférence, Université de Lorraine, Vandœuvre-lès-Nancy

UMR N°7563, Laboratoire d'Énergétique et de Mécanique Théorique et Appliquée (LEMETA),

2 Avenue de la Forêt de Haye TSA 60604 54518 Vandœuvre-lès-Nancy

Remerciements

Étonnamment, ces dernières lignes m'apparaissent comme les plus difficiles à écrire. Elles vont mettre un point final à ces trois merveilleuses années de thèse et me permettre de remercier, je l'espère sans oublis, toutes les personnes que j'ai côtoyées et sans qui cette thèse ne serait pas ce qu'elle est.

En premier lieu, je tenais à remercier le CEA qui m'a accueilli sur le site du Ripault, au sein du laboratoire de projection thermique, et qui a cofinancé ce travail de thèse.

Je remercie également le groupe Safran pour avoir cofinancé cette étude et permis au travers de ses équipes d'apporter un regard industriel bienveillant sur les travaux de thèse.

Je remercie l'Université de Lorraine, et plus particulièrement le laboratoire LEMTA, pour la direction scientifique et l'accueil qui m'a été fait lors de mes nombreux passages sur le sol lorrain.

Je voulais remercier M. Daniel Monceau et M. Jean-Luc Battaglia pour avoir accepté de rapporter ce travail de thèse. Leurs expertises, extrêmement riches, ont été forces d'enseignements et ont permis d'éclaircir de nombreux points lors de la soutenance de thèse.

Merci à M. Michel Vardelle pour avoir accepté de participer et de présider ce jury de thèse. Je remercie également tous les membres du jury, M. Daniel Monceau, M. Jean-Luc Battaglia, M. Alain Degiovanni, M. Benjamin Rémy, M. Frédéric Schuster, M. Luc Bianchi, Mme Aurélie Quet, M. André Malié, Mme Marie-Hélène Vidal-Sétif et M. Vincent Schick, pour avoir accepté de juger cette soutenance de thèse.

Je tenais à remercier mes directeurs de thèse au LEMTA. Merci à Alain Degiovanni d'avoir accepté de diriger cette thèse avant son départ en retraite. Les discussions que nous avons pu avoir sur la sensibilité à nos paramètres dans le cadre des mesures flash 3D, m'ont permis de mieux comprendre les résultats expérimentaux. Un grand merci également à Benjamin Rémy qui a dirigé cette thèse après l'obtention de son HDR. Ses grandes compétences scientifiques et humaines m'ont permis d'appréhender les phénomènes thermiques qui m'étaient inconnus. Ceci m'a permis de développer, avec lui et Vincent, le modèle bicouche 3D.

Merci à Vincent Schick pour m'avoir encadré lors de mes venues à Nancy. Je sais à quel point tu as dû faire preuve de patience face à mon ignorance de Matlab, ce qui a nécessité de nombreux débogages de ta part. Merci également pour le temps que tu as passé à me former à la thermique. Merci enfin pour ta bonne humeur et pour les moments que l'on a passé en dehors du cadre de ces travaux. Nos échanges de répliques de Kaamelott me manqueront et je finirai de te remercier en te disant : « *"Mundi placet et spiritus minima", ça n'a aucun sens mais on pourrait très bien imaginer une traduction du type : "Le roseau plie, mais ne cède... qu'en cas de pépin" ce qui ne veut rien dire non plus.* » (Kaamelott - Livre VI, Lacrimosa).

Un grand merci à Luc Bianchi qui a un rôle spécial dans ce travail de thèse. Tu as débuté mon encadrement au CEA puis tu es parti vers de nouveaux horizons, chez Safran, où tu as continué à avoir un regard sur ces travaux. Je voulais te remercier pour la confiance que tu m'as accordée, durant mon stage de master et surtout durant cette thèse, et qui m'a permis de m'épanouir dans mon travail. Malgré la grande autonomie que tu m'as laissée, tu n'as jamais manqué de m'orienter dans la bonne direction, de m'aider dans les moments plus délicats, de m'apporter toutes ta connaissance sur la projection thermique ainsi que sur les matériaux. Chaque discussion avec toi a permis d'éclaircir des points cruciaux qui se retrouvent dans ce manuscrit de thèse. Merci également pour ta bonne humeur et ta disponibilité. Je garde également un très bon souvenir des déplacements que l'on a réalisés ensemble et qui ont toujours suscité des moments conviviaux et agréables.

Je remercie Aurélie Quet qui m'a encadré lors de cette fin de thèse. Plus qu'encadré même, puisque je te dois la qualité de ce document qui, au travers de tes conseils avisés, a été grandement amélioré. Merci également pour toutes les discussions que l'on a pu avoir sur mon sujet de thèse et ce, même avant que tu ne prennes la charge de mon encadrement. Tes grandes connaissances et tes idées ont toujours été pertinentes et précieuses. La partie anti-CMAS ne serait pas ce qu'elle est sans ton aide. J'ai également apprécié travailler avec toi pour ta bonne humeur et ta disponibilité sans faille (même quand tu n'as pas le temps tu ne refuses jamais une discussion dans ton bureau). Merci pour les bons moments passés lors de soirées à Tours, permettant de changer de sujets de discussions.

Merci également à mes référents chez Safran. En premier lieu, merci à André Malié qui a suivi cette étude depuis le début. Sa grande connaissance des systèmes barrières thermiques est une source bibliographique inestimable, qui m'a permis de mieux comprendre les couches de liaison et les dépôts EB-PVD. Merci également à Aurélien Joulia, arrivé en cours de route, et avec qui j'ai pu échanger sur la projection plasma d'intrants liquides, qu'il maîtrise à la perfection. Merci également à Virginie Jaquet, Fabrice Crabos, Serge Selezneff, Lisa Pin, Pascal Bilhe, Mickaël Thiercellin, Nihad Ben Salah et Hugues Joubert que j'ai pu côtoyer lors de réunions et qui ont toujours montré un intérêt pour ces travaux.

Merci à Emmanuel Hervé (dit Manu) et Jérôme Lhostis pour les bons moments que l'on a passés (en tout cas moi) sur la réalisation de DHP. Si cela n'a pas toujours été simple, on a pu, grâce à votre réactivité et vos idées, avancer et proposer des solutions innovantes répondant à nos problématiques.

Un grand merci aux personnes du CEA qui m'ont aidé pour la réalisation de caractérisations spécifiques. Merci à Evelyne Estrade, Patrick Brelivet, Sophie De Vito, Tristan Le Bihan, Jean-Louis Longuet, Alexandre Forzy, Nicolas Tenèze, Chrystel Ambard et Daniel Marteau, Vincent Frotté.

Merci à tous les collègues que j'ai côtoyés au sein du laboratoire de projection thermique au CEA : Éric, Françoise, Manu, Nico, Jean-Luc, Aurélie, Franck, Daniel, Jean-Yves, Erick, Philippe, Séchel, Vincent, Olivier, Jean-Marc, Denis, Christian, Thierry, Fabrice, François, Anthony, Xavier, Bernard, Jérôme, Ptit Vinc, Seb et Claudic. Merci également à tous les membres du service.

Merci également à Benjamin, Alain, Vincent, Irène, Sophie, Assma, Yves, Denis, Thomas et Waseem du LEMTA pour votre convivialité et votre aide.

Merci à la section tennis du Ripault, avec qui j'ai pu me détendre lors de longues soirées tennis-saucisson. Ces moments resteront gravés dans ma mémoire.

Je n'aurais probablement jamais réalisé cette thèse sans mon ami Benoît Minot, qui, lors de sa reprise d'étude m'a convaincu de m'orienter vers la recherche. Sans toi, je n'aurais jamais réalisé mon stage de master au CEA, et donc n'aurais jamais réalisé cette thèse. Pour tout ceci, pour tous les bons moments que l'on a passés ensemble à la fac de Tours, je tenais à te remercier chaleureusement.

Merci à tous mes amis thésards, stagiaires, post-docs et CDD du laboratoire pour les bons moments que l'on a passés : Arnaud, Rémi, Julien, Mickaël, Julien, Sophie, Jimmy, Denis. Je tenais à remercier plus particulièrement mes amies de bureaux avec qui j'ai bien rigolé et avec qui j'ai dû batailler pour garder une température acceptable (bon non ok je n'ai jamais réussi à imposer une température Bretonne je dois l'avouer...) : Charlotte Barré, Sophie Boudet et Alice Ravaux. Merci aux autres thésards du CEA, notamment l'association Asthéroïd pour les soirées conviviales.

Un grand merci à Julien, Fabien, Alexandre et Yoan-Alan, mes amis du lycée, nous n'avons cessé de nous encourager mutuellement les uns les autres dans nos voies respectives. Votre soutien m'a notamment permis de me changer les idées pendant cette période redoutée de tous les thésards, à savoir la rédaction.

Merci à ma famille et ma belle-famille pour m'avoir toujours encouragé et poussé à faire ce qui me plaisait. Plus particulièrement, un grand merci à ma mère (Marie-Anne) et mon frère (Miguel), qui m'ont toujours apporté leur aide et leur amour, merci. Cette thèse est également la vôtre.

Enfin, je voulais terminer ces remerciements par mes deux amours. Imea, mon chat, qui avec ses miaulements de pigeon (« *Brou Brou* ») a su m'arracher à mon ordinateur le week-end. Et bien évidemment, je finis par toi Séverine, mon amour, sans qui je le sais j'aurais jeté l'éponge à de nombreuses reprises. Tu as su avoir les mots. Je te remercie et je t'aime de tout mon cœur.

Je dédie cette thèse à Alain, mon père, parti trop tôt.

Sommaire

Abréviations	ii
Lettres latines	iii
Lettres grecques	iv
Indices	iv
Introduction générale	1
Chapitre 1. État de l'art	5
Introduction	7
1.1 Les barrières thermiques	9
1.1.1 Description du système.....	9
1.1.2 Techniques de revêtement usuelles de la couche réfractaire.....	11
1.1.2.1 Revêtements APS.....	11
1.1.2.2 Revêtements EB-PVD.....	12
1.1.3 Limitations des barrières thermiques et solutions à l'étude.....	14
1.1.3.1 Isolation thermique.....	14
1.1.3.1.1 Matériaux à faible conductivité thermique.....	15
1.1.3.1.2 Procédés adaptés à la formation de couches isolantes.....	16
1.1.3.2 Dégradations extrinsèques.....	19
1.1.3.2.1 Érosion mécanique.....	19
1.1.3.2.2 Attaque chimique de type CMAS.....	20
1.1.3.3 Écaillage de la barrière thermique.....	23
1.1.3.3.1 Limites actuelles.....	23
1.1.3.3.2 Avantages des nouveaux procédés.....	25
1.1.3.3.3 Limite des nouveaux matériaux et intérêt des systèmes architecturés.....	28
1.1.4 Bilan & sélection des matériaux et du procédé.....	30
1.2 La projection plasma de suspensions & solutions	31
1.2.1 Génération du plasma.....	32
1.2.2 Formulation de la phase liquide à injecter.....	34
1.2.3 Injection de la phase liquide.....	35
1.2.4 Traitement thermocinétique.....	36
1.2.4.1 Cas général.....	36
1.2.4.1.1 Transfert de chaleur.....	37
1.2.4.1.2 Transfert de quantité de mouvement.....	38
1.2.4.1.3 Étalement des particules sur le substrat.....	39
1.2.4.2 Comparaison des traitements thermocinétiques SPS et SPPS.....	40
1.2.4.2.1 Cas du SPS.....	40
1.2.4.2.2 Cas du SPPS.....	41

1.2.5	Microstructures générées et paramètres de modulation	42
1.2.5.1.1	Microstructures homogènes	44
1.2.5.1.2	Microstructures colonnaires.....	45
1.2.6	Bilan.....	46
1.3	Caractérisation des propriétés recherchées	47
1.3.1	Mesure de la conductivité thermique	47
1.3.1.1	Effet mirage	48
1.3.1.2	Méthode flash.....	49
1.3.1.3	Sélection d'une technique	51
1.3.2	Estimation de la durée de vie.....	51
1.3.2.1	Banc de combustion.....	51
1.3.2.2	Cyclage thermique	53
1.3.2.3	Comparaison et sélection d'un moyen de test.....	53
1.3.3	Evaluation de la résistance aux CMAS	54
1.3.3.1	Infiltration iso thermique	54
1.3.3.2	Infiltration sur banc de combustion.....	55
1.3.3.3	Sélection du moyen de test et de la composition CMAS	55
	Conclusion.....	57
	Chapitre 2. Stratégie expérimentale.....	59
	Introduction.....	61
2.1	Réalisation des revêtements	62
2.1.1	Matériaux sélectionnés	62
2.1.1.1	YSZ	62
2.1.1.2	Gd ₂ Zr ₂ O ₇	62
2.1.1.3	Substrats sélectionnés & préparation de surface	63
2.1.2	Dispositif de projection.....	64
2.1.3	Contrôle de la qualité du revêtement	66
2.1.3.1	Diffraction des Rayons X.....	66
2.1.3.2	Observations en Microscopie Electronique à Balayage.....	67
2.1.3.3	Techniques d'analyse d'images	69
2.1.3.3.1	Détermination de la porosité.....	69
2.1.3.3.2	Détermination du diamètre des colonnes SPS	70
2.2	Mesure des propriétés thermiques	71
2.2.1	Calorimétrie différentielle	71
2.2.1.1	Principe	71
2.2.1.2	Dispositifs et méthodologie.....	72
2.2.2	Mesure de diffusivité thermique	73
2.2.2.1	Modèle bicouche 1D avec pertes thermiques.....	73
2.2.2.2	Modèle bicouche 3D avec pertes thermiques.....	79

2.2.2.3	Dispositifs et méthodologie.....	81
2.2.2.3.1	Banc de mesure à température ambiante	82
2.2.2.3.2	Banc de mesure haute température	82
2.3	Résistance du revêtement	83
2.3.1	Cyclage thermique	83
2.3.2	Tests d'infiltration CAS.....	84
2.3.2.1	Synthèse du CAS	84
2.3.2.2	Méthodologie d'infiltration.....	85
Conclusion	86
Chapitre 3. Contrôle de la microstructure YSZ colonnaire obtenue par SPS..... 87		
Introduction.....		89
3.1 Approche prédictive de la microstructure colonnaire par SPS.....		89
3.1.1	Théorie et hypothèses	89
3.1.2	Diagrammes de zone : colonnaire – non colonnaire (ZC - ZNC)	92
3.1.2.1	Cas n°1 : YSZ/0,5 _{EtOH} et Ra faible	92
3.1.2.2	Cas n°2 : YSZ/0,5 _{EtOH} et Ra fort	94
3.1.3	Limites de l'approche et choix de conditions plasma d'intérêt.....	96
3.2 Modulation des structures colonnaires		99
3.2.1	Approche analytique relative à la structure colonnaire de référence.....	100
3.2.1.1	Zones caractéristiques	100
3.2.1.2	Calcul des paramètres de croissance normale et latérale	101
3.2.1.3	Organisation des structures colonnaires	103
3.2.2	Effet de différents paramètres de projection sur les structures colonnaires SPS.....	104
3.2.2.1	Effet du mélange plasmagène.....	104
3.2.2.2	Effet du débit d'injection	105
3.2.2.3	Effet de la rugosité du substrat.....	107
3.2.2.4	Effet du taux de charge de la suspension.....	108
3.2.2.5	Effet de la vitesse d'éclairement.....	110
3.2.2.6	Effet du solvant.....	112
3.3 Bilan sur le contrôle de la microstructure colonnaire.....		113
3.3.1	De la modulation globale à la modulation locale	113
3.3.2	Choix de conditions de projection adaptées à la fonction barrière thermique	115
Conclusion		116
Chapitre 4. Barrières thermiques SPS : relation microstructure-propriétés 117		
Introduction.....		119
4.1 Étude de la conductivité thermique des dépôts YSZ par SPS		120
4.1.1	Détermination de la conductivité thermique	120

4.1.1.1	Vieillessement des dépôts SPS.....	120
4.1.1.2	Évolution de la capacité calorifique	122
4.1.1.3	Résultats de diffusivité thermique.....	123
4.1.1.3.1	Mesures à température ambiante.....	123
4.1.1.3.2	Mesures à haute température	125
4.1.2	Discussion des résultats de conductivité thermique.....	128
4.1.2.1	Effet de la microstructure sur la conductivité thermique	128
4.1.2.1.1	Impact de la microstructure colonnaire SPS et EB-PVD	129
4.1.2.1.2	Impact de la modulation des dépôts colonnaires SPS.....	130
4.1.2.1.3	Impact de la porosité des revêtements SPS et APS.....	131
4.1.2.2	Évolution en température	132
4.1.3	Remarque générale sur les résultats obtenus.....	133
4.1.4	Evaluation du modèle bicouche 3D – limitations expérimentales.....	134
4.1.4.1	Méthodologies de mesure et d'estimation	134
4.1.4.2	Validation de la diffusivité transverse	136
4.1.4.3	Limites du modèle	137
4.1.5	Bilan sur l'étude de la conductivité thermique	142
4.2	Etude de la durée de vie	143
4.2.1	Impact de la microstructure SPS.....	144
4.2.2	Impact de la sous-couche de liaison	146
4.2.3	Impact de la préparation de surface.....	147
4.2.3.1	Effet de la rugosité	147
4.2.3.2	Effet de la pré-oxydation de la sous-couche de liaison.....	148
4.2.4	Mécanisme de délamination en cyclage thermique	149
4.2.5	Bilan sur les résultats de cyclage thermique	151
4.3	Faisabilité sur pièces rebutées.....	151
4.3.1	Distributeur de turbine haute pression	152
4.3.2	Aube de turbine haute pression	154
4.3.3	Bilan sur la faisabilité industrielle	156
	Conclusion	157
	Chapitre 5. Architectures barrières thermiques - anti-CMAS.....	159
	Introduction.....	161
5.1	Réalisation des architectures à caractère anti-CMAS	162
5.1.1	Choix des conditions de dépôt – apport de l'approche empirique des microstructures.....	162
5.1.2	Architectures bicouches : emploi des suspensions $Gd_2Zr_2O_7$ submicroniques	164
5.1.3	Architectures bicouches : évaluation des suspensions $Gd_2Zr_2O_7$ microniques.....	167
5.1.3.1	Particules de $Gd_2Zr_2O_7$ présentant une taille de 1 μm	167
5.1.3.2	Particules de $Gd_2Zr_2O_7$ présentant une taille de 3 μm	171
5.1.4	Bilan sur le développement de revêtements de $Gd_2Zr_2O_7$	172

5.2	Évaluation des propriétés des revêtements $Gd_2Zr_2O_7$	173
5.2.1	Analyse DRX	173
5.2.2	Résistance des revêtements GZ vis-à-vis des agressions de type CMAS	174
5.2.2.1	Mise en évidence de la réactivité	174
5.2.2.2	Effet de la microstructure	177
5.2.2.3	Importance de la température du test sur la cinétique de réaction	178
5.2.3	Bilan sur les propriétés des revêtements anti-CMAS	179
5.3	Évaluation des systèmes architecturés	180
5.3.1	Microstructures après infiltration	180
5.3.2	Degré d'infiltration	183
5.3.3	Importance de la température d'infiltration	185
5.3.4	Bilan sur les systèmes barrières thermiques anti-CMAS	186
	Conclusion	188
	Conclusion générale	191
	Annexe : Thermogrammes	199
	Listes des publications et communications	205
	Bibliographie	207

Abréviations

APS : « *Atmospheric Plasma Spraying* » - Projection plasma à pression atmosphérique
APV : Aluminisation en Phase Vapeur
CAS : Contaminant de composition 23,5 % CaO-15 % Al₂O₃-61,5 % SiO₂ (% massique)
CEA : Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives
CMAS : Contaminant/sable composé des oxydes CaO, MgO, Al₂O₃ et SiO₂
CFM : Co-entreprise entre General Electric – Safran Aircraft Engines
CTE : « *Coefficient of Thermal Expansion* » - coefficient de dilatation thermique (K⁻¹)
CVD : « *Chemical Vapor Deposition* » - Dépôt chimique en phase vapeur
DHP : Distributeur Haute Pression d'un turboréacteur
DRX : Diffraction des Rayons X
EB-PVD : « *Electron Beam - Physical Vapor Deposition* » - Dépôt par évaporation sous faisceau d'électrons
GZ : Zirconate de gadolinium (Gd₂Zr₂O₇)
HX : Hastelloy X
ICP : « *In-situ Coating Properties* » - Mesure de propriétés in-situ (Reliacoat Technologies)
JCPDS : Joint Committee on Powder Diffraction Standards (Institution)
LEAP : « *Leading Edge Aviation Propulsion* » - turboréacteur CFM
LEMTA : Laboratoire d'Energie et de Mécanique Théorique Appliquée
LPPS : « *Low Pressure Plasma Spraying* » - Projection plasma sous pression réduite
PS-PVD : « *Plasma Spray-Physical Vapor Deposition* »
MEB : Microscope Electronique à Balayage
MHP : Aube mobile Haute Pression d'un turboréacteur
NACA : National Advisory Committee for Aeronautics (Institution)
NBS : National Bureau of Standards (Institution)
NIST : National Institute of Standard and Technology (Institution)
SPPS : « *Solution Precursor Plasma Spraying* » - Projection plasma de sels en solution
SPS : « *Suspension Plasma Spraying* » - Projection plasma de suspensions
SVD : « *Singular Value Decomposition* » - Décomposition en valeurs singulières
TC : Taux de Charge de la suspension (% massique)
TGO : « *Thermally Grown Oxide* » - oxyde formé par oxydation de la couche de liaison
TRL : « *Technology Readiness Level* » - Niveau de maturité technologique
YSZ : Zircone Stabilisée à l'Yttrine (ZrO₂-Y₂O₃)
ZC : Zone Colonnaire
ZCC : Zone Colonnaire Compacte
ZNC : Zone Non Colonnaire

Lettres latines

A_{exp} : Coefficient expérimental d'expansion des colonnes (pas d'unité)

Bi : Nombre de Biot (pas d'unité) - $Bi = \frac{h e}{\lambda}$

C_D : Coefficient de trainée (pas d'unité)

C_p : Capacité calorifique à pression constante ($J.kg^{-1}.K^{-1}$)

d : Diamètre (m)

D : Diamètre moyen des colonnes (μm)

D_a : Paramètre de forme lié à la taille des aspérités (μm)

d_{hkl} : Distance inter-réticulaire (nm)

\dot{D} : Débit ($g.min^{-1}$)

e : Épaisseur (m)

E : Module d'Young (Pa)

F_D : Force d'entraînement (N)

h : Coefficient d'échange entre le plasma et les particules – pertes thermiques ($W.m^{-2}.K^{-1}$)

H : Enthalpie massique ($J.kg^{-1}$)

Kn : Nombre de Knudsen (pas d'unité) - $Kn = \frac{l_{\infty}}{d_p}$

l_{CL} : Épaisseur de la couche limite (m)

l_{∞} : Libre parcours moyen (m)

L : Dimension latérale (m)

m : Masse (kg)

m : Nombre d'harmoniques selon la direction y (pas d'unité)

M_{Ra} : Coefficient définissant le mode d'évolution de la rugosité des dépôts SPS (pas d'unité)

n : Nombre d'harmoniques selon la direction x (pas d'unité)

Nu : Nombre de Nusselt (pas d'unité) - $Nu = \frac{h d_p}{\lambda_g}$

p : Variable de Laplace (s^{-1})

Pr : Nombre de Prandtl (pas d'unité) - $Pr = \frac{\eta_g C_p}{\lambda_g}$

Ra : Rugosité arithmétique (μm)

Re : Nombre de Reynolds (pas d'unité)

S : Surface (m^2)

St : Nombre de Stokes (pas d'unité) - $St = \frac{\rho_p d_p^2 v_p}{\eta_g l_{CL}}$

t : Temps (s)

T : Température ($^{\circ}C$ ou K)

TC : Taux de charge de la suspension (% massique)

v : Vitesse ($m.s^{-1}$)

$v_{//}$: Vitesse de croissance latérale des colonnes obtenues par SPS ($m.s^{-1}$)

v_{\perp} : Vitesse de croissance normale des colonnes obtenues par SPS (m.s^{-1})

We : Nombre de Weber (pas d'unité) - $We = \frac{\rho_g (v_g - v_l)^2 d_l}{\sigma_l}$

Lettres grecques

α : Diffusivité thermique ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)

δ : Dirac

η : Viscosité (Pa.s)

φ : Flux (W)

Φ : Transformée de Laplace en temps du flux φ – Transformée de Laplace en temps et de Fourier-cosinus dans l'espace du flux φ

λ : Conductivité thermique ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

λ_{rad} : Longueur d'onde (nm)

π : Nombre égal à 3,14159265359

θ : Angle ($^{\circ}$)

Θ : Transformée de Laplace T en temps de la température – Transformée de Laplace en temps et de Fourier-cosinus dans l'espace de la température T

ρ : Masse volumique (kg.m^{-3})

$\sigma_{\text{thermoméca}}$: Contrainte thermomécanique (Pa)

σ_l : Tension superficielle d'un liquide (N.m^{-1})

ν : Coefficient de poisson (pas d'unité)

ξ : Facteur d'étalement (pas d'unité)

Indices

d : dépôt

CL : couche limite

g : mélange de gaz plasmagène – plasma

p : particules

s : substrat

x : direction x

y : direction y

z : direction z

Introduction générale

L'efficacité énergétique ainsi que la raréfaction des énergies fossiles est au cœur des débats économique-politiques de ce début de XXI^{ème} siècle. Dans ce contexte, l'industrie aéronautique, grande consommatrice de ressources fossiles, se doit d'améliorer le rendement de ses turbines à gaz pour une application de propulsion aéronautique. Le trafic aérien, en constante hausse, voit la consommation de kérosène augmenter de façon significative [1]. La solution envisagée pour réduire la consommation en carburant des moteurs tient dans la possibilité d'augmenter le rendement thermodynamique. En effet, le fonctionnement d'un turboréacteur est régi par un cycle thermodynamique de Brayton pour lequel la température des gaz au sein de la chambre de combustion va influencer sur le rendement.

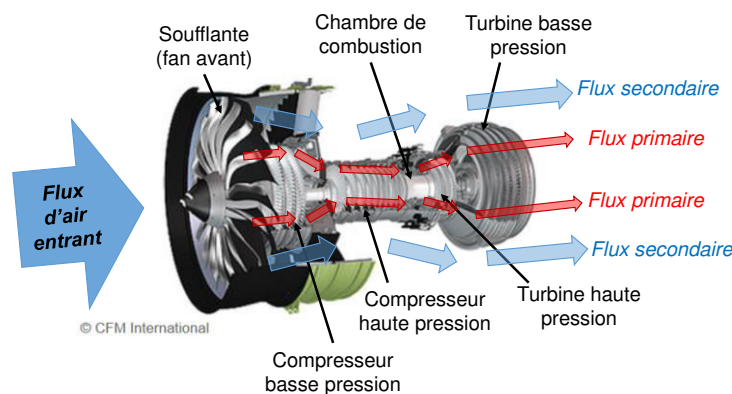


Illustration 1 : Schéma d'un moteur LEAP*

La propulsion aéronautique est permise par l'accélération de l'air aspiré dans une turbine à gaz. Prenons le cas du moteur LEAP, dernier né de CFM International (Co-entreprise entre General Electric et Safran), prévu pour équiper la prochaine génération d'Airbus A320neo et de Boeing B737Max. Un schéma explicatif de son fonctionnement est donné en Illustration 1. L'air aspiré par la soufflante (en anglais, *fan*) en avant de la turbine est divisé entre le flux primaire et le flux secondaire. Le flux primaire est dans un premier temps comprimé de façon isentropique au travers de compresseurs basse pression, puis haute pression. L'air comprimé est ensuite mélangé au combustible (le kérosène) et entre dans la chambre de combustion. La réaction chimique entraîne le chauffage de l'air, puis sa détente hors de la chambre. Les aubes de la turbine haute pression ont alors pour rôle d'évacuer les gaz chauds en sortie de tuyère. Le passage de cet air chaud au travers des rangées d'aubes entraîne l'arbre principal permettant la rotation de la soufflante avant,

* Image issue de www.industrie-techno.com (visité le 16/08/2016)

aspirant l'air. L'air du flux primaire présente alors une vitesse supérieure à celui de l'air aspiré par la soufflante, permettant la propulsion. L'air du flux secondaire, bien que faiblement accéléré, participe néanmoins à environ 80% de la poussée, ainsi qu'à l'atténuation du bruit issu de l'expulsion de l'air du flux primaire.

Une augmentation de la température de fonctionnement du turboréacteur est l'objectif avoué de tous les motoristes aéronautiques. Une telle prouesse, dans l'état actuel des connaissances sur les matériaux et les procédés couramment utilisés, nécessite de repenser la protection thermique des pièces soumises aux conditions extrêmes en sortie de chambre de combustion. Les gaz peuvent y dépasser la température de 1200 °C et y atteindre des vitesses de l'ordre de Mach 1 sous une pression de 10 atmosphères [2]. Si les températures de fonctionnement des turbines à gaz ont augmenté d'environ 500 °C depuis les années 1960, la température limite d'utilisation des alliages métalliques n'a, quant à elle, augmentée que de 200 °C nécessitant leur protection thermique par des circuits de refroidissement internes aux pièces et par le développement de barrières thermiques (Illustration 2). L'objectif d'augmenter encore la température de fonctionnement appelle des solutions innovantes pour la protection thermique des éléments du moteur par le biais de l'amélioration des matériaux employés ainsi que par un design adapté des pièces (profil, refroidissement interne).

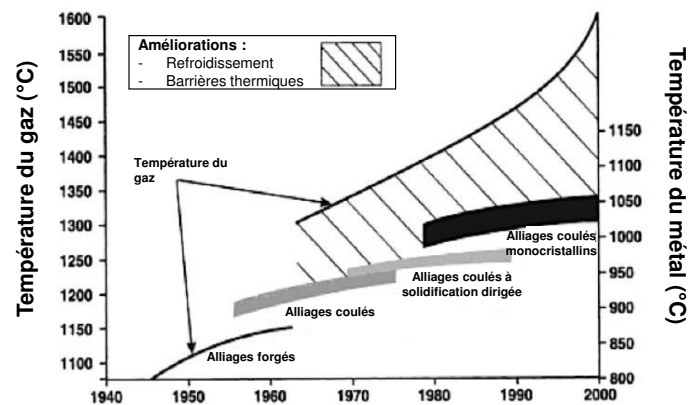


Illustration 2 : Évolution des technologies au sein des turbines à gaz - traduit de [3]

Actuellement, les pièces situées en sortie de chambre de combustion sont protégées par un système barrière thermique, permettant de diminuer la température de surface subie par les composants métalliques. Ces barrières thermiques seront décrites de façon plus détaillée dans le premier chapitre de ce manuscrit. Elles comprennent une couche de liaison aluminiforme anti-oxydation, constituée par des alliages de MCrAlY (M=Ni,Co) ou des aluminures de nickel modifiés ou non par un élément ternaire (exemple Pt). Elles comprennent également une couche céramique en zirconium partiellement stabilisée à l'yttrine

(ZrO₂-Y₂O₃) de faible conductivité thermique obtenue par un procédé de dépôt en phase vapeur permettant de réduire la température de surface imposée aux alliages métalliques. Dans les années 1990, ce procédé a été préféré - pour le revêtement des pièces mobiles en sortie de chambre de combustion - à la projection plasma de poudre introduite dans les turboréacteurs la décennie précédente, en raison des microstructures colonnaires associées présentant des durées de vie remarquables [4].

Le premier chapitre de ce manuscrit entend dresser un état de l'art sur les barrières thermiques. La discussion s'orientera en particulier sur les différentes problématiques et limitations actuelles. Les solutions matériaux et procédés proposés seront identifiés. Ceci nous permettra de sélectionner des matériaux d'intérêt ainsi que de justifier le choix du procédé de projection plasma de suspensions (SPS) qui a été évalué pour ces travaux de thèse. Enfin, les techniques permettant de déterminer les propriétés principales que doit présenter une barrière thermique optimisée pour la prochaine génération de turbine seront discutées.

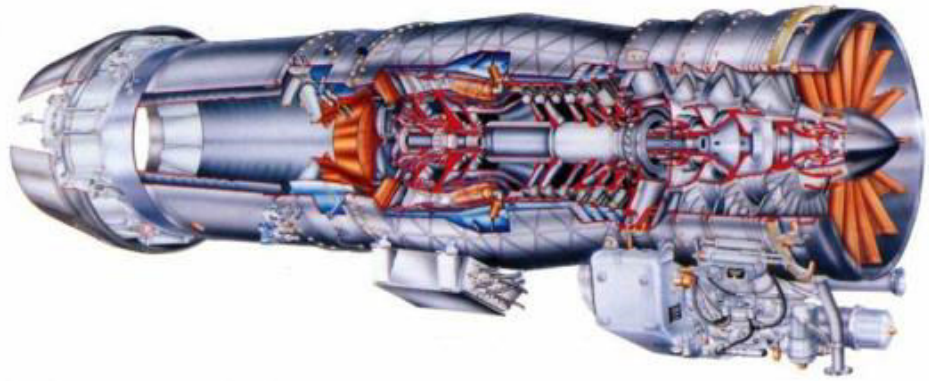
Le second chapitre présente la stratégie expérimentale suivie. Les matériaux, le dispositif de projection ainsi que les techniques de caractérisation seront décrites. Les modèles numériques permettant de déterminer les propriétés de diffusivité thermique des couches céramiques seront présentés en détail.

Le troisième chapitre présente le développement relatif au contrôle de la microstructure des dépôts SPS. En particulier, une approche permettant la sélection d'un mélange de gaz plasmagène apte à former des dépôts colonnaires par SPS sera présentée. Par le biais du contrôle de paramètres de projection supplémentaires, il sera démontré que le procédé SPS permet la modulation de la structure colonnaire sur une large gamme, notamment en termes de tailles de colonnes ou de compacité de la microstructure.

Le quatrième chapitre présente les propriétés des dépôts YSZ obtenus par SPS pour une application barrière thermique. En particulier, la conductivité thermique et la durée de vie seront discutées.

Enfin, **le cinquième chapitre** présente la capacité de fonctionnalisation du procédé afin de réaliser des barrières thermiques multifonctionnelles. Ici, un gradient de microstructure sera obtenu entre une couche colonnaire YSZ et un dépôt homogène de Gd₂Zr₂O₇. L'objectif est de proposer une couche céramique supérieure assurant une fonction barrière thermique et une fonction de protection environnementale, en limitant notamment la dégradation par des contaminants extérieurs au système.

Chapitre 1. État de l'art



Turboréacteur M88 – Image fournie par Safran Aircraft Engines

Introduction

Les premières études relatant l'utilisation de couches céramiques pour la protection thermique de composants aéronautiques datent des années 1940 avec le développement d'émaux frittés aux Etats-Unis par le NACA (National Advisory Committee for Aeronautics) et le NBS (National Bureau of Standards) [5,6]. L'utilisation des matériaux céramiques et de nouvelles techniques de dépôt (exemple des dépôts par flamme – *Flame-Sprayed Ceramics*) a conduit, durant les années 1960, au développement de barrières thermiques. Celles-ci comprenaient une couche de liaison de type NiCr alliée à une couche céramique ZrO_2-CaO pour la protection des parties métalliques des tuyères des roquettes X-15, présentées en Figure 1. 1 (a) [4].

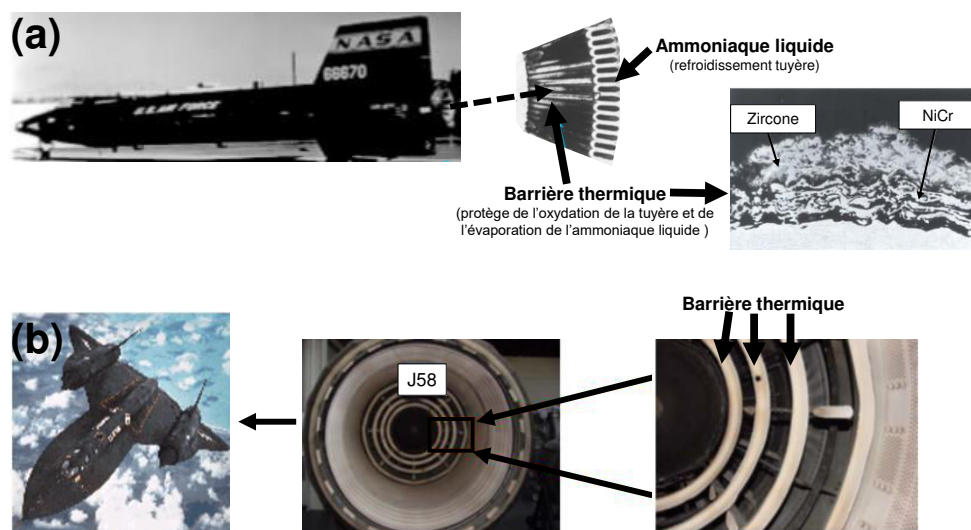


Figure 1. 1 : Protection barrière thermique : (a) des roquettes X-15 (1960) et (b) des anneaux brûleurs dans les moteurs J58 du Lockheed Blackbird (années 1970) - adapté de [4,6]

Malgré le développement d'alliages à base de nickel de plus en plus résistants vis-à-vis des températures extrêmes des turbomachines, l'utilisation de systèmes barrières thermiques est apparue de plus en plus séduisante. Elle permettait notamment d'envisager une augmentation de la température au sein du moteur sans dégrader les pièces les plus sollicitées thermiquement. Le développement de la projection plasma, comme moyen de dépôt des céramiques barrières thermiques, a permis leur industrialisation dans les années 1970. Elles étaient utilisées pour la protection des anneaux brûleurs, lors de la postcombustion dans les moteurs à réaction J58 de Pratt & Whitney (Figure 1. 1 (b)) [4,6].

Les matériaux jusqu'alors utilisés, ZrO_2 , ZrO_2-CaO ou Al_2O_3 , ont vite montré leurs limites en termes de tenue mécanique à haute température notamment. Au milieu des années 1970, l'utilisation de barrières thermiques sur aubes de turbine au sein même du turboréacteur a été évaluée avec succès [7]. Des dépôts poreux de zircon, non plus

stabilisés à la chaux mais à l'yttrine ($ZrO_2\text{-}Y_2O_3$ ou YSZ : *Ytria Stabilized Zirconia*), ont été obtenus par projection plasma à pression atmosphérique APS (*Atmospheric Plasma Spraying*). Les sous-couches métalliques employées, de type NiCrAlY, étaient également obtenues par projection plasma. L'utilisation de la zircone stabilisée à l'yttrine permettait d'assurer une durée de vie suffisante à la couche céramique isolante, tandis que la couche de liaison NiCrAlY assurait la protection à l'oxydation par les gaz chauds. La quantité d'yttrine adjointe à la zircone a ensuite fait l'objet de nombreuses études permettant de déterminer la composition de 6-8% massique en Y_2O_3 . Cette composition assure une durée de vie optimale du fait de ses propriétés mécaniques supérieures (Figure 1. 2 (a)) [8].

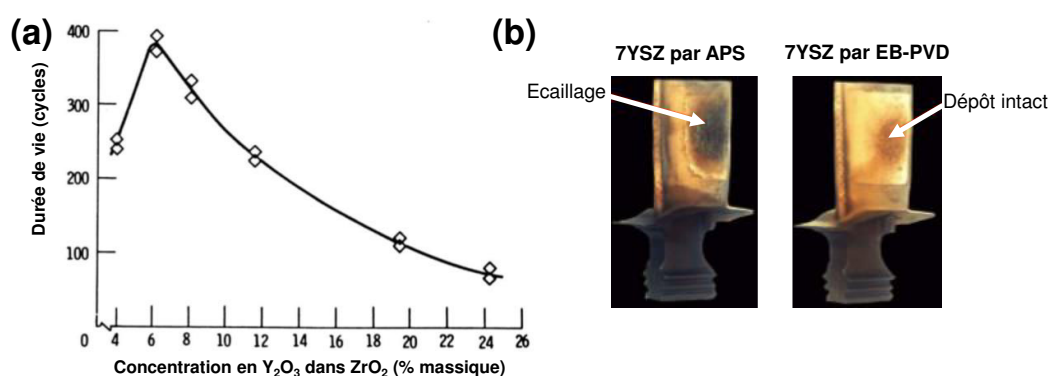


Figure 1. 2 : Durée de vie de la barrière thermique en fonction du pourcentage en Y_2O_3 - traduit de [8] (a) et aubes revêtues APS ou EB-PVD après fonctionnement - adapté de [4] (b)

Parallèlement à l'emploi de barrières thermiques, le refroidissement des alliages métalliques, est apparu nécessaire pour augmenter la durée de vie des composants. À la fin des années 1980, le refroidissement interne des pièces, nécessitant la réalisation d'événements d'aération, a conduit à l'entrée en service des dépôts obtenus par évaporation sous faisceau d'électrons (EB-PVD : *Electron Beam Physical Vapor Deposition*). Ceux-ci, en plus de présenter une microstructure colonnaire plus tolérante vis-à-vis des contraintes thermomécaniques, permettent la bonne conservation des trous d'évent contrairement aux dépôts APS [4,9]. Les contraintes thermomécaniques sont liées à la différence de coefficient de dilatation thermique entre la céramique ($\sim 10 \cdot 10^{-6} K^{-1}$) et les parties métalliques ($\sim 15 \cdot 10^{-6} K^{-1}$). Les dépôts EB-PVD sont toujours en service dans les turboréacteurs civils comme militaires et présentent une durée de vie supérieure aux dépôts APS. Ceci est illustré en Figure 1. 2 (b) où deux aubes de turbine ont été soumises au même temps de cyclage thermique. Seul le dépôt obtenu par EB-PVD demeure intact.

Ce bref rappel historique sur le développement des barrières thermiques met en évidence que le développement des matériaux est étroitement lié avec celui des procédés permettant leur mise en forme. Après de brèves généralités sur le système barrière

thermique, ce premier chapitre s'attachera ainsi à dresser un résumé des solutions incluant les matériaux et les procédés de dépôt les plus prometteurs et innovants. L'objectif est d'orienter la sélection des matériaux étudiés dans la thèse et de souligner l'intérêt d'une mise en forme via le procédé de projection plasma de suspensions, décrit en détail dans un deuxième temps. L'accent sera notamment mis sur les plus récentes avancées au niveau de la réalisation de microstructures d'intérêt. La compréhension des mécanismes à l'origine de ces microstructures pertinentes fera l'objet d'une attention particulière. Enfin la dernière partie identifiera les techniques de caractérisation les plus adaptées pour déterminer les propriétés essentielles de la prochaine génération de barrières thermiques.

1.1 Les barrières thermiques

1.1.1 Description du système

Les barrières thermiques peuvent être considérées comme un système duplex composé d'une sous-couche de liaison alumino-formeuse, surmontée d'une couche céramique réfractaire. Ces revêtements multicouches, permettent de protéger des gaz chauds le superalliage métallique, en AM1^[ii] par exemple. Le schéma du système, commenté en détail par la suite, est illustré en Figure 1. 3.

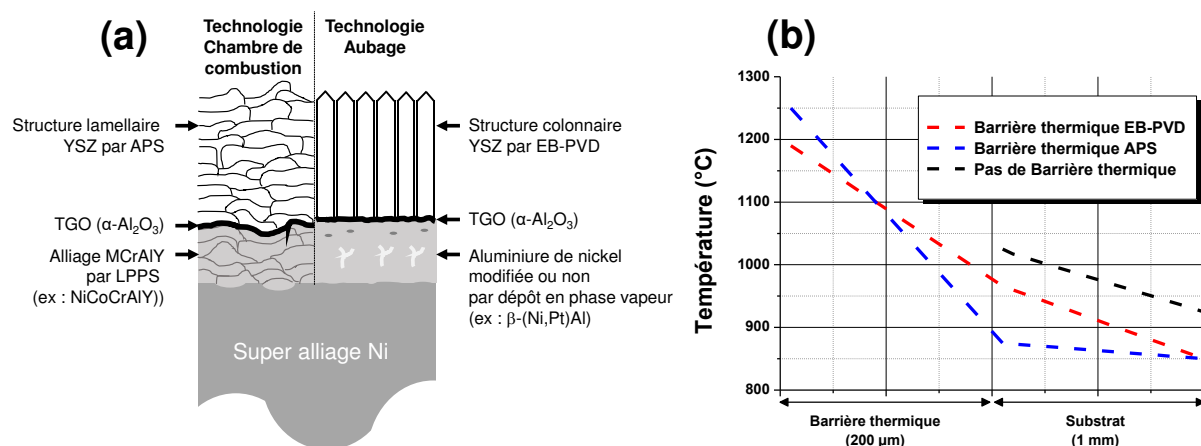


Figure 1. 3 : Schéma d'une barrière thermique en fonction de la zone protégée (a) et profil de température calculé dans les parois d'une aube au bord d'attaque – retracé à partir de [10] (b)

Le superalliage est dans un premier temps revêtu d'une couche de liaison métallique. Les matériaux employés peuvent être des alliages de type MCrAlY (M=Ni et/ou Co), souvent réalisés par projection plasma sous pression réduite (LPPS *Low Pressure Plasma Spraying*). Des aluminures (NiAl), modifiés ou non par un élément ternaire comme le platine ($\beta\text{-(Ni,Pt)Al}$), sont également largement utilisés. Ces dépôts sont obtenus par des procédés

^[ii]AM1 : 65,5% Ni-11,6% Al-9% Cr-6,7% Co-2,6% Ta-1,4% Ti-1,3% Mo (%at.)

complexes de réaction-diffusion tels : la cémentation, l'aluminisation en phase vapeur (APV) ou la CVD (*Chemical Vapor Deposition*) [11-14]. Quelle que soit sa nature, la couche de liaison permet d'assurer une compatibilité mécanique et chimique entre la céramique réfractaire en surface et l'alliage métallique de la pièce. À haute température, à partir de 900 °C, la couche de liaison forme un film oxyde noté TGO (*Thermally Grown Oxide*) et composé principalement de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Ce film, formé lors de l'inter-diffusion d'espèces entre la couche de liaison et le superalliage, est essentiel au bon fonctionnement du système. Il permet notamment la protection contre l'oxydation du superalliage à haute température.

La qualité de la sous-couche de liaison, sa capacité à former une TGO efficace caractérisée par une croissance contrôlée, sont autant de paramètres essentiels à la bonne durée de vie du système. Pollock *et al.* ont proposé de décrire les grands types de sous-couches rencontrées à travers un diagramme de phase ternaire Ni-Al-Cr (Figure 1. 4) [15]. Les sous-couches d'aluminures sont composées principalement de la phase $\beta\text{-NiAl}$, dans laquelle peut être diffusé du platine pour accroître leurs performances. Les alliages MCrAlY, sont quant à eux des mélanges de phases $\beta\text{-NiAl}$ et $\gamma\text{-Ni}$. Enfin, une dernière sous-couche, récemment développée, comprend un mélange de phases $\gamma'\text{-Ni}_3\text{Al}$ et $\gamma\text{-Ni}$ (respectivement riche et pauvre en aluminium) dans lesquels du Pt est également incorporé [16]. Cette dernière couche présente notamment une meilleure résistance à l'oxydation [17]. Le choix de la couche de liaison dépend principalement de l'application (aube mobile, chambre de combustion) et du procédé de dépôt de la céramique réfractaire la surmontant (projection plasma ou techniques en phase vapeur) [18].

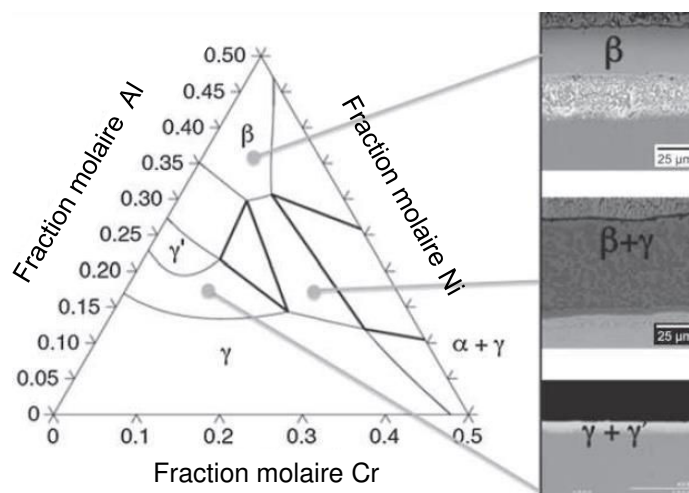


Figure 1. 4 : Diagramme ternaire Ni-Al-Cr classant les couches de liaison - adapté de [15]

Un dépôt céramique réfractaire est finalement réalisé sur la couche de liaison. Il possède une conductivité thermique faible, inférieure à $2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Les températures de peau subies en surface, de l'ordre de 1200-1250 °C, sont diminuées d'environ 150 °C au

niveau du métal via l'isolation de la couche céramique et du système de refroidissement interne. Depuis les années 1980, le matériau de choix pour cette couche céramique demeure la zircone yttrée (YSZ) avec un taux de stabilisation en Y_2O_3 de l'ordre de 6 à 8 % en masse. Le matériau présente alors une phase quadratique t' , dite non transformable sous l'action d'une contrainte. Cette phase est obtenue par la formation d'une solution solide de substitution, les cations Y^{3+} remplaçant aléatoirement les cations Zr^{4+} [19-21]. L'incorporation de cation Y^{3+} de valence inférieure à Zr^{4+} induit la formation de lacunes anioniques, à l'origine d'une sous-stœchiométrie en oxygène qui peut être décrite selon la notation de Kröger et Vink en équation (1. 1). Ce déficit en oxygène induit une relaxation du réseau anionique qui, pour une concentration de lacunes suffisante (*ie* une quantité d'yttrine adjointe suffisamment grande), permet de stabiliser la phase jusqu'à la variété cubique [20,22].



La stabilisation de la phase cristallographique t' , outre ses propriétés de ténacité élevée, permet d'éviter la transition entre les phases quadratique et monoclinique. En effet, lors du refroidissement, celle-ci s'accompagne d'un changement de volume néfaste pour la tenue mécanique. Ce changement de volume est estimé entre 4 et 6 % et a lieu aux alentours de 900°C [23].

La couche céramique isolante est actuellement obtenue par deux procédés de dépôt : la projection plasma de poudre à pression atmosphérique (APS, *Atmospheric Plasma Spraying*) et l'évaporation sous faisceau d'électrons (EB-PVD, *Electron Beam Physical Vapor Deposition*) [18].

1.1.2 Techniques de revêtement usuelles de la couche réfractaire

1.1.2.1 Revêtements APS

La projection plasma consiste en l'injection d'un matériau pulvérulent (diamètre : 5 - 100 μm) au sein d'un écoulement plasma présentant des propriétés extrêmes (une vitesse de l'ordre de 1000-3000 m/s et une température de 10 000 à 15 000 K en sortie de torche) [24]. Au sein du plasma, les particules vont subir un traitement thermocinétique permettant leur fusion et leur accélération. Les particules fondues, ou partiellement fondues, impactent la surface de la pièce à revêtir avec une vitesse de l'ordre de 100 à 500 m/s. Elles s'étalent puis se solidifient rapidement (vitesses de trempe : $10^6 - 10^7$ K/s) sous la forme de lamelles. Leur superposition, plus ou moins parfaite, laisse apparaître une microstructure lamellaire [25]. Un schéma de principe résumant le procédé est présenté en Figure 1. 5 (a).

Les dépôts peuvent présenter un taux de porosité relativement important, de l'ordre de 10 à 15 % en volume, du fait de défauts d'empilement et/ou de la formation de poches de gaz piégées au sein du revêtement. Les dépôts YSZ sont généralement réalisés sur des sous-couches MCrAlY, également obtenues par un procédé de projection thermique. La rugosité de la couche de liaison, de l'ordre de la dizaine de micromètres, permet alors une accroche mécanique du dépôt YSZ APS. Une microstructure typique des dépôts plasma est présentée en Figure 1. 5 (b).

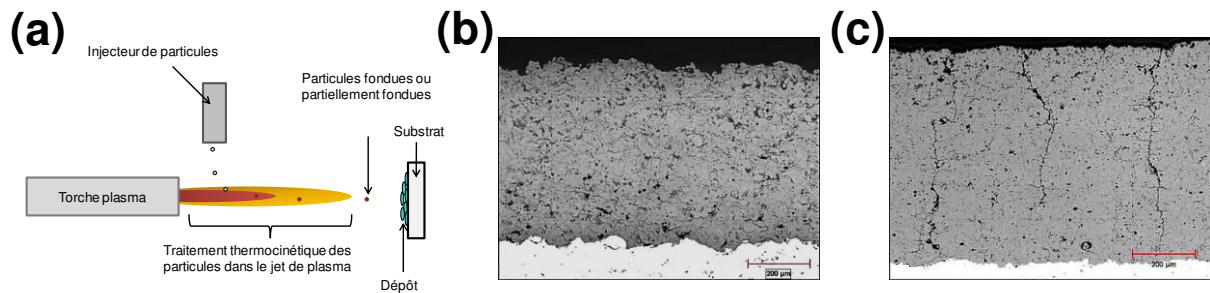


Figure 1. 5 : Principe de la projection plasma (a), microstructure lamellaire caractéristique (b) et dépôt plasma verticalement fissuré (c) – clichés MEB issus de [18]

Les revêtements poreux obtenus, présentent alors des conductivités thermiques relativement faibles comprises entre de 0,8 et 1,2 $W \cdot m^{-1} K^{-1}$ [9]. La structure lamellaire, bien que présentant sous certaines conditions des fissurations verticales (voir Figure 1. 5 (c)) permettant d'améliorer la durée de vie, ne permet pas d'offrir une relaxation des contraintes thermomécaniques suffisantes pour les pièces les plus sollicitées thermomécaniquement [26-29]. Ce type de dépôt, relativement rugueux présente également une faible résistance à l'érosion par les gaz chauds et les résidus issus de la combustion [30].

La faible conductivité thermique des couches obtenues par ce procédé en fait néanmoins une technique de choix pour le revêtement des chambres de combustion [18]. Ces dépôts ne sont cependant pas utilisés sur les distributeurs ou aubes de la turbine haute pression. En effet, ces pièces sont soumises à la forte pression des gaz de combustion et vont subir des contraintes thermomécaniques importantes qui ne pourront pas être relaxées efficacement par les dépôts YSZ par APS. De plus les événements d'aération, employés pour améliorer la tenue en température des pièces, peuvent se retrouver obstrués par APS.

1.1.2.2 Revêtements EB-PVD

Dans le cas des dépôts EB-PVD, la couche en YSZ est obtenue dans une enceinte maintenue sous vide. Le matériau à déposer est un lingot dense fritté qui est vaporisé sous l'effet d'un faisceau énergétique d'électrons. La vapeur va ensuite se condenser sur la pièce en des points dits de nucléation [24]. Le schéma de principe du procédé est présenté en

Figure 1. 6 (a). Dans le cas de ces dépôts YSZ par EB-PVD, les sous-couches employées sont le plus souvent des aluminures de nickel comme le β -(Ni,Pt)Al ou comme plus récemment des couches γ -Ni - γ' -Ni₃Al dans lequel du Pt est diffusé. L'utilisation de ces deux types de sous-couches est préférable aux dépôts LPPS, voire PVD, de MCrAlY de par l'état de surface lisse adapté à une croissance de dépôt sous vide. La pré-oxydation de la sous-couche de liaison est préférable préalablement au dépôt EB-PVD afin de former une couche TGO stable plus résistante à l'oxydation et permettant une accroche chimique des vapeurs de YSZ [18,31].

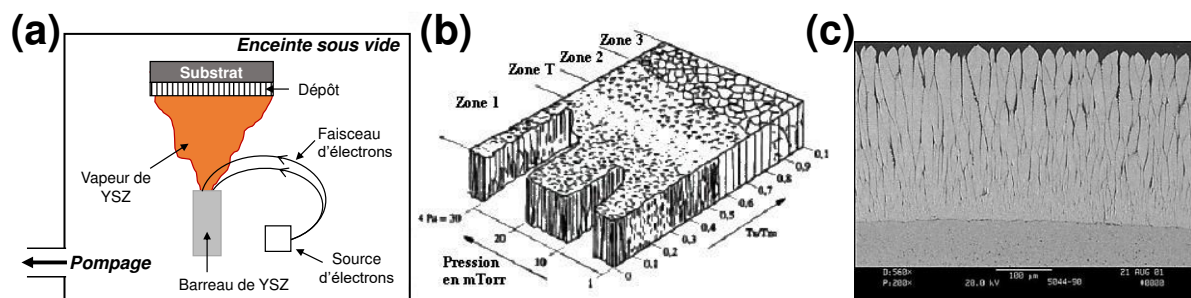


Figure 1. 6 : Schéma du procédé EB-PVD (a), diagramme de Thornton décrivant les dépôts obtenus [32] (b) et dépôt colonnaire YSZ (type zone 1) - image issue de [18] (c)

La microstructure des colonnes est régie par la pression dans l'enceinte, et par la différence entre la température de fusion de la zircone yttrée (environ 2600°C) et la température du substrat. Il est couramment admis que les microstructures des dépôts obtenues via ce procédé en phase vapeur peuvent être décrites par le diagramme de Thornton proposé en 1977 [32]. Celui-ci, présenté en Figure 1. 6 (b), permet d'identifier 4 zones présentant des microstructures distinctes :

- Zone 1 : structure conique dont la surface se caractérise par des dômes séparés par des espaces inter-colonnaires de l'ordre du micromètre ;
- Zone T : structure mal définie, dite de transition, présentant un aspect fibreux ;
- Zone 2 : structure relativement dense présentant des grains colonnaires bien définis et séparés par des joints de grains inter-cristallins ;
- Zone 3 : structure présentant des grains équiaxes, témoins d'une recristallisation à haute température.

Les microstructures d'intérêt présentent des colonnes bien définies, coniques, et séparées d'espaces inter-colonnaires, et sont décrites en zone 1 et illustrées par la Figure 1. 6 (c). Elles permettent de réduire le risque de décollement du dépôt céramique du fait des contraintes thermomécaniques, ce qui permet l'obtention de durées de vie importantes [33]. Une étude, présentée en Figure 1. 7, montre en effet une durée de vie

environ deux fois plus importante pour un système β -(Ni,Pt)Al – YSZ (EB-PVD) que pour MCrAlY – YSZ (APS) [33]. La structure en dôme, des dépôts EB-PVD, présente une rugosité moindre ($1-2 \mu\text{m}$) que celle des dépôts YSZ par APS ($> 10 \mu\text{m}$), qui pourrait expliquer les effets d'érosion amoindris dans le premier cas [30,34]. Les structures EB-PVD présentent néanmoins des colonnes relativement denses, ainsi que des chemins de conduction privilégiés entre les colonnes pour l'air chaud. Tout ceci induit des conductivités thermiques de l'ordre de $1,5 - 2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$, relativement élevées comparativement à l'APS [9]. De plus, le procédé possède une résolution suffisamment fine pour ne pas boucher les événements d'aération des pièces refroidies des turbines. Ces dépôts sont donc employés pour protéger les pièces de la turbine haute pression [18].

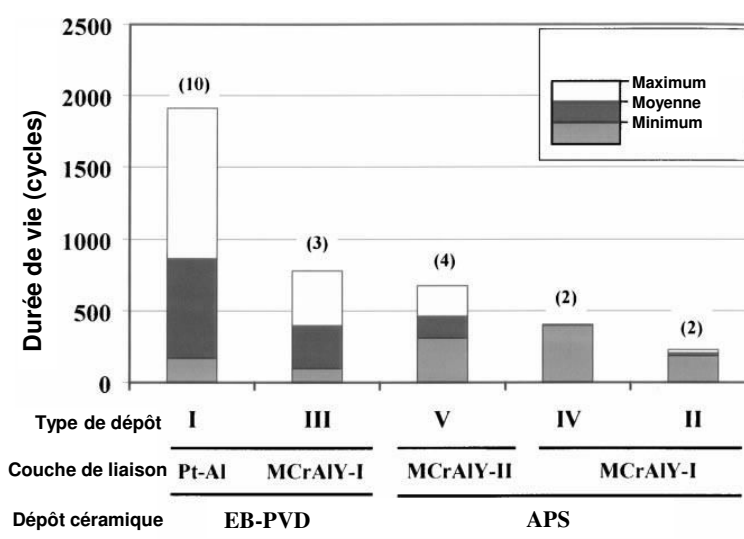


Figure 1. 7 : Comparaison des durées de vie EB-PVD et APS - traduit de [33]

1.1.3 Limitations des barrières thermiques et solutions à l'étude

1.1.3.1 Isolation thermique

L'augmentation des températures de fonctionnement au sein des turboréacteurs, au-delà de 1200°C , impose le développement de barrières thermiques plus isolantes. La première voie d'amélioration envisagée peut-être de développer des matériaux présentant des conductivités thermiques intrinsèques plus faibles que YSZ ainsi que des plages d'utilisation plus grandes (point de fusion élevée, résistance au frittage). L'autre solution consiste à développer des microstructures plus poreuses, permettant de réduire la conductivité thermique due à la propagation des phonons au sein de la couche à l'instar des dépôts APS. Bien évidemment la combinaison des deux est d'autant plus souhaitable qu'impérative, pour revêtir le superalliage des aubes et/ou des distributeurs de turbines. Il est à noter que les procédés permettant de conserver les trous d'évents des pièces sont à privilégier, ces derniers assurant finalement la plus grande partie du refroidissement du superalliage.

1.1.3.1.1 Matériaux à faible conductivité thermique

Un grand nombre de familles de matériaux a fait l'objet d'investigations poussées, afin de déterminer des compositions aptes à supplanter YSZ en termes de conductivité thermique [35-37]. Les principales compositions étudiées sont :

- les pyrochlores, variantes ordonnées de la phase fluorite de formule $RE_2D_2O_7$ (RE = terres rares et D = Zr) ;
- les pérovskites simples de type ABO_3 (A = cation de valence +II et B = Zr,Al) ou complexes $A(B'_{1/3}B''_{2/3})O_3$ (A = Ba et La, B'/B'' = La, Mg, Ta);
- les magnétoplumbites de formule $LnMAI_{11}O_{19}$ (Ln=La,Nd,Gd,Sm,Yb et M=Mg, Mn→Zn,Cr,Sm) ;
- Les zircons partiellement ou totalement stabilisés.

Les matériaux pyrochlores présentent de faibles conductivités intrinsèques relevées aux alentours de $1,5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à 1000°C pour la plupart d'entre eux [37-39]. Ces matériaux présentent des points de fusion plus bas que YSZ (environ 2300°C) mais une grande stabilité thermique jusqu'à environ 1500°C , là où YSZ voit ses propriétés thermiques et mécaniques dégradées dès 1350°C [35,37,40-42]. Ces matériaux présentent néanmoins des propriétés mécaniques faibles [37].

Les pérovskites sont des composés qui ont été envisagés pour leur très haut point de fusion, ainsi que pour la capacité à moduler leurs propriétés dans le cas de formes complexes (dopage du site cationique B) [37,43]. En effet, les conductivités thermiques de pérovskites simples, tel que $BaZrO_3$, $CaZrO_3$, $SrZrO_3$, $LaAlO_3$ relevées entre 2 et $3,4 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ restent très proches, voir supérieures, à celle de YSZ [40,44]. Pour réduire les valeurs de conductivité, certains auteurs ont donc proposé des formes complexes de pérovskites tels que $BaMg_{1/3}Ta_{2/3}O_3$, $LaAl_{1/4}Mg_{1/2}Ta_{1/4}O_3$. Pour ces matériaux la conductivité thermique est mesurée entre $1,8$ et $2,5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à 1000°C [45].

Les structures magnétoplumbites ont également été étudiées pour les applications barrières thermiques. C'est notamment le cas de $LaMgAl_{11}O_{19}$ qui présente une conductivité thermique de l'ordre de $1,7 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, une résistance au frittage accrue jusqu'à 1400°C et une stabilité structurale jusqu'à 1800°C [46-49].

Une dernière catégorie de matériaux consiste finalement à améliorer les propriétés de la zirconite en modulant sa stabilisation. Celle-ci peut par exemple dans un premier temps être stabilisée par Y_2O_3 , puis se voit adjoindre des paires d'oxydes de terre rare comme par exemple : Nd_2O_3 - Yb_2O_3 , Gd_2O_3 - Yb_2O_3 , Sm_2O_3 - Yb_2O_3 [50]. Ce co-dopage permet la formation

de « clusters » possédant un grand nombre de défauts cristallographiques ainsi que des lacunes en oxygène. Tout ceci permet d'augmenter la résistance au frittage et de réduire la conductivité thermique du matériau à des valeurs comprises entre $1,7$ et $2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [37,50].

1.1.3.1.2 Procédés adaptés à la formation de couches isolantes

En parallèle des études sur les matériaux, différentes équipes à travers le monde ont travaillé sur les procédés de dépôt. L'objectif est de réaliser des structures de plus en plus poreuses présentant de faibles conductivités thermiques tout en conservant YSZ. On citera dans cette revue bibliographique la projection plasma APS, la projection plasma de suspensions ou de solutions, ainsi que la technique de dépôt sol-gel qui sont parmi les plus intéressantes.

Dans le cas de l'APS, un grand travail a été effectué sur la réalisation de poudres adaptées pour l'optimisation des propriétés du dépôt YSZ. On peut relever par exemple l'utilisation de poudres sphériques creuses qui permettent, via l'emploi de conditions de projection adéquates, de réaliser des structures avec une porosité optimisée. La couche YSZ présente alors une conductivité thermique de 30 % inférieure à un dépôt APS standard, ainsi qu'une résistance accrue au frittage [51-53]. La réalisation de dépôt dit « nanostructurés » est une voie d'amélioration possible par APS, en utilisant des poudres nanométriques agglomérées qui atteignent une taille suffisante pour être projetées. Dans ce cas, des structures bimodales sont obtenues. Elles présentent une structure lamellaire emprisonnant des amas de poudre nanométrique demeurant infondus (voir Figure 1. 8) [54]. La conductivité thermique des couches YSZ est ainsi diminuée de 40 %, tout en assurant également une meilleure résistance au frittage [55,56]. Cette solution semble néanmoins peu adaptée à la réalisation de dépôts sur aube de turbine du fait de l'obstruction par APS des trous d'évent.

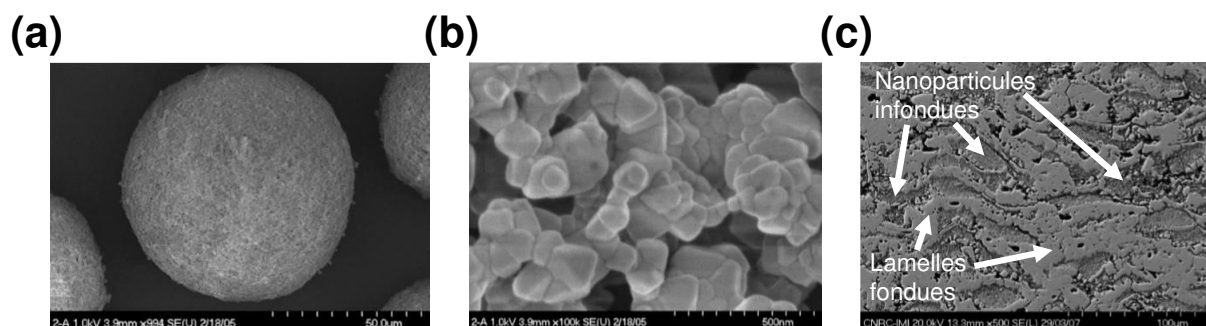


Figure 1. 8 : Particules nano-agglomérées observées au MEB à faible grandissement (a) et fort grandissement (b) et microstructure résultante après projection APS - adapté de [55]

Depuis le début des années 2000, la projection plasma de suspensions (SPS, *Suspension Plasma Spraying*) ou de solutions (SPPS, *Solution Precursor Plasma Spraying*) permet l'injection, via un medium liquide, de particules nanométriques non-agglomérées au sein d'un écoulement plasma. L'utilisation du liquide, à l'instar du gaz porteur permettant le transport de poudres classiques en APS, permet d'atteindre une quantité de mouvement suffisante pour pénétrer le jet plasma [57]. Dans le cas des dépôts SPS, les particules d'oxyde sont déjà formées, et le liquide sert uniquement au transport de celles-ci au sein du jet. Dans le cas des dépôts SPPS, des précurseurs d'oxydes (nitrates, citrates) sont mis en solution et le composé final se forme *in-situ* lors de la projection. Le procédé est décrit en détail en seconde partie de ce chapitre. Les microstructures obtenues présentent des morphologies variées (homogène, fissurée, colonnaire), dont quelques-unes sont présentées en Figure 1. 9. Elles comportent de très fines particules, plus ou moins fondues, et des taux de porosité pouvant dépasser 20-30 % [58,59]. La porosité, multi-échelles, présente des tailles de pores pouvant couvrir 4 ordres de grandeur (1 nm–10 μm) et doit permettre la réduction de la conductivité thermique [60,61].

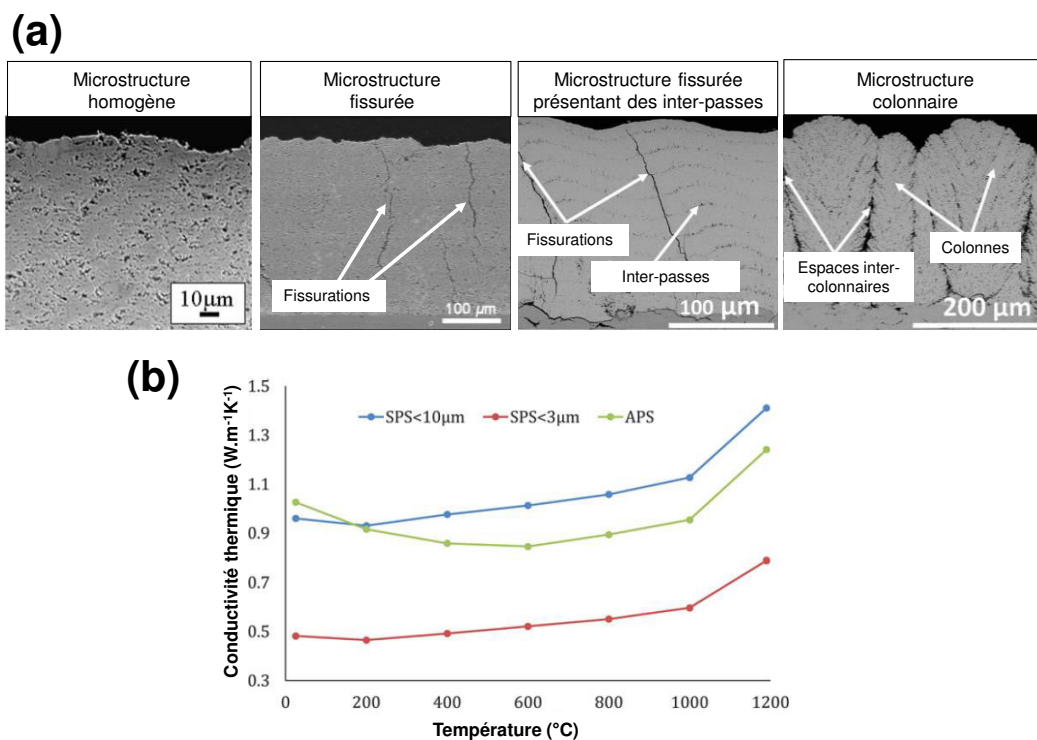


Figure 1. 9 : Microstructures YSZ accessibles par SPS et/ou SPPS (a) et évolution de la conductivité thermique pour 2 dépôts SPS comparés à un dépôt APS – adapté de [63-65]

Les conductivités thermiques obtenues pour des dépôts YSZ par SPS et/ou SPPS sont le plus souvent comprises entre 0,6 et 1,1 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à 1000 °C [62,63,64,65]. L'étude menée par Ganvir *et al.* et présentée en Figure 1. 9 (b) montre une diminution de l'ordre de 30 % de la conductivité thermique mesurée à 1000 °C entre un dépôt SPS réalisé avec des

particules $< 3 \mu\text{m}$ ($\sim 0,6 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), et un dépôt APS ($\sim 0,9 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) réalisé avec une poudre standard YSZ [63]. Les plus faibles valeurs de conductivité thermique peuvent être obtenues en effectuant des dépôts extrêmement poreux ou présentant des inter-passes prononcées orthogonales au flux de chaleur (voir Figure 1. 9) [62,63,65]. Ces inter-passes, peuvent être attribuées à l'incorporation de particules peu, mal, voire non fondues au sein du revêtement entre deux passages de torche [62]. Des résultats similaires sont obtenus par injection de suspensions dans une flamme à grande vitesse (S-HVOF, *Suspension High Velocity Oxy-Fuel*) [66]. De plus la porosité des dépôts SPS, bien qu'évoluant avec la température, est conservée dans sa globalité après des recuits de 100 h à 1100°C , laissant alors présager une bonne résistance au frittage [67]. Ce type de dépôt, par la très faible taille des particules employées, permet de plus la conservation des trous d'évent des aubes de turbine, comme présenté en Figure 1. 10 [68].

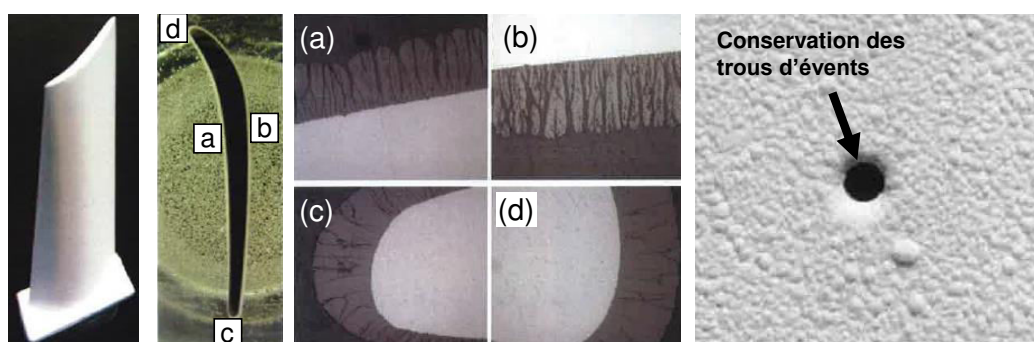


Figure 1. 10 : Aube revêtue par SPS présentant une évolution microstructurale sur le profil de la pièce mais n'obstruant pas les événements d'aération [68]

Le procédé sol-gel est utilisé depuis quelques années afin de réaliser des dépôts YSZ pour les systèmes barrières thermiques. Une des méthodes de mise en forme consiste dans un premier temps en la réalisation d'un gel contenant des poudres YSZ obtenues par hydrolyse et condensation. Après un séchage supercritique de ce gel, un aérogel de poudre de YSZ est obtenu. Les poudres nanométriques sont alors dispersées en suspension et le dépôt sur le substrat métallique est réalisé par trempage-retrait avant un recuit à $950-1100^\circ\text{C}$ [69-71]. Des mesures de conductivité thermique ont été réalisées à température ambiante sur les dépôts après traitement thermique à 950°C . Les résultats, prometteurs, annoncent des valeurs de l'ordre de $0,2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ [70]. Les valeurs sont néanmoins sensibles à la température des vieillissements thermiques effectués, puisque la conductivité augmente à $0,7-0,8 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ pour un traitement à 1100°C . Ceci reste néanmoins bien inférieur aux standards EB-PVD. Un exemple de microstructure sol-gel est présenté en Figure 1. 11.

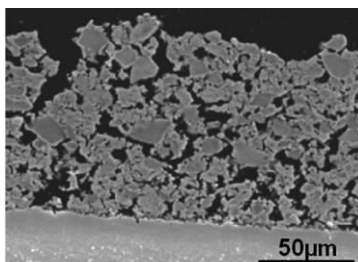


Figure 1. 11 : Dépôt YSZ par sol-gel [71]

Il est dommageable que les résultats de conductivité thermique ne soient pas systématiquement comparés à des standards APS ou EB-PVD. En effet, la valeur obtenue est fortement liée à la méthode employée pour la mesurer et est entachée d'erreurs inhérentes au protocole utilisé. Néanmoins, les valeurs relevées dans cette étude sont corrélées entre plusieurs auteurs afin de minimiser ce problème.

1.1.3.2 Dégradations extrinsèques

Les dégradations extrinsèques, qu'elles prennent leur source par l'interaction avec des corps solides étrangers au turboréacteur ou non, peuvent être classées en deux catégories. Dans le cas où les particules étrangères restent à l'état solide, une érosion mécanique sera à considérer. Dès lors que la température subie par les particules dépassera leur point de fusion, une dégradation chimique sera à considérer.

1.1.3.2.1 Érosion mécanique

Il est admis que différents mécanismes sont à l'œuvre, dans le cas d'une dégradation mécanique de la couche YSZ par des corps étrangers. La taille des particules participant à la dégradation mène soit à un mécanisme d'érosion (petites particules), soit à des impacts, voire à une compaction (grosses particules) [72]. Le second mécanisme engendre des dégâts extrêmement importants avec la propagation de fissures via l'onde de choc ou via une déformation plastique de la couche. Peu de solutions existent si ce n'est la réalisation d'une couche plus tenace ou le filtrage de ces particules en amont.

Dans le cas de l'érosion, l'écoulement des gaz chauds, les résidus de combustion ou les petits corps solides étrangers, vont graduellement ablater la couche YSZ. Les dégâts sont généralement localisés sur environ 30 μm à partir de la surface dans le cas des dépôts EB-PVD [73]. L'impact, combiné à l'érosion des têtes de colonnes, peut induire la formation de fissurations au sein des colonnes (voir Figure 1. 12 (a)). Il est communément admis que la rugosité de surface du dépôt YSZ est un des facteurs limitant vis-à-vis de l'érosion. De ce fait, les dépôts EB-PVD présentent un taux d'érosion plus faible que leurs homologues

obtenus par APS [34]. Les mécanismes d'érosion y sont de plus différents, puisque les particules impactant la surface vont « décoller » les lamelles APS. Dans les deux cas, APS comme EB-PVD, la microstructure joue un rôle dans le phénomène d'érosion. La taille des colonnes EB-PVD peut apparaître comme limitante, tandis que la réalisation de dépôts verticalement fissurés par APS peut augmenter la résistance à l'érosion (voir Figure 1. 12 (b)) [30,34].

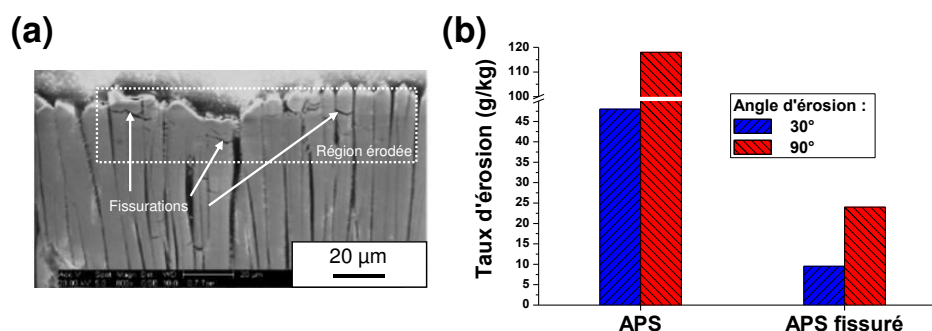


Figure 1. 12 : Effet de l'érosion par de petites particules sur YSZ EB-PVD – adapté de [72] (a) et résistance à l'érosion des dépôts APS selon la microstructure – données issues de [34] (b)

1.1.3.2.2 Attaque chimique de type CMAS

La dégradation chimique est due à l'interaction avec les CMAS (particules solides de compositions variables en CaO, MgO, Al₂O₃ et SiO₂) ingérées par les turboréacteurs dans l'atmosphère. Les CMAS, provenant du sable des déserts, des cendres ou des poussières volcaniques, vont présenter des compositions variables en fonction de la région du globe où ils sont rencontrés [74,75]. En outre les CMAS vont, lorsque la température dépasse leur point de fusion (~ 1200 °C), infiltrer la couche en YSZ [76]. Durant le refroidissement le CMAS se solidifie et induit alors une rigidification de la couche YSZ qui va perdre ainsi sa tolérance vis-à-vis des contraintes thermomécaniques [75,77,78]. Des fissures apparaissent et vont mener à l'écaillage de la barrière thermique. Ce type de dégradation mécanique représente le mode de dégradation par les CMAS le plus dommageable.

L'infiltration de YSZ par les CMAS liquides peut également engendrer une réaction chimique dite de dissolution – re-précipitation. Dans ce cas, YSZ est dissout dans le CMAS liquide pour re-précipiter, soit en formant des composés avec le CMAS tel Ca₂ZrSi₄O₁₂, soit en formant des particules globulaires présentant des phases ZrO₂. Ces dernières sont non stabilisées amenant à des sources de limitations mécaniques au sein de la couche (comme un changement de volume au refroidissement par exemple) [79-81]. La combinaison des deux types de dégradation par les CMAS, mécanique et chimique, mène à l'écaillage de la barrière thermique sur les pièces opérationnelles, comme illustré en Figure 1. 13 [81].

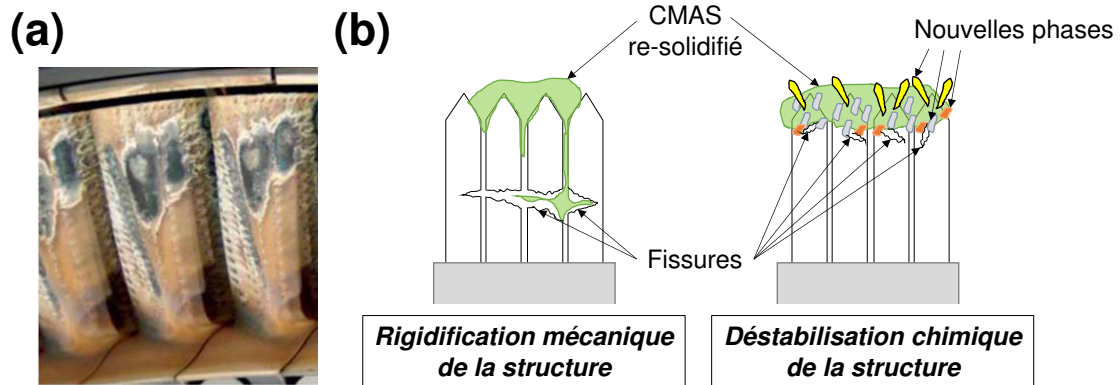


Figure 1. 13 : Écaillage de YSZ à la surface d'une aube de turbine mise hors service par l'action des CMAS - adapté de [76] (a) et mécanismes possibles d'endommagement CMAS (b)

La morphologie des dépôts colonnaires EB-PVD les rend d'autant plus sensibles au mécanisme de dissolution – re-précipitation, que la structure ouverte des colonnes est facile à infiltrer. Kramër *et al.* ont calculé qu'une couche de 200 μm de YSZ EB-PVD pouvait, à la vue des propriétés de viscosité et de tension de surface des CMAS, être totalement infiltrée en 1 min à 1240 $^{\circ}\text{C}$ [82]. Ce type de problématique est amené à devenir prépondérant dans les moteurs de demain, pour lesquels la température de fonctionnement sera plus élevée. Ce qui est actuellement un problème localisé exclusivement aux zones les plus chaudes risque de se généraliser à l'avenir sur l'ensemble de la pièce. Deux stratégies ont alors été adoptées par de nombreuses équipes à travers le monde, afin de limiter ces dommages. Elles visent à mettre à profit la très grande réactivité des CMAS, afin de former rapidement des phases stables de type anorthite (exemple : $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) ou apatite (exemple : $\text{Ca}_2\text{RE}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ et RE=terres rares), qui stopperaient les infiltrations futures [76].

La première voie, consistant donc à former une phase anorthite, a été testée avec succès par Aygun *et al.* en 2007 [83]. Dans leurs études, des dépôts SPSS de YSZ, contenant différents ajouts en Al_2O_3 et TiO_2 , ont été testés à l'infiltration CMAS. L'ajout d'aluminium via Al_2O_3 permet en effet la formation d'une phase bloquante anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_7$). L'addition de Ti (TiO_2) est supposée agir comme agent de nucléation, favorisant la réaction de blocage. L'infiltration a été limitée à 24 % de l'épaisseur totale d'un dépôt présentant la composition suivante : 71,4 %mol. ZrO_2 - 3,6 %mol. Y_2O_3 – 20 %mol. Al_2O_3 – 5 %mol. TiO_2 (Figure 1. 14) [84]. Des résultats comparables, montrant la réactivité de YSZ- Al_2O_3 - TiO_2 vis-à-vis de l'infiltration CMAS, ont été obtenus sur des pastilles céramiques [85]. Ces dernières présentent un taux de porosité de 15 %, choisi pour être comparable à celui de dépôts classiques APS ou EB-PVD.

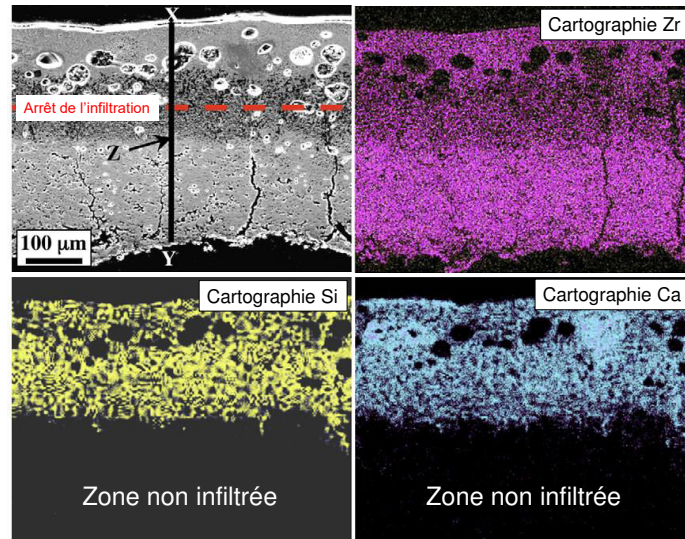


Figure 1. 14 : Infiltration CMAS limitée au sein d'un dépôt SPPS YSZ-Al₂O₃-TiO₂ – adapté de [83]

La seconde stratégie consiste à faire précipiter des phases de type apatite $\text{Ca}_2\text{RE}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ possédant un point de fusion congruent à 1930°C. Celles-ci permettent de stopper durablement toutes nouvelles infiltrations CMAS, et peuvent être obtenues via l'emploi de phases pyrochlores $\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ [76,85]. Des dépôts $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ et $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, mis en forme par EB-PVD, ont notamment permis de démontrer leur efficacité en tant que barrière anti-CMAS [86,87]. Le mécanisme proposé par Krämer *et al.* permettant d'expliquer ces résultats est résumé en Figure 1. 15 [86]. Le CMAS liquide s'infiltré dans l'espace inter-colonnaire de la structure EB-PVD puis réagit avec $\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Il se forme alors des précipités solides qui vont progressivement obstruer l'espace entre les colonnes. La progression du CMAS au sein de la couche est alors bloquée, néanmoins la réaction de dissolution des têtes de colonnes, elle, continue. Au final, les têtes de colonnes sont totalement dissoutes et ont formé les nouvelles phases solides (apatites, fluorites, spinelles), soit durant l'attaque, soit pendant le refroidissement. Une couche barrière stable, permanente, et empêchant toutes nouvelles infiltrations, est ainsi créée. La résistance aux CMAS a également été démontrée pour des dépôts APS de $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ [88].

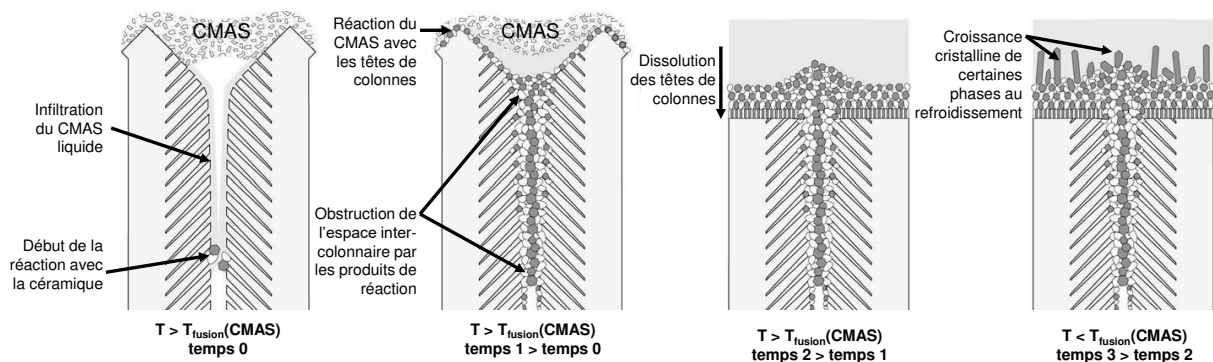


Figure 1. 15 : Mécanisme de réaction de blocage de l'infiltration – adapté de [86]

Quelques études récentes ont mis en lumière les matériaux silicates, d'yttrium et/ou d'ytterbium, comme envisageables pour la protection anti-CMAS. Ces derniers sont initialement évalués en tant que barrières environnementales pour la protection des composites de type CMC pour la rentrée atmosphérique. Les silicates permettent notamment de former des phases apatites de types $\text{Ca}_2\text{RE}_2(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ (RE=Y,Yb) qui ont prouvé leur utilité dans la fonction anti-CMAS des pyrochlores [89-93].

1.1.3.3 Écaillage de la barrière thermique

1.1.3.3.1 Limites actuelles

L'écaillage de la couche céramique du système barrière thermique peut être considéré comme une dégradation intrinsèque principalement gouvernée par les contraintes thermomécaniques que subissent les différents éléments du système. Ces dernières peuvent être issues de la croissance de la TGO (différence de volume entre l'oxyde formé et le métal consommé), ou de la différence de coefficient de dilatation thermique des différentes couches du système [94].

La déformation de la couche de liaison peut être l'origine de l'écaillage de la céramique dans le cas des barrières thermiques EB-PVD. Durant l'oxydation, de l'aluminium de la phase $\beta\text{-NiAl}$ de la couche de liaison va être consommé afin de faire croître la TGO formant alors la phase $\gamma'\text{-Ni}_3\text{Al}$ selon la réaction simplifiée présentée en équation (1. 2). Ceci amène alors à une grande diminution de volume [95].



Balint *et al.* ont montré que la sous-couche subissait une déformation plastique sous l'action de la croissance de la TGO résultant alors en un aspect de l'interface ondulé similaire à des vagues (désigné dans la littérature comme du « *rumpling* » et illustré en Figure 1. 16) [96]. Ce type de phénomène est également dû à la transformation β -martensitique des aluminures $\beta\text{-NiAl}$ [96]. La diffusion d'espèces (Al et Ni), due à la formation de la TGO, induit également la formation de lacunes qui, lors d'une sursaturation, génèrent des cavités par coalescence, mécanisme correspondant à l'effet Kirkendall (Figure 1. 16) [97]. Les cavités peuvent notamment diminuer la surface de contact entre la TGO et la couche de liaison ou bien peuvent être des sites privilégiés d'amorce de fissuration de l'interface. L'adjonction de Pt au sein de la sous-couche d'aluminure $\beta\text{-NiAl}$ peut permettre de diminuer la quantité de cavités formées [98]. Ce type de phénomène est rencontré pour les sous-couches de type $\beta\text{-(Ni,Pt)Al}$ ainsi que MCrAlY [95]. Les couches de liaison de type

γ -Ni - γ' -Ni₃Al présentent une meilleure résistance vis-à-vis de l'oxydation et de ce type de déformation car elles ne présentent pas de transformation β -martensitique, même si un phénomène de « *rumpling* » peut néanmoins être observé [99]. Elles peuvent donc être employées pour améliorer l'accroche de la céramique réfractaire et donc la durée de vie du système (Figure 1. 17) [17,100,101].

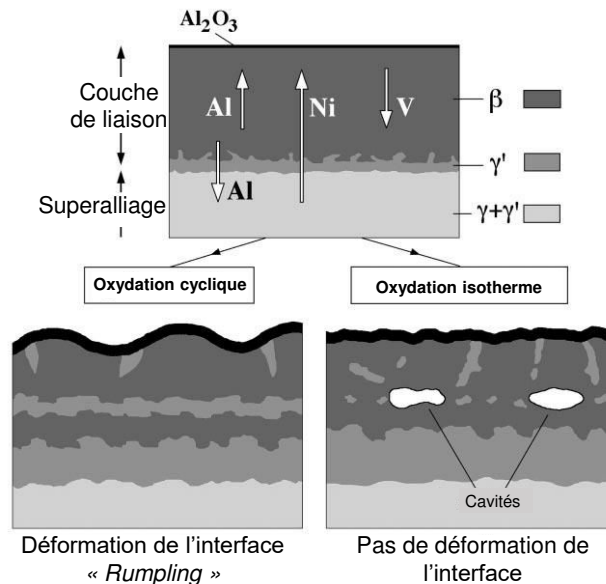


Figure 1. 16 : Diffusion d'espèces à l'origine de la déformation de la couche de liaison ou de la formation de cavités - traduit de [95]

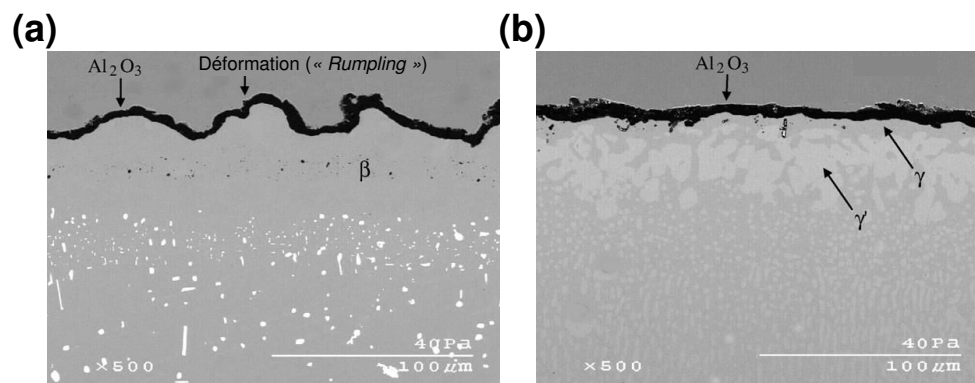


Figure 1. 17 : Évolution microstructurale de couches de liaison β -(Ni,Pt)Al (a) et γ -Ni - γ' Ni₃Al modifiée Pt,Hf (b) après 1000 h d'oxydation cyclique à 1150°C – adapté de [17]

Dans le cas où la déformation de l'interface n'est pas la cause première d'écaillage, le développement de contraintes thermomécaniques liées à la différence de coefficient de dilatation thermique, va également amener localement à des décollements du dépôt ou de la TGO. Les contraintes ($\sigma_{\text{thermoméca}}$), pouvant atteindre jusqu'à 3 GPa, peuvent être exprimées par la relation (1. 3), où CTE représente le coefficient de dilatation thermique, ΔT la variation de température, E le module d'Young et ν le coefficient de Poisson.

$$\sigma_{\text{thermoméca}} = \frac{(\text{CTE}_{\text{céramique}} - \text{CTE}_{\text{métal}}) \times \Delta T \times E_{\text{céramique}}}{1 - \nu_{\text{céramique}}} \quad (1.3)$$

La perte d'adhésion peut entraîner soit un « bombement » (*buckling* en anglais), soit un décollement progressif du dépôt ou de la TGO se propageant jusqu'aux bords (*edge delamination* en anglais). Ceci peut entraîner un écaillage total, ou partiel de la protection thermique, notamment dans le cas où des fissures se propageraient de façon verticale à l'interface [102,103]. Ces deux modes de rupture sont illustrés en Figure 1. 18.

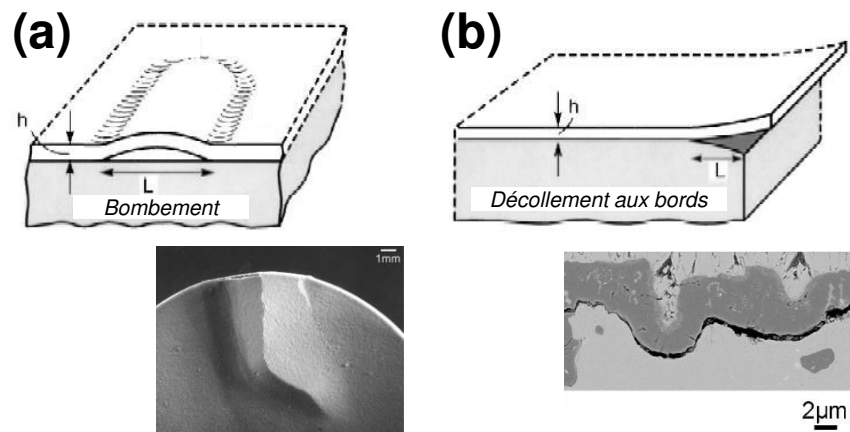


Figure 1. 18 : Schéma des modes de rupture par « bombement » (a) ou perte d'adhérence menant à un décollement des bords (b) – adapté de [102,103]

1.1.3.3.2 Avantages des nouveaux procédés

Afin d'assurer une durée de vie optimale aux systèmes barrières thermiques de demain, la couche céramique réfractaire mise en forme doit présenter d'excellentes propriétés thermomécaniques. Dans un premier temps, son coefficient de dilatation thermique doit être le plus grand possible afin de diminuer les contraintes thermomécaniques induites par les éléments métalliques. En parallèle, le procédé de mise en forme doit permettre, à l'instar des dépôts colonnaires EB-PVD ou fissurés verticalement par APS, d'apporter une propriété d'accommodation des contraintes via une microstructure adaptée. Les procédés les plus prometteurs pour remplir ces objectifs sont : les dépôts plasma réalisés à très basse pression, aussi nommés PS-PVD (*Plasma Spray-Physical Vapor Deposition*), les procédés de projection plasma en voie liquide (SPS et SPPS) et les dépôts sol-gel.

Les dépôts plasma, de type PS-PVD, sont réalisés avec une torche plasma de forte puissance dans une enceinte maintenue sous un vide de 50 - 200 Pa [104,105]. Cette technique permet en outre de développer des microstructures variées, allant du dépôt lamellaire classique, jusqu'à des dépôts colonnaires semblables à ceux obtenus par EB-PVD (Figure 1. 19) [106-108].

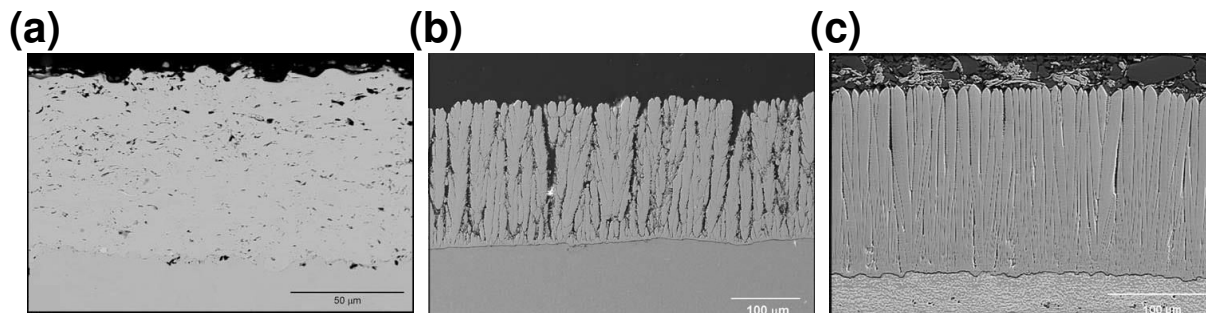


Figure 1. 19 : Microstructures lamellaire (a), colonnaire (b) obtenues par PS-PVD et microstructure colonnaire obtenue par EB-PVD (c) – adapté de [108]

Ce type de dépôt est, de plus, réalisable sur des pièces opérationnelles avec une bonne conservation de la microstructure sur la totalité du profil revêtu (Figure 1. 20) [104]. L'obstruction des trous d'évent n'est pas abordée, néanmoins à la vue de la similarité avec les dépôts EB-PVD, il peut être considéré qu'ils demeurent intacts. La durée de vie de dépôts YSZ colonnaire PS-PVD apparaît supérieure aux dépôts YSZ APS standards ainsi qu'aux dépôts YSZ EB-PVD sur sous-couches type MCrAlY [105,108]. Le coût lié à la réalisation de dépôts colonnaire PS-PVD est estimé inférieur à celui de dépôts EB-PVD, du fait des rendements plus élevés en PS-PVD [105]. Néanmoins, la nécessité d'utiliser une enceinte sous vide et une torche de forte puissance en fait un procédé moins compétitif que d'autres permettant une augmentation de la durée de vie. La conductivité thermique, mesurée inférieure à $1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à 1000°C , et la possibilité de revêtir des pièces complexes pourraient faire de la PS-PVD un bon compromis à l'EB-PVD pour les turbines actuelles [104,105,108,109]. Il reste cependant à évaluer l'impact, sur la durée de vie, des contraintes inhérentes au procédé. On notera par exemple la température des pièces, relativement élevée pendant la projection qu'il peut être difficile de maîtriser.

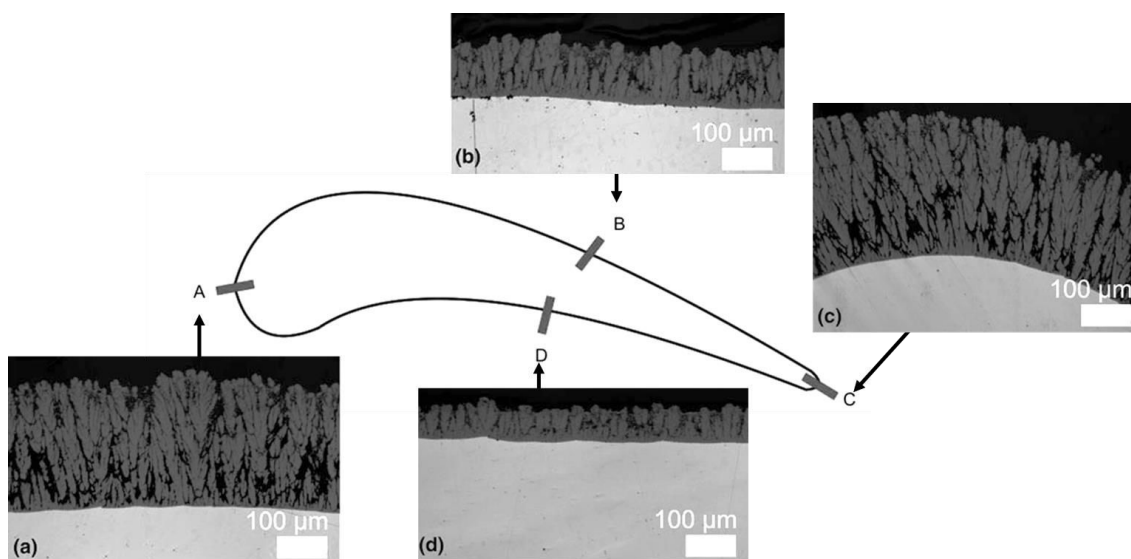


Figure 1. 20 : Dépôt sur pale de distributeur de turbine par PS-PVD - adapté de [105]

Le procédé sol-gel permet également la réalisation de structures aptes à améliorer la durée de vie des couches céramiques YSZ. Des dépôts sol-gel, présentés dans la partie précédente, sont dans ce cas renforcés par une poudre YSZ déposée par trempage-retrait ou pulvérisation puis recuite à 1100°C. Ceci permet d'obstruer les fissures initiées lors de la phase de recuit du premier dépôt sol-gel [110]. Une résistance au cyclage thermique accrue est observée permettant d'atteindre des durées de vie au moins équivalentes aux barrières thermiques EB-PVD [110]. Un exemple de microstructure résistante vis-à-vis du cyclage thermique est donné en Figure 1. 21. En revanche, la tenue mécanique notamment à l'érosion reste à évaluer. Cette dernière pourrait être extrêmement limitante à la vue de la morphologie du dépôt.

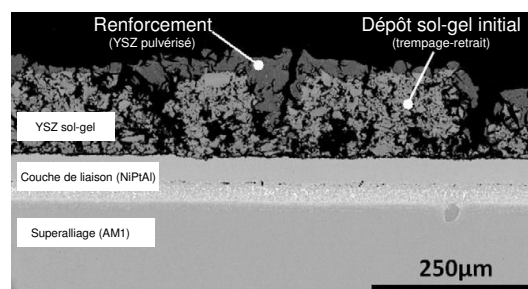


Figure 1. 21 : Microstructure YSZ sol-gel renforcée pour le cyclage thermique – adapté de [110]

Les structures verticalement fissurées obtenues par projection plasma de solutions ont également montré d'excellentes propriétés en termes de durée de vie. Une étude menée par Jordan *et al.* a notamment mis en évidence que celles-ci présentaient une résistance au cyclage thermique supérieure aux dépôts APS et EB-PVD (voir Figure 1. 22) [111,112]. Ces propriétés accrues sont attribuées au nombre plus important de fissures observées par SPPS que par APS. Ceci permet d'atteindre un degré d'accommodation des contraintes thermomécaniques équivalent, voire supérieur à celui des structures colonnaires EB-PVD [111-113].

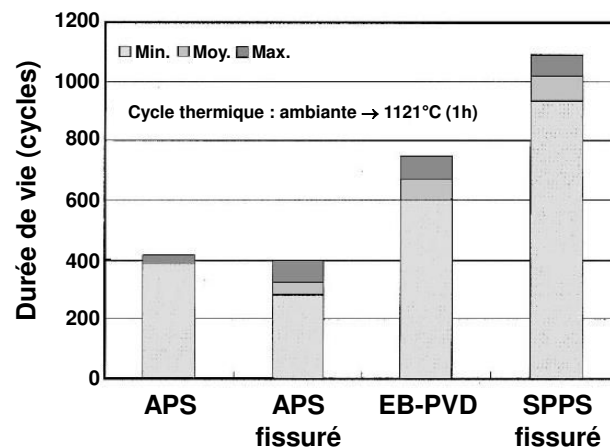


Figure 1. 22 : Résistance au cyclage thermique de dépôts APS (fissurés ou non), EB-PVD et SPPS fissurés – traduit de [111]

Il est également possible d'obtenir par projection plasma de suspensions et/ou de solutions des structures colonnaires poreuses, se rapprochant des structures EB-PVD. Des propriétés de relaxation thermique accrues ont alors été démontrées par Curry *et al.* pour des dépôts colonnaires YSZ par SPS par rapport aux structures verticalement fissurées par APS (Figure 1. 23 (a)) [62]. Les dépôts sont réalisés sur des substrats HastelloyX revêtus d'une sous-couche MCrAlY. La structure, compacte ou non, du dépôt colonnaire SPS, ainsi que l'état de surface de la sous-couche ont été identifiés comme prépondérants pour l'optimisation de la durée de vie (Figure 1. 23 (b)) [114]. Au vu de ces résultats, il peut sembler envisageable que l'utilisation de sous-couches de type β -(Ni,Pt)Al ou γ -Ni- γ' Ni₃Al, utilisées pour l'EB-PVD, permettrait encore d'augmenter les durées de vie de ces structures. Ceci n'a cependant pas encore été évalué.

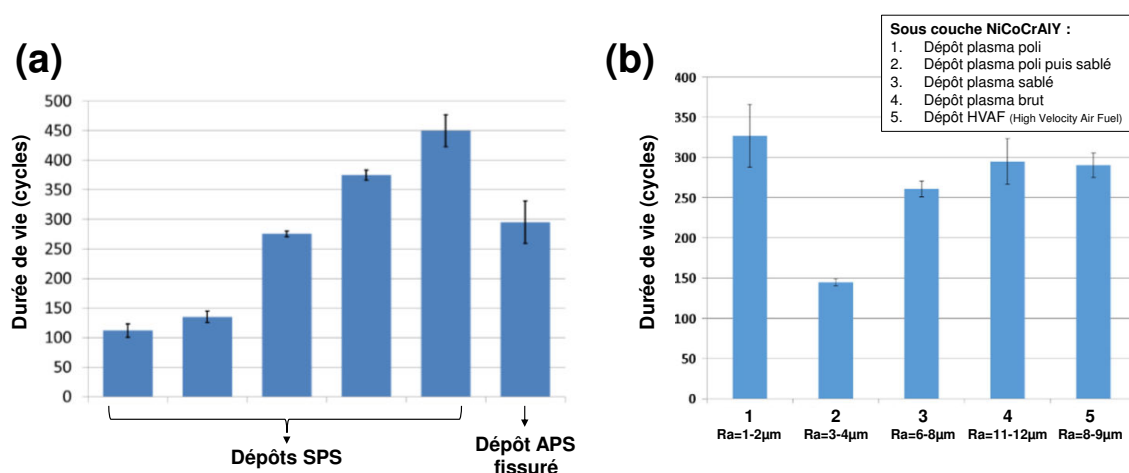


Figure 1. 23 : Durée de vie de dépôts colonnaires SPS comparé à un dépôt APS fissuré – traduit de [62] (a) et effet de la préparation de surface et du Ra sur les performances des dépôts SPS – adapté de [114] (b)

1.1.3.3.3 Limite des nouveaux matériaux et intérêt des systèmes architecturés

Les nouveaux matériaux, présentant une faible conductivité thermique ou une résistance chimique vis-à-vis des agressions CMAS, ont également fait l'objet d'études de durée de vie. Il apparaît que pour nombre d'entre eux, les valeurs de coefficient de dilatation thermique (souvent plus faibles que celle de YSZ), ou les propriétés mécaniques, ne sont pas adaptées pour une bonne résistance en cyclage thermique [10,35,36,37,43]. C'est le cas des matériaux pyrochlores RE₂Zr₂O₇ qui présentent des valeurs de CTE ($9-10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) et de ténacité ($\sim 1 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$) inférieures à YSZ (respectivement $11,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ et $1-2 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$) [115]. En plus de ces limitations thermomécaniques, ces matériaux présentent une incompatibilité chimique avec la TGO. En effet, Il a été démontré que, durant le cycle thermique, LnZr₂O₇ (Ln = La, Gd) pouvait réagir avec Al₂O₃ et former une pérovskite (LnAlO₃) et ZrO₂ [116]. La zircone, n'étant plus stabilisée, sera soumise aux changements de phase en cyclage. De plus, la réaction de transformation du matériau pyrochlore en

pérovskite peut s'accompagner d'une variation de volume de 9 % [116]. L'idée de réaliser des structures architecturées comprenant une sous-couche en YSZ est alors apparue comme séduisante.

De nombreuses études, présentant la réalisation de bicouches comprenant une première couche en YSZ surmontée d'un matériau pyrochlore, ont tenté de déterminer l'impact de l'architecture sur la durée de vie. Dans ce cas, des durées de vie accrues, quels que soient le procédé (EB-PVD, APS) ou le matériau employé ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$), sont obtenues (voir Figure 1. 24). Les contraintes thermomécaniques subies par la couche pyrochlore sont diminuées par la présence de YSZ [39,117-119].

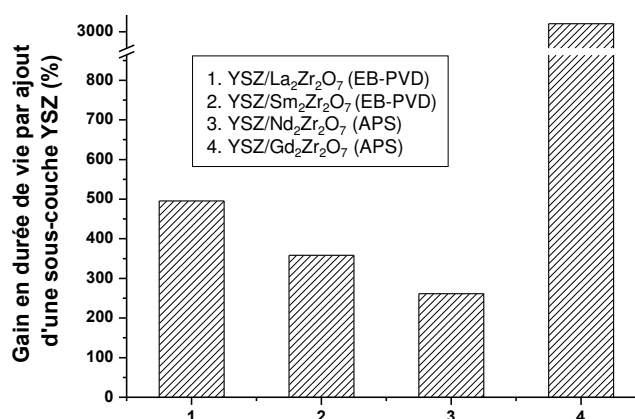


Figure 1. 24 : Apport des systèmes architecturés pyrochlore/YSZ par rapport à une couche pyrochlore seule en termes de durée de vie – données issues de [39,117,118,119]

Certains auteurs reportent même des performances équivalentes voire accrues par rapport à une couche YSZ seule obtenue par SPPS ou SPS [120,121]. Ceci a notamment été observé pour des bicouches YSZ/ $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ réalisées par ces procédés [121,122]. Les auteurs font alors l'hypothèse que la couche pyrochlore est moins perméable à l'oxygène que YSZ, ce qui peut induire une oxydation moins sévère de la couche de liaison et donc une rupture retardée.

Peu d'études traitent de bicouches réalisés avec d'autres types de matériaux de faible conductivité thermique ou présentant une action anti-CMAS. On peut néanmoins relever la réalisation de bicouches par APS de YSZ/ SrZrO_3 -dopé- Yb_2O_3 permettant d'atteindre des durées de vie importantes, comparables à celle d'un dépôt YSZ classique [123]. D'autres matériaux tels que $\text{LaLiAl}_{11}\text{O}_{19}$ ou $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ ont également été testés sous forme de bicouches avec YSZ et présentent des durées de vies correctes, néanmoins les études ne mettent pas toujours en évidence l'effet bénéfique de l'architecture et ne sont pas forcément corrélées à des standards connus [123-125]. En outre, les conditions de test de durée de vie, très variables selon les études, rendent complexes la comparaison des différents empilements pour ce critère.

1.1.4 Bilan & sélection des matériaux et du procédé

Il apparaît assez clairement que l'amélioration des barrières thermiques en termes d'isolation, de résistance chimique aux CMAS ou de durée de vie, ne se fera pas via l'utilisation d'un matériau ou d'un procédé unique. Il semble néanmoins qu'une combinaison des deux pourrait satisfaire nombre de ces exigences.

À la vue des matériaux à l'étude, dont les propriétés principales sont résumées dans le Tableau 1. 1, il semblerait que la réalisation d'un dépôt bicouche incluant YSZ et un matériau pyrochlore soit une solution d'intérêt. Le choix du matériau pyrochlore doit être fait en fonction du procédé de dépôt. Certains matériaux pyrochlores, à l'instar de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, ont une propension à laisser s'évaporer l'oxyde de terre rare qui le compose (ici La_2O_3), lors de la réalisation du dépôt [115]. Ceci induit des zones sous-stœchiométriques au sein de la couche céramique pouvant amener à la formation de phases ZrO_2 non stabilisées.

Tableau 1. 1 : Propriétés principales des nouvelles compositions barrières thermiques - traduit de [36] et complété des références [10,35-40,45,49,84,92,93,122]

Type	Matériaux	T _{fusion} (°C)	CTE _{30-1000°C} (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	λ _{1000°C} (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	E [◊] (GPa)	Ténacité (MPa.m ^{1/2})	Anti-CMAS [‡]
Référence	YSZ	2680	11,5	2,12	210-250	2	Non
Composite	YSZ-Al ₂ O ₃ -TiO ₂	/	11	1 [#]	/	/	Oui
Pyrochlores	La ₂ Zr ₂ O ₇	2300	9,1	1,56	175	1,1	Oui
	Gd ₂ Zr ₂ O ₇	/	10,4	1,6*	118-205	1,02	Oui
	Nd ₂ Zr ₂ O ₇	2300	9,6	1,6*	162-219	/	/
	Sm ₂ Zr ₂ O ₇	2200	10,8	1,5	231	/	/
Magnéto-plumbites	LaMgAl ₁₁ O ₁₉	/	9,5	1,7	130	/	/
	GdMgAl ₁₁ O ₁₉	/	9,6	2,6	/	/	/
	LaLiAl ₁₁ O _{18,5}	/	10	3,8	/	/	Oui
Pérovskites	BaZrO ₃	2690	7,9	3,42	181-240	/	/
	SrZrO ₃	2800	10,9	2,3	170	1,5	/
	CaZrO ₃	2550	8,4-8,9	2	/	/	/
	LaAlO ₃	2110	11,8	1,8-2,6	/	/	/
	Ba(Mg _{1/3} Ta _{2/3})O ₃	3100	10,9	2,71	186	~0,7	/
	La(Al _{1/4} Mg _{1/2} Ta _{1/4})O ₃	/	9,7	1,82	174	~0,6	/
Silicates	Y ₂ Si ₂ O ₇	/	3,9	2	155/	/	Oui
	Y ₂ SiO ₅	1980	5-6	1,5	/	/	Oui
	Yb ₂ Si ₂ O ₇	/	4,7	/	172-205	/	Oui

*Formation de phases anorthite ou apatite

*Conductivité thermique mesurée à 700°C

#Dépôt SPPS présentant 17% de porosité

◊Mesuré sur matériau fritté et dense

La revue bibliographique qui précède a permis d'identifier la projection plasma de suspensions et/ou de solutions comme pertinente afin d'améliorer les propriétés des barrières thermiques. En effet, ce procédé permet de réaliser des dépôts céramiques nanostructurés de microstructures variées (colonnaires, fissurées, homogènes), offrant à la fois une faible conductivité thermique et une durée de vie élevée. Il serait alors intéressant de mettre en forme des barrières thermiques comprenant une couche YSZ colonnaire de faible conductivité thermique et de forte durée de vie, recouverte d'une couche pyrochlore homogène agissant tel un joint anti-CMAS. Ce procédé permet de surcroît de prévenir, dans une certaine mesure, la décomposition des oxydes de terre rare durant la phase de dépôt de pyrochlores [126]. La moins grande faculté de $Gd_2Zr_2O_7$ à la décomposition de Gd_2O_3 nous a donc confortés dans le choix de ce matériau comme couche anti-CMAS [127]. Deux types de sous-couches de liaison seront employés, β -(Ni,Pt)Al et γ -Ni- γ' -Ni₃Al, pour leur bonne performance en cyclage thermique.

1.2 La projection plasma de suspensions & solutions

Dans cette partie sont décrits les procédés de projection plasma en phase liquide permettant le traitement de particules inférieures à 5 μm au sein d'un jet plasma. Le principe général de la technique, comprenant cinq étapes essentielles décrites en Figure 1. 25, sera présenté en détail. Les différences entre la projection de suspensions ou de solutions de précurseurs seront également discutées.

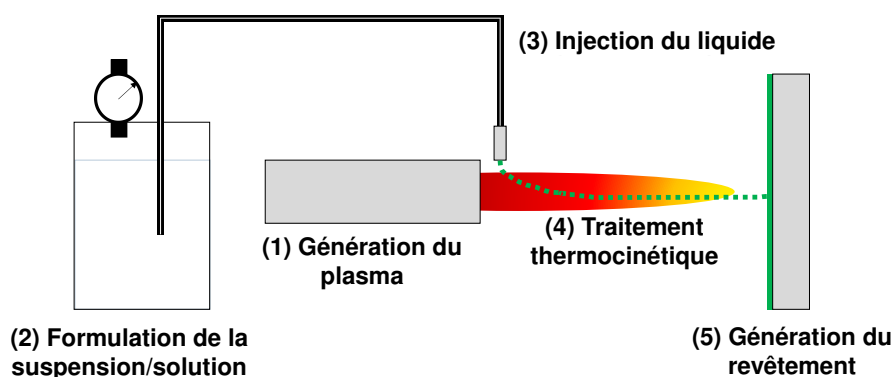


Figure 1. 25 : Principe de fonctionnement de la projection de liquide – étapes essentielles

Tout ceci nous permettra de faire un choix concernant le procédé le plus adapté à la réalisation de l'architecture bicouche à gradient de microstructure colonnaire et homogène. L'origine de la structure colonnaire sera notamment étudiée afin d'identifier les paramètres clés liés à sa mise en œuvre.

1.2.1 Génération du plasma

La projection plasma de suspensions ou de solutions est à l'heure actuelle principalement mise en œuvre via des torches dites à décharge électrique. Prenons le cas d'une torche classique de type F4 de Oerlikon Metco. La différence de potentiel entre l'anode (tuyère en cuivre) et la cathode (pointe de tungstène thermo-émissive) concentrique permet l'ionisation d'un mélange de gaz plasmagènes [128]. Les gaz les plus fréquemment utilisés sont l'argon, l'hélium et le dihydrogène. Le plasma alors émis en sortie de tuyère présente une température très élevée (de l'ordre de 10 000 K), une densité faible (30 fois moins grande que celle des gaz injectés) et des vitesses d'écoulement importantes (ordre de grandeur : 2 000 m/s) [129,130].

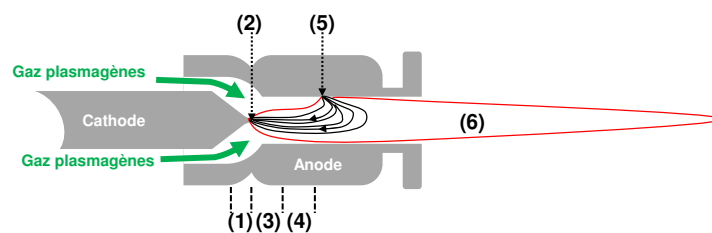


Figure 1. 26 : Développement de l'arc électrique et génération du plasma

Le développement du plasma entre l'anode et la cathode est illustré par la Figure 1. 26 où 6 zones distinctes apparaissent [128,131,132] :

- zone 1 : le mélange plasmagène est injecté au sein de la torche ;
- zone 2 : émission des électrons à partir de la pointe de cathode ;
- zone 3 : développement de la colonne d'arc. Une portion de gaz est ionisée puis est pompée par les forces magnéto-hydrodynamiques donnant naissance à l'écoulement plasma ;
- zone 4 : les turbulences permettent de mélanger les gaz froids à la colonne d'arc ;
- zone 5 : les électrons émis par la cathode sont collectés en un point fluctuant sans cesse ;
- zone 6 : jet plasma en sortie de tuyère.

Le plasma ainsi généré peut alors être caractérisé par son enthalpie massique (H_g en $J.kg^{-1}$), présentée en équation (1. 4). Celle-ci représente le ratio entre la puissance utile (P_{utile} en W) générée par la torche plasma et le débit de gaz plasmagène employé (D_g en $kg.s^{-1}$). La vitesse du plasma (v_g en $m.s^{-1}$) est également une caractéristique essentielle de l'écoulement. Elle peut être calculée par l'équation (1. 5), où interviennent le débit massique de gaz plasmagène (D_g), la masse volumique du mélange (ρ_g en $kg.m^{-3}$) et la section de la tuyère de l'anode (S_{anode} en m^2).

$$H_g = \frac{P_{\text{utile}}}{D_g} \quad (1.4)$$

$$V_g = \frac{D_g}{\rho_g S_{\text{anode}}} \quad (1.5)$$

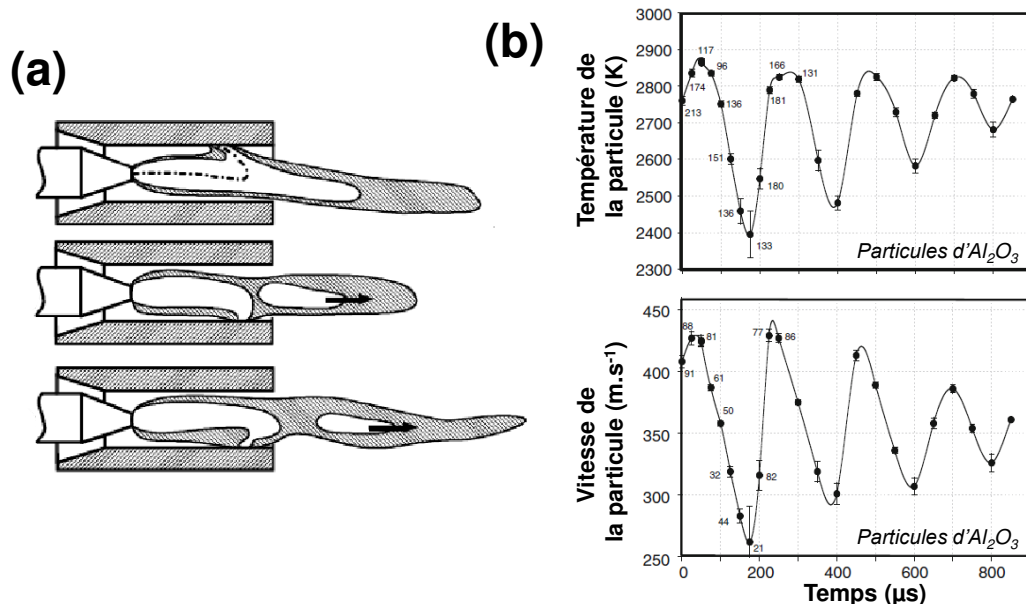


Figure 1. 27 : Jet plasma en mode claquage réamorçage [131] (a) et effet sur le traitement de particules d' Al_2O_3 en APS – adapté de [133] (b)

Dans le cas d'une torche classique, l'arc électrique fluctue sans cesse induisant des perturbations de l'écoulement [131]. Ceci peut induire une différence de traitement thermocinétique pour les particules injectées et induire la croissance de défauts au sein des dépôts (Figure 1. 27) [133,134]. Depuis quelques années, le développement de torches plasma à arc cascade permet de supprimer ces fluctuations. Le principe repose sur l'élongation de l'arc électrique [135]. Dans ce cas, une série d'anneaux isolants est placée entre la cathode et l'anode (Figure 1. 28). On peut citer par exemple les torches TriPlexTM et SinPlexTM d'Oerlikon-Metco ou l'Axial IIITM de Mettech.

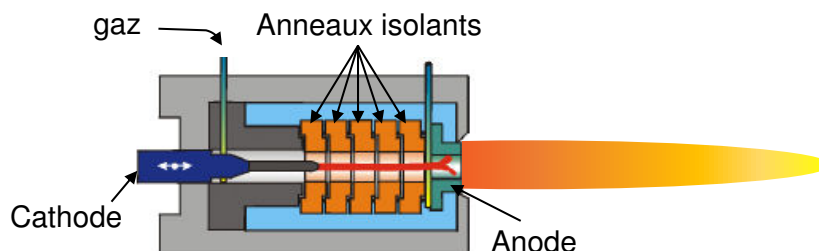


Figure 1. 28 : Schéma de principe d'une torche plasma à arc cascade – adapté de [135]

1.2.2 Formulation de la phase liquide à injecter

La formulation de la phase liquide à injecter au sein du jet plasma est, dans le cas de précurseurs, relativement simple. En effet, il suffit de faire passer en solution des éléments métalliques que l'on souhaite faire précipiter en une couche oxyde [136]. Les solutions peuvent être composées de :

- Mélanges de nitrates ou de chlorures dans l'eau ou l'éthanol ;
- Mélanges de nitrates et d'organométalliques formant un sol hybride dans l'isopropanol ;
- Mélanges de citrates et de nitrates formant un polymère complexe.

La formulation de suspensions nécessite quant à elle des précautions supplémentaires. En effet, les particules de faibles dimensions peuvent être sujettes à agglomération [136,137]. Deux particules, suffisamment proches, peuvent subir des forces électrostatiques répulsives (interaction des doubles-couches électroniques des particules), et des forces attractives de Van der Waals (interaction dipolaire). Dans le cas où deux particules s'approchent suffisamment, elles peuvent établir une association permanente induisant des agglomérats. Afin d'être projetées, les suspensions doivent être stables durant le temps de projection afin d'assurer une reproductibilité satisfaisante [138]. En effet, dans le cas où les particules s'agglomèrent, leur taille et leur masse vont induire une sédimentation des particules. Le taux de charge n'est donc plus uniforme au sein de la suspension et la quantité de matière injectée devient imprévisible.

Afin de rendre une suspension stable, il est possible d'inclure des dispersants stériques ou électrostatiques permettant de prévenir de l'agglomération [136,137]. Dans le cas des dispersants stériques, des polymères sont employés. Ceux-ci sont adsorbés en surface de la particule d'oxyde. L'encombrement stérique engendré diminue ainsi la propension à s'agglomérer. Dans le cas de dispersants électrostatiques, la charge des particules est modifiée en surface par la modification du pH de la suspension. Dans les deux cas, les forces de répulsion deviennent supérieures à celles d'attraction, empêchant ainsi le rapprochement de deux particules. Le type de solvant employé est également à considérer. Celui-ci peut notamment influencer sur la stabilité de la suspension.

L'utilisation de sols colloïdaux permet l'injection de particules nanométriques solides (1-100 nm) extrêmement stables en solution [139]. Cette technique, développée par le CEA, permet d'obtenir des dépôts d'une grande pureté présentant une très faible agglomération des particules sans ajout de dispersants [140].

1.2.3 Injection de la phase liquide

Les suspensions ou solutions sont maintenues sous pression dans un réservoir. Elles sont ensuite le plus souvent injectées de manière mécanique, en appliquant une pression sur le liquide pour le véhiculer vers une buse calibrée (100 – 300 μm) afin de former un jet de liquide, ou bien par atomisation (Figure 1. 29) [136]. Dans le second cas, le jet de liquide est fragmenté en fines gouttelettes à la sortie de l'injecteur par un gaz (souvent de l'argon) [141].

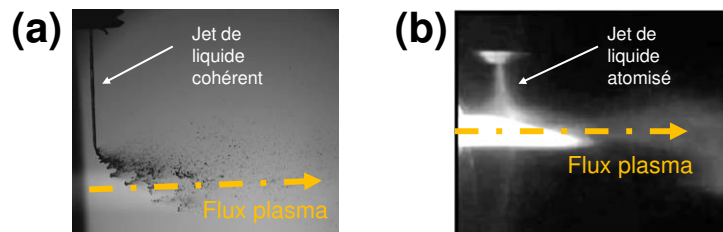


Figure 1. 29 : Comparaison entre les modes d'injection mécanique (a) et par atomisation (b) – adapté de [131,142]

De manière courante, l'injection se fait de manière radiale au jet plasma. Ceci permet d'adapter le système d'injection de suspension sur une grande variété de torches à plasma. L'inconvénient majeur de cette technique réside dans la difficulté à injecter avec efficacité le liquide au cœur du plasma, là où le traitement thermocinétique sera le plus efficace. L'injection axiale, au cœur du plasma, permet quant à elle de s'assurer que le liquide sera traité dans les parties les plus chaudes et rapides du jet plasma [112,143]. Néanmoins celle-ci nécessite l'emploi de torches adaptées à ce mode d'injection. Ceci ne peut donc se faire pour la projection plasma de liquide qu'avec des torches spécifiques telle l'Axial III™ de Mettech [68]. Ce type d'injection se retrouve également dans un procédé relativement nouveau, le S-HVOF [144].

Quelle que soit la voie d'injection choisie, pour qu'un liquide pénètre le jet plasma, sa quantité de mouvement doit être supérieure à celle du jet. Le liquide est ensuite fragmenté en fines gouttelettes avant d'être vaporisé. Des calculs montrent que le temps de fragmentation d'une goutte d'éthanol de 30 μm est de 0,3 μs alors que la vaporisation nécessite 500 μs [57]. Le jet de liquide subit une déformation liée à son interaction avec l'écoulement plasma avant d'être vaporisé.

La fragmentation de gouttes a été étudiée par Pilch *et al.* lors de l'interaction avec un gaz froid [145]. La goutte subit une dualité entre les forces aérodynamiques qui tendent à la déformer, et sa tension de surface et sa viscosité qui lui font garder sa morphologie. Les modes de déformation des gouttes, présentés en Figure 1. 30, peuvent être décrits par le

nombre adimensionnel de Weber (We) qui illustre cette dualité [136]. Ce dernier, présenté en équation (1. 6) est défini par la masse volumique du plasma (ρ_g en kg.m^{-3}), la vitesse relative entre le plasma (v_g en m.s^{-1}) et le liquide (v_l en m.s^{-1}), le diamètre de la goutte (d_l en m) et la tension superficielle du liquide (σ_l en N.m^{-1}). Ce comportement à la fragmentation est également observé entre un liquide et un jet plasma [146]. Des calculs montrent que le processus de fragmentation peut amener à des tailles de gouttes de l'ordre de 1 à 10 μm de diamètre en fonction de la viscosité et de la tension de surface du solvant employé, ainsi que de la vitesse du plasma considérés [147]. Une fois, le solvant vaporisé le traitement thermocinétique des particules solides peut avoir lieu.

$$We = \frac{\rho_g (v_g - v_l)^2 d_l}{\sigma_l} \quad (1. 6)$$

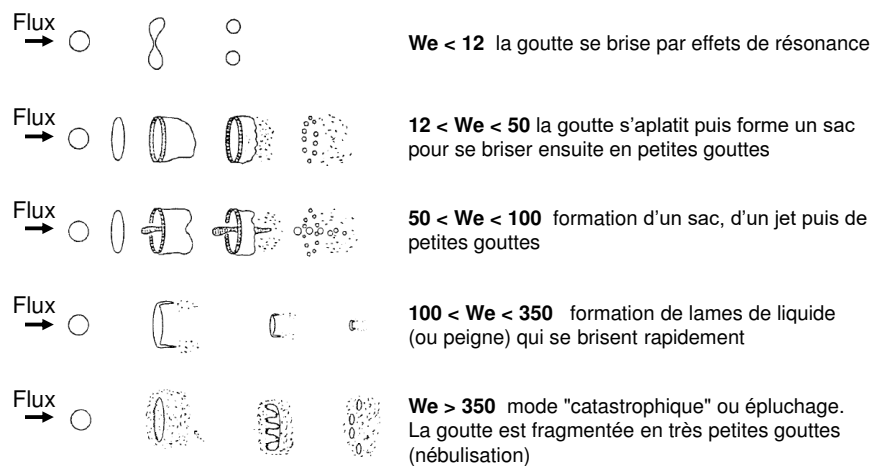


Figure 1. 30 : Modes de fragmentation des gouttes associés au nombre de Weber entre une goutte de liquide et un écoulement plasma – adapté de [145]

1.2.4 Traitement thermocinétique

1.2.4.1 Cas général

Une fois les gouttes fragmentées et le solvant vaporisé, les particules sont traitées thermocinétiquement par le plasma. Le traitement thermocinétique, ainsi que les phénomènes mis en jeu, vont être différents dans le cas de la projection de suspensions ou de solutions. Néanmoins dans les deux cas, la capacité donnée au plasma à transférer sa vitesse et son énergie sera cruciale. Les particules fondues et accélérées formeront *in fine* le revêtement final lors de leur étalement sur un substrat

L'utilisation de nombres adimensionnels a souvent été employée dans le cas de la projection plasma APS permettant une description phénoménologique des processus mis en

jeu. Le transfert de quantité de mouvement, entre la particule et le plasma, peut être décrit par le calcul du coefficient de traînée (C_D), lui-même relié au nombre adimensionnel de Reynolds (Re). Dans le cas du transfert thermique, le coefficient d'échange de chaleur (h en $W.m^{-2}K^{-1}$) peut être employé et est relié au nombre adimensionnel de Nusselt (Nu).

Il est à noter que dans le cas de la projection plasma de suspensions et solutions, les particules sont maintenues au sein de gouttes fragmentées sous l'effet du jet plasma. Le transfert de chaleur ainsi que de quantité de mouvement peut être à considérer pour le système liquide – particule. Par souci de clarté, les équations seront données pour un échange simple avec les particules.

1.2.4.1.1 Transfert de chaleur

Le transfert de chaleur entre la couche limite qui entoure la particule et le plasma se fait majoritairement par conduction et convection tandis que le rayonnement reste minoritaire [148]. On peut donc décrire le flux (φ en W) transmis par l'équation (1. 7), pour une particule de diamètre d_p présentant une température de surface T_p et un plasma présentant une température T_g .

$$\varphi = h (\pi d_p^2)(T_g - T_p) \quad (1. 7)$$

Le coefficient de transfert de chaleur, h , peut alors être relié au nombre de Nusselt par l'équation (1. 8). Celui-ci peut être déterminé par la corrélation de Ranz-Marshall en équation (1. 9) en faisant intervenir le nombre de Prandtl (Pr) et celui de Reynolds (Re) [149]. Ces derniers sont donnés en équations (1. 10) et (1. 11). Cette corrélation est valable pour des valeurs de $Re < 200$ et des valeurs de Prandtl dans l'intervalle $0,5 < Pr < 1,0$, ce qui est le cas pour de petites particules [131]. Les différentes équations introduisent la conductivité thermique (λ en $W.m^{-1}K^{-1}$), la masse volumique (ρ en $kg.m^{-3}$), la viscosité (η en $Pa.s$), la chaleur spécifique (C_p en $J.Kg^{-1}K^{-1}$) et la vitesse (v en $m.s^{-1}$). Les grandeurs sont associées au plasma ou aux particules en fonction de l'indice employé « g » ou « p », respectivement.

$$h = \frac{\lambda_g Nu}{d_p} \quad (1. 8)$$

$$Nu = 2 + 0,66 Re^{1/2} Pr^{1/3} \quad (1. 9)$$

$$Re = \frac{\rho_g (v_g - v_p) d_p}{\eta_g} \quad (1. 10)$$

$$Pr = \frac{\eta_g C_{p_g}}{\lambda_g} \quad (1. 11)$$

L'utilisation de ces nombres, relativement simple, ne permet cependant pas de tenir compte de certains effets comme la présence de gradient thermique au sein du jet plasma, ou des effets non continus. Dans le premier cas, les forts gradients thermiques au sein du plasma ainsi que les variations non linéaires de conductivité thermique rendent difficile l'estimation du nombre de Nusselt. Dans le second cas, les plus petites particules comme celles utilisées en SPS et SPPS, vont subir des effets non continus. Le libre parcours moyen du plasma (l_∞) est alors du même ordre de grandeur que celui des particules. Dans ce cas, les collisions avec les atomes excités du plasma deviennent moins importantes, diminuant de ce fait l'échange de chaleur [150,151,152]. Le phénomène, souvent nommé effet de raréfaction et est lié à la valeur du nombre de Knudsen (Kn) présenté en équation (1. 12). Différents facteurs correctifs, détaillés par Fauchais *et al.*, ont été proposés pour décrire les transferts thermiques aux particules [131].

$$Kn = \frac{l_\infty}{d_p} \quad (1. 12)$$

1.2.4.1.2 Transfert de quantité de mouvement

En parallèle du traitement thermique, le jet plasma va transférer sa quantité de mouvement au travers de la force d'entraînement. Celle-ci est donnée en équation (1. 13) et fait intervenir le coefficient de traînée (C_D) [153].

$$F_D = \frac{\pi d_p^2}{4} C_D \frac{1}{2} \rho_g (v_g - v_p)^2 \quad (1. 13)$$

$$C_D = \frac{24}{Re} \quad (1. 14)$$

Le coefficient de traînée est donc souvent employé pour décrire la capacité du plasma à accélérer les particules. Il a été relié au nombre de Reynolds par le biais de relations empiriques. Dans le cas d'un écoulement laminaire ($Re < 0,2$), le coefficient de traînée peut être exprimé par l'équation (1. 14), et illustre la capacité d'entraînement et d'accélération du plasma [154]. De nombreuses relations permettent d'exprimer le coefficient de traînée pour différents nombres de Re (Tableau 1. 2).

Tableau 1. 2 : Expression de C_D en fonction de Re - adapté de [131]

Relation	Domaine de validité
$C_D = \frac{24}{Re}$	$Re < 0,2$
$C_D = \frac{24}{Re} \times (1 + 0,187 Re)$	$0,2 < Re < 2$
$C_D = \frac{24}{Re} \times (1 + 0,110 Re^{0,81})$	$2 < Re < 20$
$C_D = \frac{24}{Re} \times (1 + 0,189 Re^{0,62})$	$20 < Re < 200$
$C_D = \frac{24}{Re} + \frac{6}{1 + \sqrt{Re}} + 0,4$	$Re > 200$

Comme dans le cas du transfert de chaleur, tous les phénomènes mis en jeu au sein d'un écoulement plasma ne peuvent être pris en compte pour des relations empiriques aussi simples. Les gradients de température, comme l'effet de raréfaction, diminuent le transfert de quantité de mouvement et ont été à la base de différents facteurs correctifs proposés au fil des ans par différents auteurs. Les principaux ont été relevés par Fauchais *et al.* [131]. Cette forte atténuation de la vitesse des particules du fait de leur petite taille nécessite des distances de projection plus faibles qu'en APS [154].

L'inertie des particules sub-microniques, dans le cas de la projection plasma SPS ou SPPS, peut amener à une déviation de leur trajectoire par le jet plasma, en particulier à l'approche du substrat où le jet plasma est fortement dévié. Ce phénomène a été illustré par calcul pour différentes tailles de particules de ZrO_2 par Oberste-Berghaus *et al.* (Figure 1. 31) [155]. Il peut être décrit par le nombre adimensionnel de Stokes (St) présenté en équation (1. 15). Dans cette équation, l_{CL} (en m) correspond à la couche limite que la particule doit traverser pour atteindre le substrat. Dans le cas où $St < 1$, la particule suit l'écoulement plasma et est totalement déviée [136].

$$St = \frac{\rho_p d_p^2 v_p}{\eta_g l_{CL}} \quad (1. 15)$$

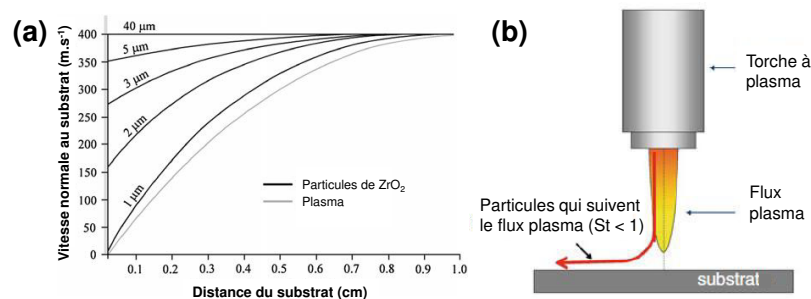


Figure 1. 31 : Evolution de la vitesse normale de particules de ZrO_2 de différentes tailles à l'approche du substrat (a) et déviation des particules pour $St < 1$ – traduits de [155] et [131] respectivement

1.2.4.1.3 Étalement des particules sur le substrat

Une fois fondues et accélérées, les particules impactent le substrat en formant des lamelles, aussi appelées « *splats* ». Ceci correspond à la première couche du dépôt et résulte de l'interaction de particules « chaudes » sur un substrat rigide « froid ». La qualité du revêtement dépend notamment de la capacité des particules à s'étaler de manière homogène.

De nombreuses études ont été menées afin de déterminer le degré d'étalement ξ (Figure 1. 32). Ce dernier définit le rapport entre le diamètre de la lamelle étalée et le diamètre de la goutte avant étalement. Des lois empiriques, une nouvelle fois liée à l'emploi de nombres adimensionnels comme celui de Reynolds, ont permis de prévoir ces facteurs d'étalement pour la projection APS [156,157,158]. Une étude récente établit la relation (1. 16) entre le facteur d'étalement maximal (ξ_{\max}) et le nombre de Reynolds, dans le cas de la projection de particules submicroniques en suspension [159]. Les lamelles résultantes dans le cas de projection SPS de poudres YSZ de 0,7 μm de diamètre présentent un diamètre de l'ordre de 1 à 3 μm et des épaisseurs de l'ordre de 200 nm [160].

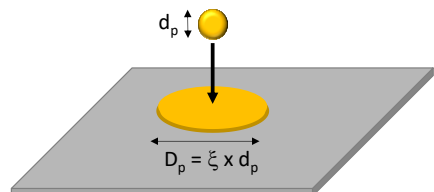
$$\xi_{\max} = 0,890 \text{ Re}^{0,2} \quad (1. 16)$$


Figure 1. 32 : Définition du degré d'étalement des particules

L'accroche mécanique des particules étalées est grandement influencée par l'état de surface du substrat. L'adhérence est notamment sensible à la rugosité arithmétique (R_a), la hauteur maximale du profil (R_z) ou la texturation (exemple nid d'abeille) [159]. Ces facteurs vont notamment influencer l'étalement de la lamelle et donc son adhérence.

1.2.4.2 Comparaison des traitements thermocinétiques SPS et SPPS

1.2.4.2.1 Cas du SPS

Dans le cas de la projection plasma de suspensions, les particules sont déjà formées au sein du jet plasma. Le traitement thermocinétique dépendra alors principalement de la poudre employée ainsi que du solvant. La Figure 1. 33 représente schématiquement le traitement thermocinétique pour deux types de suspensions contenant des poudres broyées de granulométrie micrométrique (a) ou des particules nanométriques obtenues par une voie de synthèse chimique (b).

La taille des lamelles est également fortement influencée par la nature du solvant employé. L'utilisation d'eau, de viscosité et de tension de surface plus importantes que l'éthanol par exemple, induit la formation de gouttes de suspension plus larges susceptibles de contenir un plus grand nombre de nanoparticules et donc susceptibles de former de plus grosses lamelles [147]. L'énergie nécessaire pour vaporiser le solvant influe sur la qualité du

traitement des particules. Dans le cas de suspensions aqueuses, un plus grand nombre d'agglomérats non fondus est observé comparativement à une suspension alcoolique [160]. Dans le cas de la projection de particules nanométriques, un grand nombre de petites particules sphériques (< 500 nm) sont présentes sur le substrat.

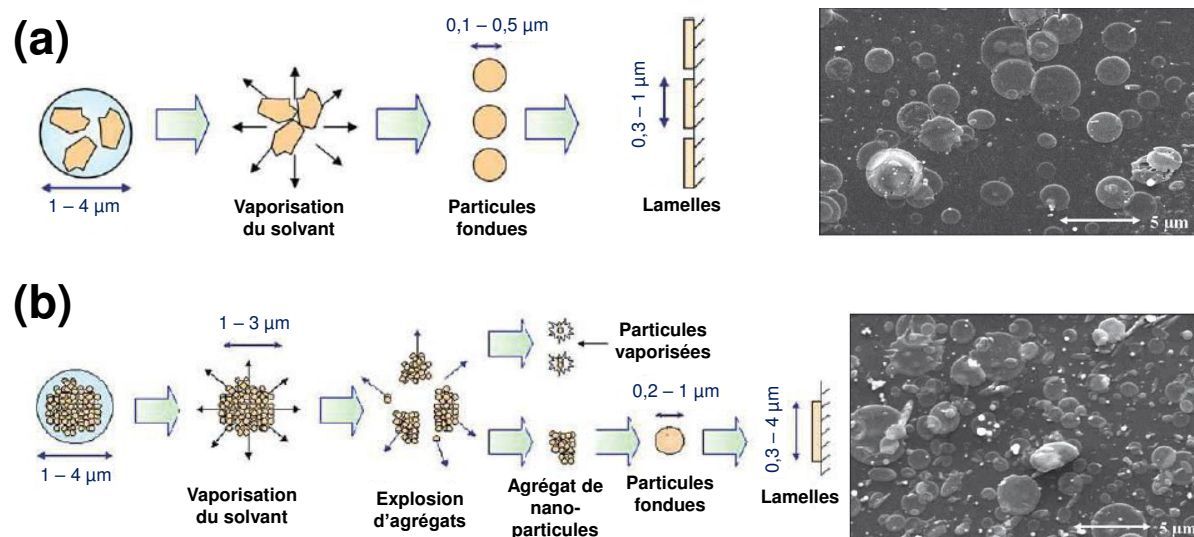


Figure 1. 33 : Traitement thermocinétique et observation MEB des lamelles résultantes dans le cas de suspensions de particules broyées de taille micrométrique (a) et de particules de taille nanométrique (b) – adapté de [161]

1.2.4.2.2 Cas du SPPS

Pour ce qui concerne la projection plasma de solutions de précurseurs, le matériau final se forme durant le traitement thermocinétique. Comme dans le cas des suspensions, la solution est en premier lieu fragmentée par le jet plasma puis chauffée. Ce chauffage induit la précipitation de la phase solide au sein des gouttes. Des réactions de gélification ou de pyrolyse interviennent alors [162]. En fonction de la zone de pénétration du liquide, différents mécanismes peuvent intervenir, menant ou non à la formation de la phase souhaitée avant d'atteindre le substrat [131,163]. La Figure 1. 34 illustre différentes morphologies de particules traitées au sein du jet plasma qui peuvent participer à la formation des couches SPPS. La zone d'injection des précurseurs apparaît alors primordiale pour le traitement final de ces derniers.

Pour des conditions équivalentes employant le même solvant, la taille des lamelles est plus importante dans le cas de dépôts SPPS que SPS [160]. Ceci est principalement dû à la viscosité et la tension de surface plus importantes dans le cas des solutions de précurseurs. Ceci induit la formation de gouttes plus grosses lors de la fragmentation du liquide par le jet plasma.

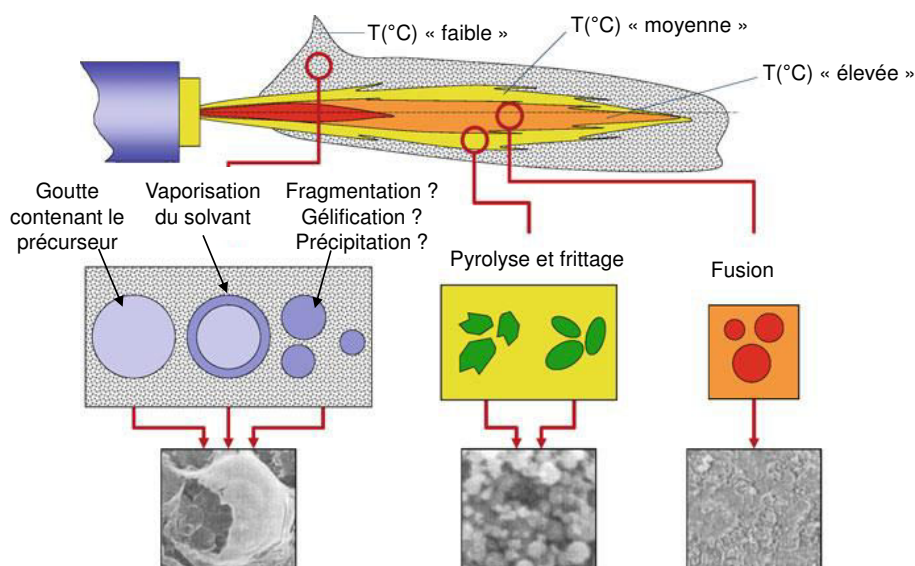


Figure 1. 34 : Représentation schématique décrivant le traitement de gouttes de solutions de précurseurs par un jet plasma – traduit de [131]

1.2.5 Microstructures générées et paramètres de modulation

La projection plasma de liquides, outre l'inclusion d'une porosité fine multi-échelle, permet la réalisation de structures originales par rapport à la projection APS. Celles-ci, identifiées dans la première partie de ce chapitre, permettent d'accroître les performances de couches YSZ pour une application barrière thermique.

Quelle que soit la microstructure finale du dépôt, elle sera composée de « briques élémentaires » (Figure 1. 35). Ces dernières sont composées de fines lamelles parfaitement étalées, présentant des tailles de l'ordre de quelques microns, de particules ou d'agglomérats infondus et de particules parfaitement sphériques. Ces dernières peuvent résulter de particules mal fondues ou fondues, mais qui se sont re-solidifiées avant étalement [164]. Un autre mécanisme met en jeu l'énergie cinétique de la particule pour expliquer ce phénomène [159]. Si la goutte présente une énergie cinétique lui permettant de s'étaler sans pour autant atteindre un diamètre suffisant pour s'affranchir de sa tension de surface, la matière revient à son état initial sphérique pour minimiser son énergie.

Une étude paramétrique a été menée par Van Every *et al.* pour déterminer les paramètres influant sur la proportion de particules infondues et sphériques dans le cas de dépôts SPS. Des particules de YSZ présentant un diamètre médian (d_{50}) de 80 nm sont étudiées (Figure 1. 35) [164]. Les particules infondues sont présentes en nombre important lorsque des conditions défavorables à leur traitement thermocinétique complet sont

appliquées. L'emploi de conditions d'injection de la suspension, induisant son traitement dans les zones froides du plasma, est également à l'origine d'infondus. L'observation des particules sphériques, est quant à elle, accrue pour de fortes distances de projection qui induisent soit une re-solidification de la particule en vol soit une perte d'énergie cinétique. Encore une fois, les conditions d'injection induisant un traitement des particules en zone froide du plasma accroît le phénomène. La proportion de ces « défauts » de traitement cinétique peut induire la formation d'inter-passes entre les différentes couches de dépôt [62,65]. Ces défauts peuvent être observés pour tous les types de microstructures qui seront décrits par la suite.

En définitive, l'optimisation de la fusion des nanoparticules nécessite un temps de séjour adapté à une fusion totale et une accélération suffisante à l'impact. Il est donc nécessaire d'adapter le temps de séjour et le traitement thermique en jouant sur la distance de projection, l'enthalpie du plasma et la zone d'injection de la suspension en premier lieu. Dans un second temps il est nécessaire de tenir compte des paramètres influant sur la morphologie globale. En effet, différentes microstructures sont obtenues par projection plasma de liquides et peuvent être classées en deux catégories. Il est possible de réaliser des microstructures homogènes pouvant présenter des fissurations verticales. Des microstructures colonnaires peuvent également être obtenues. Ces dernières, dans certains cas, présentent un réseau de colonnes se chevauchant qui sera décrit par la suite comme une structure colonnaire compacte. Ces deux catégories vont être discutées en détail en identifiant les points de modulation microstructurale et les paramètres de projection associés.

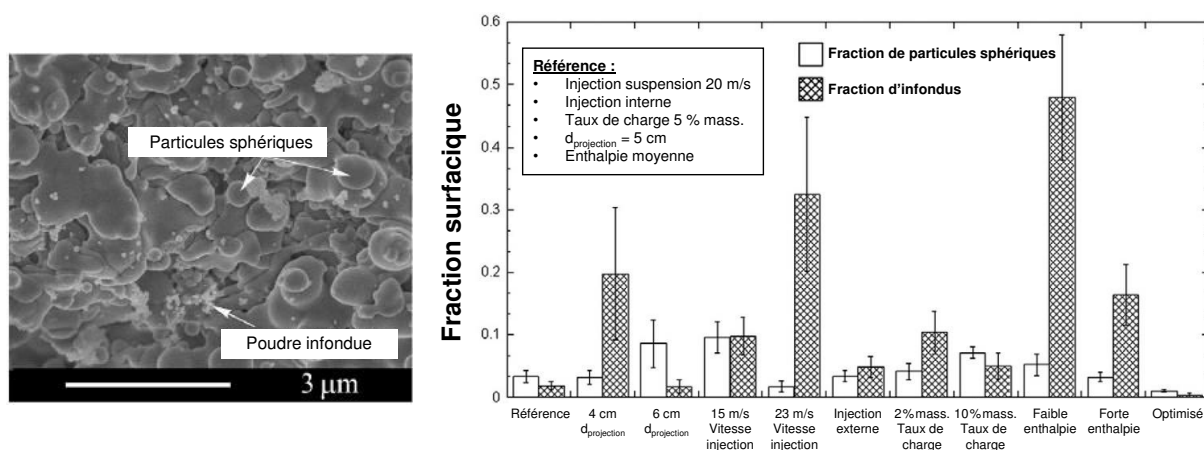


Figure 1. 35 : Éléments constituant les couches de dépôts SPS (à gauche) et effet des paramètres de projection sur la proportion de particules infondues et sphériques (à droite) – traduit de [164]

1.2.5.1.1 Microstructures homogènes

Les structures homogènes sont obtenues pour des valeurs de St supérieures à 1. Les particules participant à la construction de la couche voyagent plus ou moins dans la direction du flux plasma. Elles traversent ainsi la couche limite avec une composante de vitesse perpendiculaire au substrat. L'empilement de lamelles, de particules sphériques re-solidifiées ou non étalées et de particules non fondues, mène alors à la croissance d'une couche pouvant présenter une importante porosité. Ces microstructures peuvent être obtenues par SPS et SPPS et sont présentées en Figure 1. 36 (a) et (b), respectivement.

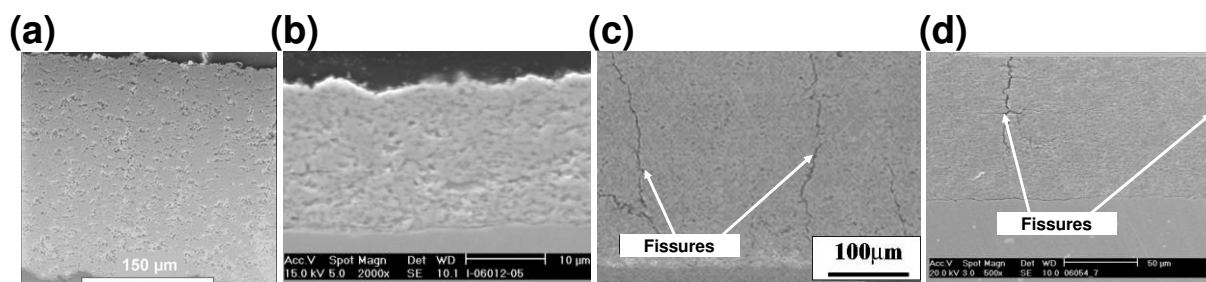


Figure 1. 36 : Observation MEB de microstructures homogènes par SPS (a) et SPPS (b) et de structures homogènes fissurées par SPS (c) et SPPS (d) – adapté de [111,131,165]

La porosité peut être modulée dans le cas des procédés SPPS et SPS par la nature de la phase liquide. Dans le cas du SPS, l'emploi d'un solvant aqueux plutôt qu'alcoolique génère des dépôts plus poreux [136,160]. La distance de projection ou la taille des particules ont également été identifiées comme paramètres influents pour augmenter la porosité des dépôts SPS [166]. Dans le cas du SPPS, la tension de surface et la température d'évaporation jouent un rôle majeur induisant une vaporisation plus ou moins complète de la phase liquide [167,168]. Une vaporisation incomplète peut ainsi conduire vers une microstructure poreuse. Dans le cas d'une vaporisation complète, la précipitation de la phase solide est rapide et assure un haut degré de fusion et d'étalement des particules. Une microstructure plus dense est alors obtenue.

Une fissuration des dépôts peut être observée pour les deux types de procédé (Figure 1. 36 (c) et (d)). Dans le cas du SPS comme du SPPS, les fissurations trouveraient leur origine dans la relaxation des contraintes (mécaniques d'origine thermique) générées lors de la projection, ou sous l'effet de la pyrolyse des précurseurs après dépôt en SPPS [165,169]. Cet effet peut être accentué en SPS par un taux de charge de la suspension élevé [165]. La densité de fissures peut atteindre 6,5 fissures/mm pour les dépôts SPS et SPPS. Ceci permet alors une tolérance vis-à-vis des contraintes thermomécaniques, comme discuté dans la première partie du chapitre [170]

1.2.5.1.2 Microstructures colonnaires

Les structures colonnaires trouvent leur origine dans la capacité que possèdent les plus fines particules à être déviées par le flux plasma. Ceci correspond, comme décrit précédemment, à des nombres de $St < 1$ [136]. Van Every *et al.* ont proposé, en 2011, d'expliquer l'obtention de colonnes par SPS par la participation à la construction du dépôt des petites particules déviées par le flux plasma à l'approche du substrat [171]. La croissance, en cône, des colonnes SPS résulte alors de la combinaison entre ces petites particules déviées impactant les bords des aspérités du substrat, et des particules plus grosses s'étalant normalement à la surface. Dans le cas où la proportion des particules déviées est importante, ces « défauts » d'empilement vont croître en développant alors des colonnes suivant le mécanisme illustré en Figure 1. 37. Si la proportion de particules déviées devient minoritaire mais participe néanmoins à la construction du dépôt, des structures colonnaires compactes sont obtenues.

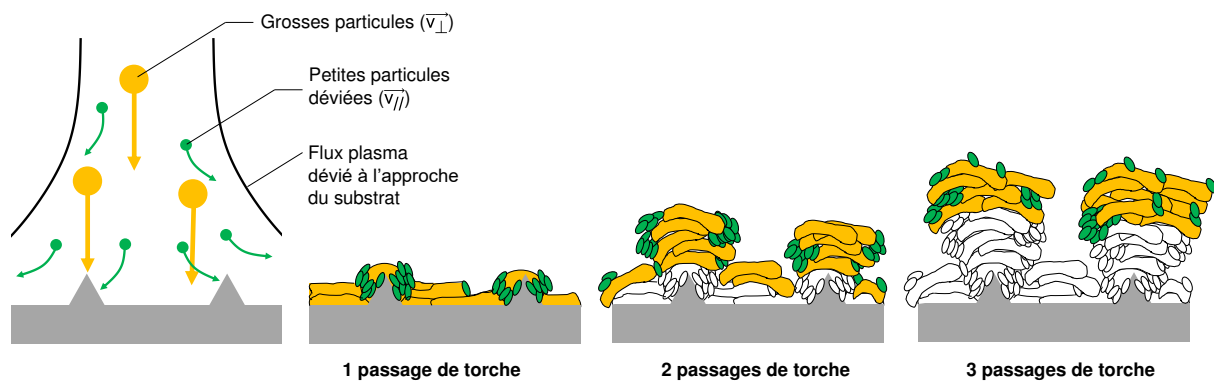


Figure 1. 37 : Principe de développement des structures colonnaires par SPS

L'obtention de structures colonnaires est liée à la taille des particules injectées, qui doit être suffisamment petite pour permettre la déviation au voisinage du substrat, ainsi qu'à la quantité de matière injectée au sein du plasma. En effet, que cela soit le taux de charge de la suspension ou la concentration de la solution, la structure colonnaire tend vers une compaction lorsque la quantité de matière traitée augmente (Figure 1. 38) [162,171,172]. Une étude menée par Curry *et al.* en 2015 montre notamment des structures de plus en plus compactes, voir fissurées, lorsque le taux de charge augmente [173]. L'auteur montre en outre que cette augmentation du taux de charge induit une viscosité plus importante de la suspension. Il est avancé que cette viscosité plus forte induit la formation de plus grosses gouttes lors de la fragmentation de la suspension par le plasma. Les particules de YSZ traitées au sein du plasma sont plus grosses et donc moins sensibles à la déviation du flux plasma à l'approche du substrat. L'étude montre également que, pour des conditions de projection identiques par ailleurs, l'emploi d'un solvant aqueux par rapport à un solvant alcoolique est défavorable à l'obtention de colonnes SPS. Encore une fois, la production de

gouttes plus grosses lors de la fragmentation de la suspension aqueuse est avancée. L'auteur s'appuie sur les travaux de Rampon *et al.* pour expliquer ces deux hypothèses [147]. La rugosité du substrat est également essentielle à l'obtention de structures colonnaires fournissant des points d'accroche aux particules déviées [114,172]. Une forte rugosité permet l'obtention de colonnes plus larges [114].

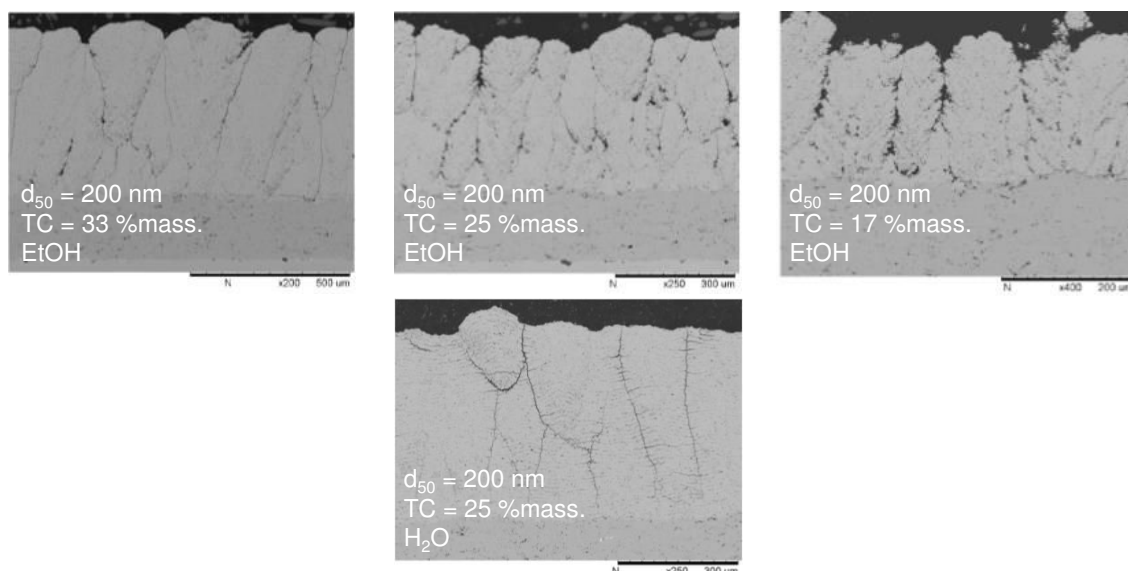


Figure 1. 38 : Effet du taux de charge et du solvant sur les colonnes SPS – adapté de [173]

1.2.6 Bilan

Cette seconde partie a permis de mettre en évidence les mécanismes de construction des dépôts SPS et SPPS, ainsi que les microstructures associées, à travers la compréhension des procédés. Le choix du procédé SPS pour cette étude est motivé par la réalisation de couches cristallisées quelles que soient les conditions de projection employées. De plus, l'objectif de ce travail de thèse consiste en premier lieu à réaliser des dépôts YSZ colonnaires. Si les deux procédés permettent l'obtention de dépôts de ce type, le SPPS impose l'utilisation de solutions de précurseurs peu concentrées pouvant résulter en des productivités faibles.

Le procédé SPS permet en outre de facilement moduler les structures colonnaires vers des structures plus compactes, voire homogènes, en changeant par exemple le taux de charge de la suspension ou la nature du solvant. Ceci doit permettre de réaliser des dépôts à gradient de microstructures. Si de nombreux paramètres ont été identifiés comme influents pour l'obtention de colonnes par SPS, aucune étude ne traite du choix des conditions plasma permettant leur réalisation. De plus, peu d'études traitent de l'influence de l'organisation des colonnes les unes par rapport aux autres en fonction des paramètres employés. Une

compréhension plus poussée pourrait permettre d'adapter la microstructure pour atteindre les propriétés d'isolation thermique ou de relaxation des contraintes recherchées. Une approche basée sur des nombres adimensionnels apparaît pertinente pour le choix des conditions plasma.

L'emploi d'une torche standard semble adapté à la réalisation de chacune des microstructures décrites. La fluctuation de l'arc électrique peut néanmoins, sous certaines conditions, générer des défauts de construction. L'utilisation d'une torche de plus forte puissance, présentant une plus grande stabilité, pourrait être envisagée pour former des structures plus homogènes.

1.3 Caractérisation des propriétés recherchées

Trois exigences principales ont été relevées dans la première partie de ce chapitre pour les futures barrières thermiques à savoir :

- Une faible conductivité thermique ;
- Une forte durée de vie ;
- Une résistance aux infiltrations CMAS.

Les différentes techniques de caractérisation fréquemment employées seront discutées pour choisir les plus adaptées à notre étude.

1.3.1 Mesure de la conductivité thermique

La détermination de la conductivité thermique est indirecte et nécessite de déterminer la valeur de la masse volumique (ρ en $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$), la capacité calorifique (C_p en $\text{J}\cdot\text{Kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) ainsi que la diffusivité thermique (α en $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$) de la couche. La conductivité thermique (λ en $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) est alors calculée via l'équation (1. 17) pour un matériau homogène. En règle générale, la masse volumique et la capacité calorifique peuvent être obtenues par la méthode d'Archimède et par calorimétrie différentielle (DSC pour *Differential Scanning Calorimetry*) respectivement. La détermination de la diffusivité thermique peut, quant à elle, se révéler plus complexe et de nombreuses techniques ont été développées pour son estimation. Elle peut, en outre, dépendre de la direction dans laquelle elle est mesurée pour les matériaux anisotropes. Dans notre cas, la caractérisation de la diffusivité thermique dans les trois directions de l'espace pourrait être intéressante pour la première couche YSZ colonnaire présentant une forte anisotropie. La technique devra en plus être compatible avec des mesures réalisées en température.

$$\lambda = \alpha \times \rho \times C_p \quad (1. 17)$$

Dans sa thèse de doctorat, Y. Souhar, a dressé une revue des techniques pouvant amener à la détermination de la diffusivité thermique. Ses principales conclusions seront rappelées ici [174]. S'appuyant sur les travaux de Forget *et al.* et de Peretti *et al.*, deux méthodes ont été identifiées : photothermiques et photoacoustiques [175,176]. Dans les deux cas, la diffusivité thermique du matériau est sollicitée au travers d'une excitation par absorption de photons. Dans le cas des méthodes photothermiques, cette absorption se traduit uniquement par une élévation de température du milieu, liée à la diffusivité de celui-ci. Dans ce cas, la résolution analytique du problème, amenant ensuite à une estimation numérique de la diffusivité, est uniquement basée sur la résolution de l'équation de la chaleur au travers du milieu considéré. L'absorption de photons dans le cas des méthodes photoacoustiques se traduit à la fois par une élévation de température mais induit également des effets mécaniques. Dans ce cas, la résolution analytique est plus complexe et implique la résolution couplée de l'équation de la chaleur et d'équations de déplacements acoustiques. Pour cette raison, seules les méthodes photothermiques seront présentées ici. Deux techniques d'intérêt seront détaillées ici, l'effet mirage et la méthode flash.

1.3.1.1 Effet mirage

L'effet mirage consiste en une excitation lumineuse de l'échantillon via un laser modulé, dit faisceau pompe. Celle-ci va induire une modification de l'amplitude et de la phase d'un autre faisceau laser, dit faisceau sonde, qui est dirigé, soit au voisinage immédiat de la surface excitée de l'échantillon, soit au travers de l'échantillon si ce dernier est transparent. L'excitation de la surface par le faisceau pompe induit alors une modification de l'indice de réfraction du milieu excité ainsi que de l'indice de réfraction de l'air environnant. La déflexion du faisceau sonde est liée à la diffusivité thermique du milieu et permet son estimation numérique par analyse du signal du faisceau sonde. Le principe de l'effet mirage est illustré en Figure 1. 39.

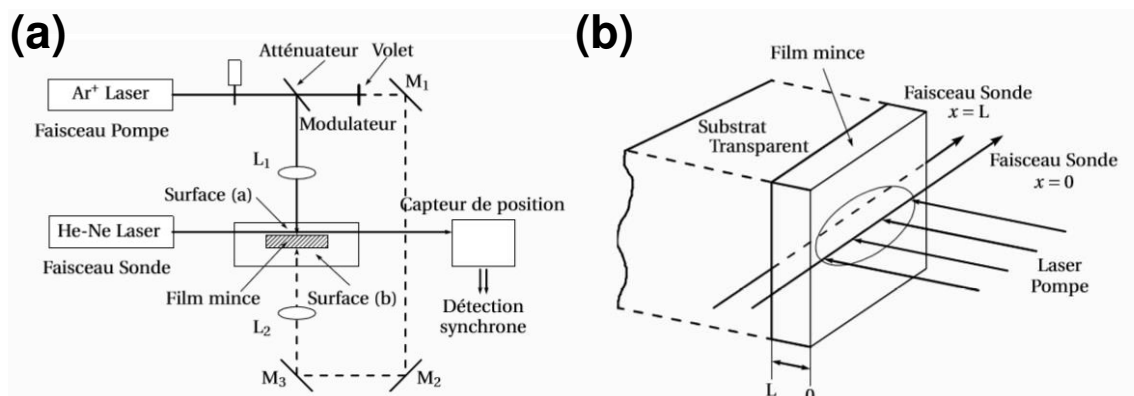


Figure 1. 39 : Principe de l'effet mirage (a) et mesure de la diffusivité transverse selon la méthode de Skumanich – images issues de [174]

En fonction de l'implémentation des bancs d'essais utilisés pour mesurer l'effet mirage, la diffusivité thermique dans l'épaisseur du milieu ou dans le plan peuvent être obtenues [177,178,179,180]. La mesure dans le sens de l'épaisseur d'un film mince nécessite l'emploi de deux faisceaux sondes, l'un pour la surface du film, l'autre passant au travers du substrat transparent sous-jacent, ainsi que l'emploi d'un faisceau pompe assurant un transfert unidirectionnel. Ceci présente donc un frein à l'utilisation de cette technique, malgré la possibilité de déterminer l'anisotropie de diffusivité thermique du film mince SPS. En effet, les substrats employés n'étant pas transparents, la mesure dans le sens de l'épaisseur, la plus représentative de l'efficacité de l'isolation thermique de la barrière, ne peut être atteinte.

1.3.1.2 Méthode flash

La méthode flash, initialement développée par Parker *et al.* pour la caractérisation de la diffusivité transverse des matériaux monolithiques, consiste à exciter brièvement par des photons, la surface d'un échantillon en face avant et à observer l'évolution de la température, le plus souvent en face arrière (Figure 1. 40 (a)) [181]. Le temps de réponse de l'échantillon supposé adiabatique, au travers de son temps de demi-montée notamment, peut alors être directement relié à la diffusivité transverse ($\alpha_{\text{transverse}}$ en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$). Celle-ci s'exprime par l'équation (1. 18) où interviennent l'épaisseur de la couche (e en m) et le temps de demi-montée ($t_{1/2}$ en s). De nombreux auteurs ont ensuite amélioré l'estimation de la diffusivité transverse en tenant compte notamment des pertes (convectives et/ou radiatives) pouvant influencer le temps de réponse au flash, ainsi que les caractéristiques de l'impulsion [183].

$$\alpha_{\text{transverse}} = \frac{0,1388 \times e^2}{t_{1/2}} \quad (1. 18)$$

Dans le cas de la méthode flash, l'utilisation de caméras, ou détecteurs infra-rouge (IR), permet de suivre l'évolution de l'émission radiative du milieu suite à l'excitation par des photons. L'avantage certain de ce type de mesure, associé notamment à l'emploi de caméras IR, est la grande fréquence d'acquisition, pouvant atteindre le gigahertz. Ceci est adapté à la détermination des propriétés des couches minces et est souvent employé pour la caractérisation des barrières thermiques, notamment celles réalisées par SPS ou SPSS [62,64,65]. L'expérience sur des échantillons bicouches est donc réalisable. L'estimation numérique de la diffusivité thermique peut se faire par la résolution de l'équation de la chaleur au sein du système multicouche. L'utilisation de la méthode quadripôle, décrite par Maillot *et al.* permet la résolution de l'équation de la chaleur dans l'espace de Laplace [184]. Chaque composante du système peut s'écrire sous la forme d'une matrice décrivant sa réponse thermique. Une estimation des paramètres par la méthode des moindres carrés

permet alors, si les propriétés thermiques du substrat sont connues, d'estimer la diffusivité thermique transverse du dépôt [185].

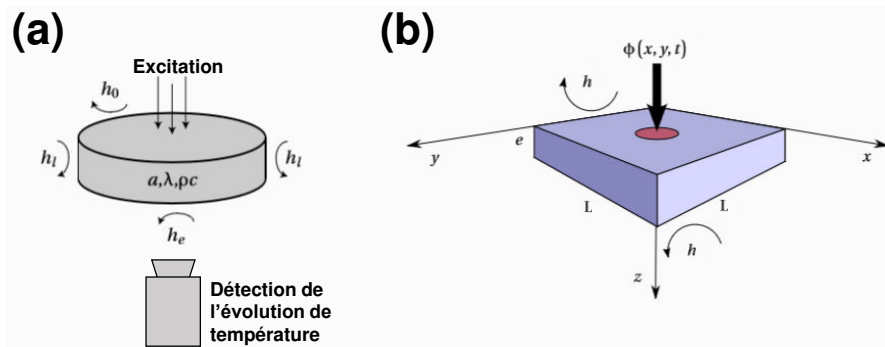


Figure 1. 40 : Principe général de la méthode flash (a) et principe de la mesure simultanée de la diffusivité thermique dans les 3 directions de l'espace (b) – adapté de [174]

Si la méthode flash, dans sa forme classique ne permet pas de caractériser les propriétés dans le plan, Souhar *et al.* ont montré que l'emploi de transformations intégrales de Laplace (en temps) et Fourier cosinus (espace) permettait dans le cas d'une excitation laser localisée au centre d'un échantillon carré (sans pertes latérales de chaleur), d'obtenir l'expression d'un champ de température (Figure 1. 40 (b)). Celui-ci est exprimé dans l'espace transformé par l'équation (1. 19) dans laquelle interviennent le paramètre γ exprimé par l'équation (1. 20), la transformée du flux ($\varphi(x,y,t)$ en $W.m^{-2}$) et les pertes en faces avant et arrière (h en $W.m^{-2}.K^{-1}$) [186]. La transformation de Laplace est définie par la variable de Laplace (p) et la transformation de Fourier cosinus par $a_n = n \pi / L$ et $b_m = m \pi / L$, où L représente la dimension latérale de l'échantillon carré et n et m les harmoniques selon les directions x et y , respectivement.

$$\theta(a_n, b_m, z, p) = \frac{F(a_n, b_m)}{\lambda_z \gamma \sinh(\gamma e) + 2 h \cosh(\gamma e) + h^2 \frac{\sinh(\gamma e)}{\lambda_z \gamma}} \quad (1. 19)$$

$$\gamma = \sqrt{\frac{p}{\alpha_z} + a_n^2 \left(\frac{\alpha_x}{\alpha_z}\right) + b_m^2 \left(\frac{\alpha_y}{\alpha_z}\right)} \quad (1. 20)$$

Cette méthode a notamment été testée sur du carbone anisotrope dont la diffusivité thermique présente une valeur plus élevée selon l'axe x que selon les axes y et z [186]. L'avantage de cette technique est l'estimation via une mesure unique de la diffusivité transverse et dans le plan du milieu considéré. Ceci pourrait être adapté à un système bicouche comprenant, comme dans notre cas, un substrat métallique et un film mince d'oxyde réfractaire. La méthode quadripôle semble toute indiquée pour résoudre ce problème [184].

1.3.1.3 Sélection d'une technique

Le choix s'est porté sur la méthode flash pour la détermination des valeurs de diffusivité thermique des couches SPS dans les 3 directions de l'espace. Cette technique permet en effet :

- Une acquisition du signal avec une fréquence élevée adaptée à l'étude de film mince ;
- Une rapidité de mesure facilitant la répétabilité ;
- La réalisation des mesures en température au sein d'un four tubulaire ;
- La réalisation des essais sans étalonnage préalable, l'estimation étant faite sur une normalisation de l'élévation de température au sein du milieu, en considérant une linéarisation du flux ;
- L'estimation couplée de la diffusivité transverse et dans le plan du dépôt par la même technique, par le biais d'une imagerie thermique 2D.

L'estimation numérique de la diffusivité thermique dans les trois directions de l'espace (α_x , α_y et α_z) pour un système bicouche sera basée sur la méthode quadripôle [184]. Le modèle employé sera décrit en détail dans le Chapitre 2. La caractérisation de la masse volumique (ρ) sera effectuée par estimation de la porosité via une analyse d'images MEB en coupe du dépôt SPS. En effet, à la vue de la faible épaisseur des dépôts (150 – 300 μm) qui seront réalisés, l'estimation par la méthode d'Archimède sera difficile. Enfin la capacité calorifique (C_p) sera déterminée par DSC.

1.3.2 Estimation de la durée de vie

Différents moyens de test ont été développés afin d'estimer la durabilité des barrières thermiques. On retiendra principalement le test au cyclage thermique et le test sur banc de combustion (*Burner Rig*). Dans les deux cas, les modes de rupture qui sont observés sur pièces opérationnelles retirées du service peuvent être reproduits. Ceci permet donc d'évaluer la résistance, en temps ou en cycle selon la technique, des différentes variantes de barrières thermiques tout en restant représentatif de ce qui est observé en réalité.

1.3.2.1 Banc de combustion

Les essais sur banc de combustion consistent à chauffer rapidement (quelques minutes) la surface des échantillons revêtus d'une barrière thermique via une flamme. Celle-ci peut être composée de mélanges d'oxygène, gaz naturels, propane, kérosène. La surface du substrat non revêtue est, quant à elle, refroidie en permanence par de l'air comprimé. Ceci induit alors un fort gradient thermique au sein du système proche de ce qui est subi par les

pièces au sein d'un turboréacteur. La température de surface peut atteindre 1100 – 1500 °C selon les moyens employés [187]. En règle générale, la durée du palier est de l'ordre de 2 à 5 min [62,188,189]. L'échantillon est ensuite retiré de la flamme pour être refroidi rapidement (quelques minutes) sous air comprimé à une température inférieure à 100 °C. Le principe de fonctionnement est décrit en Figure 1. 41. Le critère d'échec consiste à évaluer la proportion totale de dépôt qui s'est écaillé. Lorsque la proportion dépasse une valeur seuil (10 – 20 %) le test est stoppé. Les mécanismes de rupture qui sont observés pour ce type de test peuvent être liés à la croissance de la couche TGO pour les tests réalisés au plus faible palier de température [189].

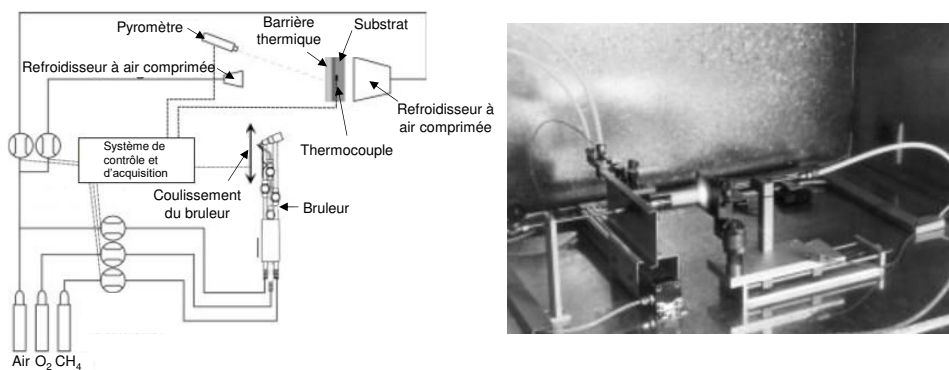


Figure 1. 41 : Schéma de principe et illustration du banc de combustion installé à l'Université de Jülich en Allemagne – adapté de [189]

Ce type de banc de combustion s'est développé depuis le début des années 2000 chez les motoristes (General Electric, Pratt & Whitney, Safran) ainsi que dans les centres de recherche, notamment au sein de l'Union Européenne. Des équipes, principalement industrielles, sont identifiées en Allemagne, en France, en Grande Bretagne, en Italie, aux Pays-Bas et en Suède [187]. Ces installations ont chacune leurs capacités propres, notamment pour les installations industrielles, qui sont liées aux contraintes et objectifs de chacun pouvant rendre les comparaisons difficiles. Deux exemples d'installation sont illustrés en Figure 1. 42.



Figure 1. 42 : Banc de combustion employé par l'ENSMA et GKN Aerospace [187]

1.3.2.2 Cyclage thermique

Le second moyen de test, nécessitant des installations moins complexes, est le cyclage thermique en four. Ce type de test consiste en une montée rapide en température (environ 15 min) dans un four pour réaliser un palier de 45 min à une température comprise entre 1000 et 1200 °C, puis à redescendre rapidement sous les 100 °C via un refroidissement à air comprimé (environ 15 min) [95,190-192]. Comme dans le cas des tests sur banc de combustion, le critère d'échec est basé sur la proportion d'écaillage du système (10 – 20 %). Un schéma de principe du test est donné en Figure 1. 43.

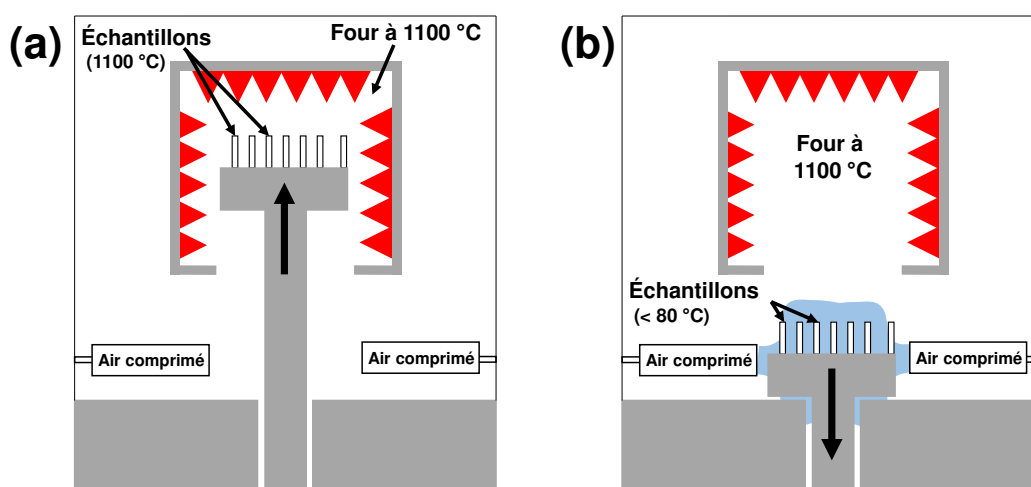


Figure 1. 43 : Principe du test en cyclage thermique lors du chauffage et de la phase de palier en température (a) et lors du refroidissement (b)

Les tests de cyclage thermique permettent de reproduire les contraintes thermomécaniques subies par les éléments du système barrière thermique, ainsi que la dégradation de la couche de liaison par oxydation [191,192]. Le système n'est pas soumis à un gradient de température dans l'épaisseur des couches lors du cyclage, contrairement aux tests sur banc de combustion.

1.3.2.3 Comparaison et sélection d'un moyen de test

Chacune des deux techniques a prouvé sa capacité à reproduire des modes de rupture observés sur pièces retirées du service, notamment liés à la croissance de la couche TGO. Les avantages et inconvénients principaux des différentes techniques sont listés dans le Tableau 1. 3.

Les essais sur banc de combustion apparaissent comme plus représentatifs de la réalité (gradient au sein du système, cycle de montée en température rapide). Ils sont en plus capables, en parallèle de la détermination de la durée de vie du système, d'être implémentés

afin de réaliser des essais de résistance aux CMAS [193]. Ceci sera discuté par la suite. Il apparaît néanmoins que ces essais sur banc de combustion apparaissent plus complexes et nécessitent des installations plus spécifiques [187,189]. La possibilité de déterminer les principaux modes de rupture, ainsi que la disponibilité d'un four de cyclage thermique au sein de Safran Aircraft Engines (Villaroche) nous ont conduits à préférer le test au cyclage thermique.

Tableau 1. 3 : Caractéristiques principales des deux techniques d'évaluation de la durée de vie

Banc de combustion	Cyclage thermique
<ul style="list-style-type: none"> • Gradient de température au sein du système • Rapidité des cycles représentative de la réalité • Réalisation d'essais CMAS en parallèle 	<ul style="list-style-type: none"> • Simplicité de réalisation et évaluation d'un nombre important d'échantillons en même temps • Pas de gradient de température dans l'épaisseur • Temps de montée en température dépendant de l'inertie du four

1.3.3 Evaluation de la résistance aux CMAS

1.3.3.1 Infiltration iso thermique

Les caractérisations anti-CMAS consistent le plus souvent en une infiltration isotherme dans un four pendant 1 h à une température supérieure au point de fusion d'un CMAS de synthèse (Figure 1. 44). La concentration de CMAS varie de 20 à 40 mg.cm⁻² selon les auteurs [82,83,87]. L'échantillon préalablement infiltré est ensuite observé au MEB pour déterminer l'impact de la réaction avec les CMAS. L'analyse chimique permet en parallèle de déterminer le taux d'infiltration au sein des couches.

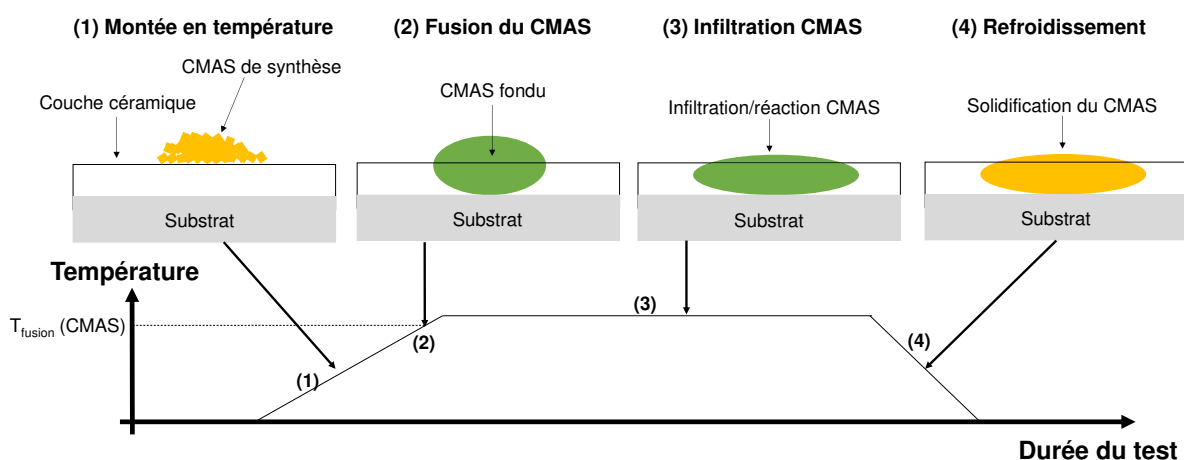


Figure 1. 44 : Principe de l'infiltration CMAS iso thermique

1.3.3.2 Infiltration sur banc de combustion

Des études récentes font état d'essais d'infiltration couplés aux essais de durabilité sur banc de combustion [193,194]. Dans ce cas le CMAS est injecté au travers de la flamme sur la surface de l'échantillon lors de la phase de montée en température (Figure 1. 45).

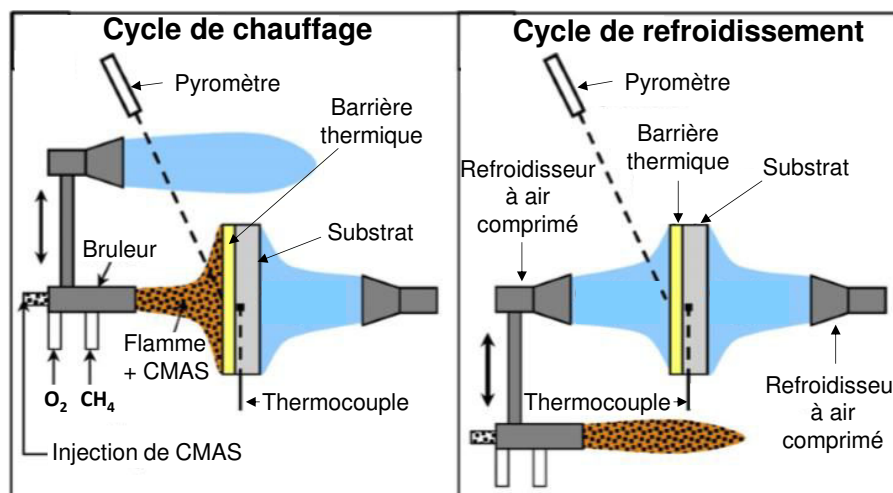


Figure 1. 45 : Principe d'un essai d'infiltration CMAS sur banc de combustion – adapté de [193]

Drexler *et al.* ont notamment montré que l'utilisation de ce moyen d'infiltration couplé au banc de combustion permet une meilleure représentativité de la résistance des couches [193]. Les auteurs estiment que le test conventionnel en four sous-estime la résistance des couches céramiques, anti-CMAS notamment, lors de l'infiltration. Cette idée fait notamment suite à une étude de Evans *et al.* dans laquelle des calculs numériques montrent que sous l'effet d'un gradient thermique les mécanismes d'écaillage peuvent être modifiés [195]. L'infiltration partielle d'une couche céramique ne conduit alors pas nécessairement à une rupture spontanée, ce qui peut être le cas en infiltration iso thermique. La raison principale avancée est qu'en présence d'un gradient au sein du système, les forces menant à l'écaillage de la couche sont atténuées et plus représentatives de la réalité.

1.3.3.3 Sélection du moyen de test et de la composition CMAS

Bien que potentiellement plus sévère que la réalité, l'infiltration CMAS iso thermique au sein d'un four sera utilisée dans cette étude. Si le principe reste relativement simple, la grande variété de CMAS pouvant être susceptible d'infiltrer le dépôt pose problème quant au choix qui doit être fait. De ce fait, de nombreux auteurs ont proposé, au fil des années, différentes compositions de CMAS pour les tests d'infiltration (Tableau 1. 4).

La composition proposée par l'ONERA et relevée dans le Tableau 1. 4 [196] a été retenue pour cette étude. Cette composition présente la plus faible température de fusion eutectique, de l'ordre de 1170 °C du système ternaire CaO-Al₂O₃-SiO₂, ce qui est compatible avec les températures subies par les pièces actuelles. Ceci permettra de s'assurer d'un état liquide pour des températures de test dès 1200 °C [196]. L'étude de l'ONERA préconise notamment l'utilisation de cette composition simplifiée de CMAS afin de mieux comprendre l'interaction entre ce dernier et la céramique barrière thermique.

Tableau 1. 4 : CMAS et indices de basicité (IB) associés pour les compositions employées dans la littérature et références correspondantes

CaO (% <i>massique</i>)	MgO (% <i>massique</i>)	Al ₂ O ₃ (% <i>massique</i>)	SiO ₂ (% <i>massique</i>)	IB	Référence
32	7	12	49	1,1	[75]
33,2	6,5	11,8	48,5	1,1	[81]
37	4	7	52	1	[83]
37,1	3,5	7,1	52,3	0,9	[85]
23,5	/	15	61,5	0,6	[196]

Il est important de noter que la composition du CMAS peut jouer un rôle important sur l'agressivité de ce dernier lors de l'infiltration chimique. Un indice de basicité (IB), présenté dans le Tableau 1. 4 et dépendant de la composition du CMAS employé, peut notamment être calculé par la relation (1. 21) [197]. Dans leur étude, Craig *et al.* ont montré que l'attaque chimique pouvait différer en fonction de l'indice de basicité du CMAS et que les attaques les plus sévères étaient observées pour des valeurs de IB > 2,2 [197]. Ce niveau d'indice de basicité est notamment obtenu avec la composition CMAS relevée dans l'étude de Braue *et al.* sur une aube de turbine haute pression [198]. Dans ce cas, la composition du contaminant inclut le sable ingéré composé notamment des oxydes classiques (CaO, MgO, Al₂O₃ et SiO₂), ainsi que d'autres oxydes (FeO, NiO ou TiO₂) pouvant provenir d'éléments du moteur lui-même qui ont été arrachés par érosion. Si l'effet de l'indice de basicité ne sera pas évalué dans cette étude il est important de garder à l'esprit que la composition retenue pour l'infiltration peut avoir un impact sur la résistance anti-CMAS.

$$IB = \frac{\sum \text{oxydes basiques (\%mol.)}}{\sum \text{oxydes acides (\%mol.)}} \quad (1. 21)$$

Conclusion

Ce premier chapitre a permis de dresser un état de l'art assez étendu des connaissances, des limitations et des défis liés à l'amélioration des barrières thermiques. Il semble clair, au travers de la revue bibliographique, que l'augmentation des températures de fonctionnement des futures turbines à gaz va induire nombres de limitations qui ne pourront se résoudre par l'emploi d'un procédé ou d'un matériau unique.

L'augmentation de la température de fonctionnement nécessite notamment le développement de couches plus isolantes, qui présenteront en outre une résistance aux agressions chimiques. En effet, à plus haute température, des corps étrangers ingérés vont se retrouver à l'état liquide, ce qui va induire une usure rapide de la couche céramique YSZ classique.

Sur la base du constat effectué à la suite de cette revue bibliographique, nous avons souhaité évaluer la potentialité de la projection plasma de suspensions (SPS) à mettre en œuvre des barrières thermiques. En premier lieu, l'évaluation portera sur la capacité à générer des revêtements colonnaires par SPS aptes à améliorer la conductivité thermique et la durée de vie de couches YSZ. Ensuite, la réalisation d'un système architecturé YSZ – $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ sera évaluée. Celui-ci devrait être en mesure de remplir tous les critères de durabilité ainsi que d'apporter une résistance aux CMAS.

La stratégie expérimentale va à présent être détaillée dans le chapitre 2 de ce manuscrit. L'objectif est de décrire la méthodologie employée pour la réalisation des structures ainsi que les moyens mis en œuvre pour leur caractérisation. Les différents moyens de caractérisation des barrières thermiques, comme la méthode flash pour la détermination de la diffusivité transverse ou le cyclage thermique pour l'estimation de la durée de vie, qui ont été identifiés dans ce premier chapitre, seront également présentés en détail.

Chapitre 2. Stratégie expérimentale



Banc de diffusivité haute température – LEMTA Université de Lorraine

Introduction

L'objectif de ce chapitre est de décrire la stratégie expérimentale qui a été mise en œuvre afin de remplir nos objectifs. Cette stratégie, illustrée par la Figure 2. 1, s'articule autour de trois grands axes qui seront discutés dans les chapitres suivants.

Dans le Chapitre 3, nous nous efforcerons de déterminer les paramètres influençant la formation des microstructures à caractère colonnaire lors de la projection plasma de suspensions. Il s'agira ainsi de réaliser des dépôts YSZ colonnaires et d'évaluer la capacité à moduler la compacité du réseau de colonnes. Le Chapitre 4 s'intéressera à la caractérisation des propriétés fonctionnelles des systèmes optimisés : isolation thermique (conductivité thermique) et durée de vie (cyclage thermique). Il nous amènera à la réalisation de démonstrateurs sur pièces rebutées d'échelle 1. Enfin, dans le Chapitre 5, la projection plasma de suspensions sera évaluée comme moyen de fonctionnalisation anti-CMAS de dépôts YSZ (EB-PVD ou SPS) via la réalisation de systèmes architecturés.

Ce second chapitre a ainsi pour vocation de décrire les matériaux, les dispositifs et les moyens de caractérisation utilisés pour mener à bien cette stratégie expérimentale.

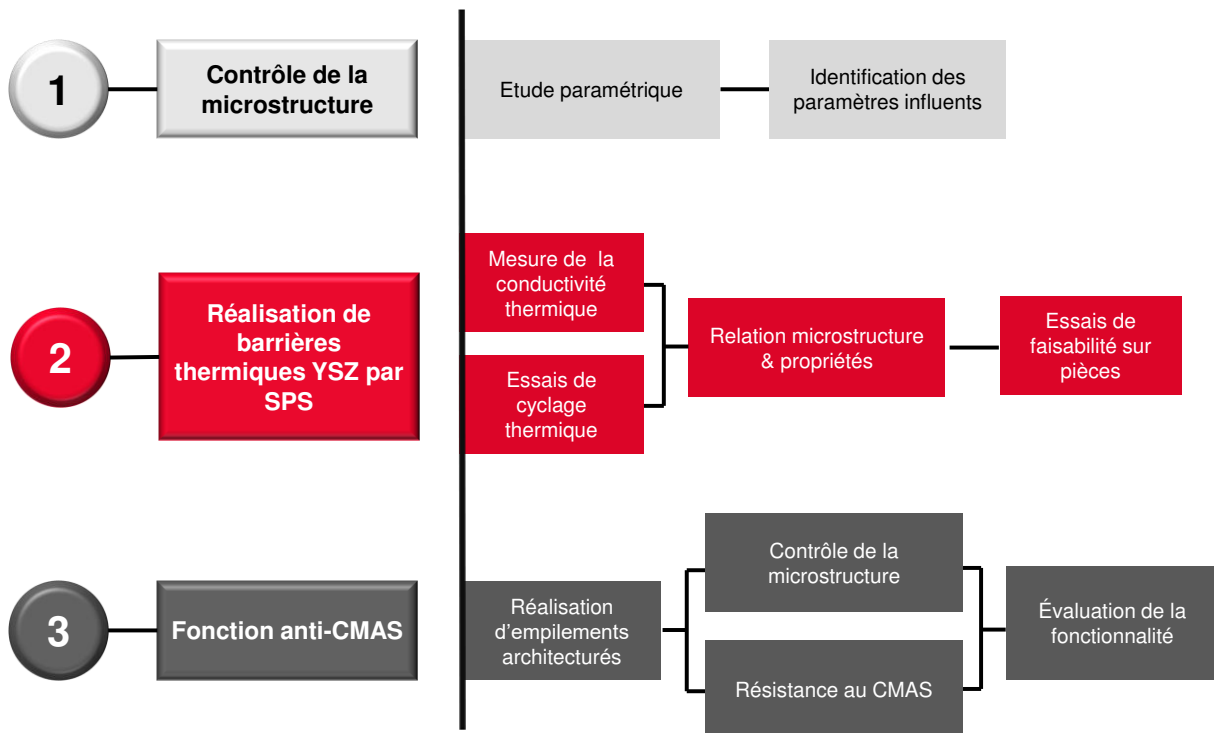


Figure 2. 1 : Stratégie expérimentale suivie lors de l'étude

2.1 Réalisation des revêtements

2.1.1 Matériaux sélectionnés

Deux matériaux ont été sélectionnés. Dans un premier temps, la zircone yttrée (YSZ) a été employée afin de développer des barrières thermiques optimisées par rapport au standard YSZ EB-PVD. Ensuite, le zirconate de gadolinium ($Gd_2Zr_2O_7$) a été mis en forme par SPS afin de proposer une solution durable vis-à-vis des infiltrations chimiques de type CMAS.

2.1.1.1 YSZ

La zircone yttrée contenant 7 % massique d'yttrine (YSZ) a été sélectionnée afin de réaliser des barrières thermiques par SPS présentant des durées de vie élevées et de faibles conductivités thermiques. Des suspensions commerciales ont été approvisionnées auprès de Treibacher Industry AG (Autriche). Deux types de solvants ont été sélectionnés pour évaluer l'impact de ceux-ci sur la structure obtenue. Les suspensions présentent des particules d'une taille submicronique ($0,5 \mu m$), afin de favoriser une croissance colonnaire ($St < 1$). Les propriétés des deux suspensions commerciales et les références utilisées par la suite pour les désigner sont résumées dans le Tableau 2. 1.

Tableau 2. 1 : Suspensions commerciales YSZ – données du fournisseur

Référence	Taux Y_2O_3 (% massique)	Solvant	Taux de charge (% massique)	d_{10} (μm)	d_{50} (μm)	d_{90} (μm)	$S_{spécifique}$ ($m^2.g^{-1}$)
YSZ _{EiOH}	7	Ethanol	25	0,27	0,48	0,85	53,5
YSZ _{Eau}	7	Eau	25	0,17	0,49	0,87	45,9

2.1.1.2 $Gd_2Zr_2O_7$

Le zirconate de gadolinium, $Gd_2Zr_2O_7$ (GZ) a été mis en œuvre par projection SPS afin de réaliser des revêtements à caractère anti-CMAS. Différentes suspensions commerciales ont été approvisionnées auprès de Treibacher Industry AG (Autriche). Celles-ci diffèrent par la nature du solvant et/ou par la distribution en taille des particules. L'objectif est de réaliser un dépôt relativement homogène dépourvu de colonnes ou de fissures. L'évaluation de différentes tailles de particules a eu pour objectif de faire varier la morphologie globale et d'évaluer l'influence de la taille et du taux de porosité sur les propriétés anti-CMAS des revêtements. Les propriétés des quatre suspensions commerciales utilisées, ainsi que les références qui seront utilisées pour les nommer par la suite, sont résumées dans le Tableau 2. 2.

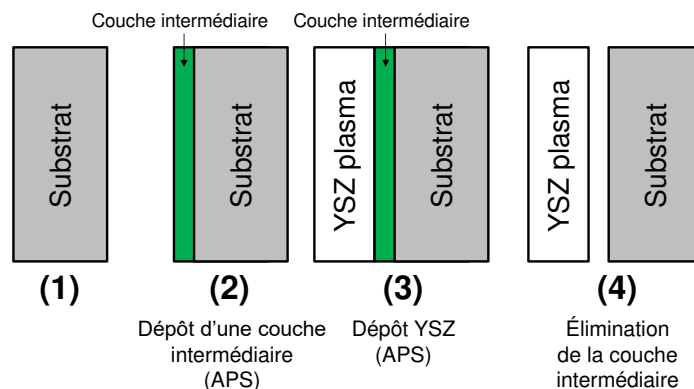
Tableau 2. 2 : Suspensions commerciales Gd₂Zr₂O₇ – données du fournisseur

Référence	Solvant	Taux de charge (% massique)	d ₁₀ (μm)	d ₅₀ (μm)	d ₉₀ (μm)	S _{spécifique} (m ² .g ⁻¹)
GZ/0,5 _{EiOH}	Ethanol	25	0,28	0,51	1,04	5,3
GZ/0,5 _{Eau}	Eau	25	0,19	0,41	0,89	5,5
GZ/1 _{EiOH}	Ethanol	25	0,29	1,01	4,95	2,2
GZ/3 _{EiOH}	Ethanol	25	/	3	/	/

2.1.1.3 Substrats sélectionnés & préparation de surface

Différents types de substrat ont été employés dans cette étude en fonction des caractérisations auxquelles les dépôts étaient destinés. Le développement des microstructures a été effectué majoritairement sur de l'acier inoxydable autorisant des températures élevées au niveau du substrat.

Des substrats Hastelloy X (HX) ont également été utilisés pour réaliser des dépôts SPS afin de caractériser la diffusivité thermique jusqu'à 1100 °C. Les essais de cyclage ou d'infiltration CAS nécessitent, quant à eux, l'emploi d'un substrat de type AM1 revêtu d'une sous-couche de liaison. Les deux sous-couches de liaison évaluées sont de type β-(Ni,Pt)Al, obtenue par APVS avec du platine diffusé, et Pt-γ-Ni/γ'-Ni₃Al (Pt-γ/γ'), obtenue par diffusion de platine au travers du superalliage AM1. Afin de compléter notre analyse sur l'effet de l'infiltration CAS, des substrats YSZ, induisant de plus faibles contraintes thermomécaniques que l'AM1 lors du test, ont été réalisés. Ces derniers sont obtenus par plasma-formage APS avec une poudre approvisionnée auprès de HC Starck (Amperit 825.0, -22,5 + 5 μm). Le principe du plasma formage est décrit en Figure 2. 2.

**Figure 2. 2 : Principe du plasma-formage de substrats YSZ obtenus par APS**

La préparation de surface inclut nécessairement une phase de dégraissage dans l'acétone, afin d'éliminer une partie des résidus organiques adsorbés en surface du métal. En second lieu, un sablage des substrats est réalisé afin d'adapter la rugosité. Le sablage a

été effectué avec du corindon AVB 150 (grains de 79 μm) et AVB 46 (grains de 350 μm). Les pressions de sablage employées sont de 1,5 bar et 3,5 bar, respectivement. Les rugosités obtenues sur l'acier Inox sont de l'ordre de 0,6 μm (AVB 150) et 1,5 μm (AVB 46), et sont contrôlées par un rugosimètre Perthometer MahrSurf Gd25 de la société Mahr.

Dans le cas des dépôts sur HX et AM1 (indépendamment de la sous-couche), un traitement thermique peut être effectué. Celui-ci, qui sera précisé le cas échéant, est effectué au sein d'un four électrique LH 216/14 de la société Nabertherm®. Le cycle thermique comprend une rampe de montée de 300 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ jusqu'à 1100 $^{\circ}\text{C}$, un palier de 1 h à cette température, puis une descente jusqu'à la température ambiante (rampe de 300 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).

2.1.2 Dispositif de projection

Les dépôts SPS ont été réalisés dans une enceinte dédiée. Dans notre cas, les projections ont été réalisées sous air. Une légère dépression est assurée par l'aspiration des gaz plasmagènes et des poussières générées par la projection.

Les dépôts ont été réalisés, dans un premier temps, avec une torche standard F4-VB (Oerlikon-Metco). Dans un second temps, pour la réalisation de dépôts plus denses dans le cas de la mise en œuvre des suspensions GZ/1_{EIOH} et GZ/3_{EIOH}, une torche TriplexPro 200 (Oerlikon metco) a été utilisée. Le principe de fonctionnement de ces torches est décrit dans le chapitre 1.

Les suspensions commerciales, pouvant être diluées, sont re-dispersées avant projection. Elles sont ensuite intégrées à un dispositif d'injection de suspensions, développé au CEA, comprenant deux réservoirs sous pression. Le premier est destiné à recevoir la suspension et est équipé d'un dispositif d'agitation magnétique. Ceci permet de pallier à une éventuelle perte de stabilité de la suspension durant la phase de dépôt. Le second réservoir, quant à lui, contient le solvant seul. Il permet un nettoyage des lignes d'injection pendant les phases de nettoyage (pré- et post-dépôt). L'injection au sein du plasma se fait au travers d'un injecteur présentant un diamètre calibré (variant de 150 à 250 μm). L'injecteur est placé sur les bagues spécifiques aux torches F4-VB (tuyère de diamètre de 6 mm) et TriplexPro 200 (tuyère de diamètre de 6,5 mm). La distance de l'injecteur par rapport à l'axe du jet plasma est ajustée pour minimiser la surchauffe éventuelle de l'injecteur. Une hauteur de 6 mm par rapport à l'axe du jet est préconisée.

Les dépôts ont été réalisés via un dispositif robotique qui comprend un plateau et/ou un cylindre tournant (200 $\text{tours}\cdot\text{min}^{-1}$ maximum) et un robot ABB présentant six axes de rotation. Dans le cas de la réalisation d'éprouvettes planes, la projection est réalisée sur cylindre. Le

principe est résumé en Figure 2. 3. Les éprouvettes sont fixées sur un cylindre en rotation, devant lequel la torche effectue un mouvement de balayage vertical. Les paramètres qui sont libres de choix lors de la programmation du robot sont la distance de projection, le pas et la vitesse d'éclairement. Le pas correspond à la distance de déplacement de la torche à chaque tour du cylindre. Celui-ci doit être adapté au cordon de matière déposée par chaque passage de torche. Il est fixé à 5 mm. La vitesse d'éclairement correspond à la vitesse de déplacement linéaire de la torche par rapport au cylindre.

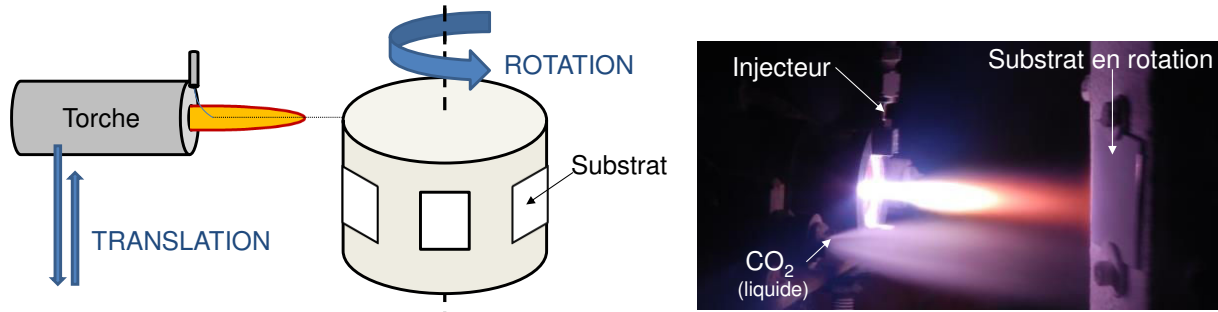


Figure 2. 3 : Principe schématique de la projection sur cylindre et illustration en fonctionnement

Les gaz plasmagènes utilisés vont influencer sur les propriétés du plasma et *in fine* sur le traitement thermocinétique des particules. Dans le cas de notre étude, des mélanges différents de gaz plasmagènes ont été évalués afin de faire varier notamment la chaleur spécifique, la conductivité thermique et la viscosité. Il en découle des enthalpies H_g ou des vitesses v_g du plasma différentes. Les gaz plasmagènes les plus souvent rencontrés en projection thermique sont l'argon, l'hélium, l'azote et le dihydrogène [131]. Dans cette étude nous considérerons :

- l'argon (Ar), qui assure une certaine stabilité de l'arc électrique par sa masse volumique importante. L'augmentation de la quantité d'Ar au sein du mélange plasma permet également d'augmenter la vitesse du jet généré. Utilisé seul, sa faible conductivité thermique ($3,7 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à $10\,000 \text{ °C}$) ne permet pas d'assurer un état de fusion suffisant pour les matériaux réfractaires ;
- l'hélium (He), qui permet de diminuer l'effet d'engouffrement de l'air au sein du plasma en augmentant sa viscosité. Le jet reste laminaire sur une plus grande distance assurant un meilleur transfert de chaleur aux particules ;
- le dihydrogène (H₂), qui, par sa dissociation, va permettre d'augmenter l'enthalpie massique, la chaleur spécifique et la conductivité thermique du plasma. Le transfert de chaleur est alors considéré comme plus efficace. La viscosité est cependant réduite, augmentant l'engouffrement d'air. H₂ est souvent utilisé comme complément au deux précédents gaz.

Pour estimer les différentes propriétés thermodynamiques des mélanges plasma générés, le logiciel ALEX[®], développé par l'Université de Limoges, a été employé. Celui-ci permet de calculer l'ensemble des données thermodynamiques associées à un mélange plasma. Les propriétés sont relevées pour une température moyenne du plasma en sortie de tuyère. Celle-ci est déduite, lors d'essais préalables, de l'enthalpie massique calculée par la relation (1. 4) précisée dans le Chapitre 1.

La mise en œuvre de dépôts par SPS impose des distances de projection relativement courtes afin de pallier la resolidification en vol des plus petites particules [131]. Cette distance pourra varier de 50 mm pour les suspensions submicroniques jusqu'à 75 mm pour les suspensions microniques. Ces courtes distances induisent des températures de projection élevées qui nécessitent un dispositif de refroidissement adapté. Dans notre cas, un refroidissement cryogénique développé au laboratoire, utilisant du CO₂ liquide sous pression, est associé à de l'air comprimé. Le dispositif de refroidissement permet le maintien d'une température modérée au niveau du substrat mais n'est en aucun cas dirigé sur la zone de projection. Ceci permet de négliger l'impact de ce dispositif sur le mode de construction des dépôts SPS.

La température pendant la phase de dépôt est contrôlée par le biais d'un pyromètre monochromatique dont l'émissivité est fixée à 0,9. Cette technique repose sur la détection du rayonnement émis par une surface chaude. La température mesurée après refroidissement à la surface des échantillons est représentative de l'environnement de projection durant le dépôt, et est de l'ordre de 300 °C.

2.1.3 Contrôle de la qualité du revêtement

2.1.3.1 Diffraction des Rayons X

L'analyse des phases en présence a été réalisée par diffraction des rayons X (DRX). Cette technique repose sur les propriétés de diffraction des rayons X par les plans cristallographiques du matériau. Les conditions de diffraction, décrites par la loi de Bragg en équation (2. 1), permettent de remonter aux paramètres cristallins. Dans cette équation, λ_{rad} correspond à la longueur d'onde (en nm) des rayons X, θ l'angle d'incidence et d_{hkl} la distance inter-réticulaire (distance entre les plans cristallographiques en nm). La détection et l'analyse des rayons diffractés, propres au matériau, permet de remonter à la phase cristalline grâce à une base de données dite JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

$$\lambda_{\text{rad}} \sin\theta = 2 d_{\text{hkl}} \quad (2. 1)$$

Dans notre étude, le diffractomètre utilisé est un PANalytical de géométrie Bragg-Brentano ($\theta - 2\theta$). L'appareil est muni d'une anticathode en cuivre ($\lambda_{K\alpha 1} = 1,05406 \text{ \AA}$ et $\lambda_{K\alpha 2} = 1,54439 \text{ \AA}$), d'un filtre $K\alpha$ et d'un monochromateur arrière à lame de graphite. La tension est réglée à 45 kV et l'intensité à 40 mA.

La diffraction des rayons X (DRX) a été employée pour déterminer les phases cristallographiques des couches réalisées par SPS. Les diffractogrammes ont été comparés à ceux des poudres initiales composant la suspension. Celles-ci ont été obtenues par évaporation du solvant. Un traitement thermique à 300 °C a été réalisé pour supprimer toute trace de dispersant qui pourrait être incluse dans les suspensions commerciales. L'analyse des phases en présence a été réalisée avec le logiciel EVA de la société Brucker.

2.1.3.2 Observations en Microscopie Electronique à Balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée pour l'analyse microstructurale des dépôts. Cette technique permet l'observation à fort grandissement via une interaction rayonnement (électrons) – matière (dépôt). Le principe de fonctionnement repose sur le balayage de la surface d'un échantillon par un faisceau d'électrons collimaté par des lentilles électromagnétiques. À la surface, le faisceau interagit avec la matière sur une épaisseur de matière nommée « poire d'interaction » [199]. Il en résulte des émissions ou des déviations d'électrons résumées en Figure 2. 4. Par le biais de détecteurs spécifiques, les électrons peuvent être collectés puis analysés permettant la reconstruction d'une image de l'échantillon.

Trois détecteurs ont été utilisés dans cette étude :

- Détecteur à électrons secondaires : ces électrons sont éjectés des couches superficielles proches de la surface de l'échantillon lors de l'interaction avec le faisceau d'électrons primaires. Ils permettent l'obtention de clichés d'une excellente résolution. L'interaction se faisant sur les couches superficielles, ces électrons sont très sensibles aux variations de niveau et sont adaptés pour l'observation de la topologie de surface [199] ;
- Détecteur à électrons rétrodiffusés : ces électrons résultent de l'interaction quasi élastique des électrons du faisceau avec les noyaux des atomes. Ceux-ci sont alors réémis dans une direction proche de la direction d'origine en sens opposé, avec une faible perte d'énergie. Ces électrons, sensibles au numéro atomique moyen de la cible, permettent un contraste chimique [199]. En coupe polie, les détecteurs associés à ce type d'émission seront privilégiés ;

- Detecteur par spectrométrie de rayons X à sélection d'énergie EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*) : des rayons X sont émis en réponse au faisceau incident lors de l'interaction rayonnement-matière. Ceci se produit lors de la désexcitation d'un atome des couches internes [199,200]. Une analyse élémentaire est alors possible en dispersion d'énergie par couplage du MEB avec un spectromètre à rayons X. Ceci permettra notamment d'analyser l'infiltration chimique par le CAS de dépôts GZ.

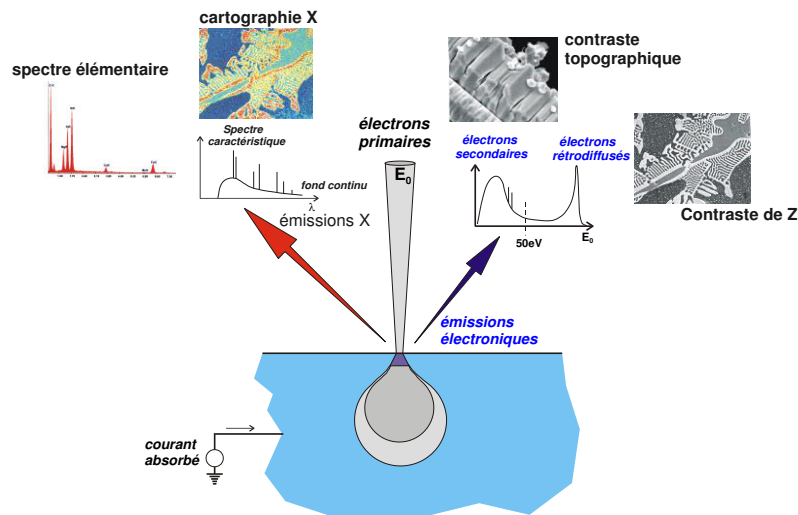


Figure 2. 4 : Interaction rayonnement-matière amenant aux observations MEB [200]

Deux MEB ont été utilisés pour cette étude. Un premier microscope MEB LEO 435VPI fonctionnant sous vide secondaire a été employé pour les analyses morphologiques globales en mode de détection électrons secondaires et rétrodiffusés. Un second microscope MEB FEI Versa 3D a été utilisé pour les analyses EDS.

Afin d'observer la coupe des dépôts, les échantillons ont été tronçonnés avec un appareil de type Secotom-20 de marque Struers. La vitesse de la meule est de 3000 tours/min et la vitesse d'avance de 0,090 mm/s. Les échantillons ont ensuite été enrobés dans une résine durcissable. La résine est de type époxydique (EpoFix Resin de Struers) et le durcisseur est à base de Triéthylènetetramine (EpoFix Hardener de Struers). Les proportions employées sont 1 part de durcisseur pour 8 parts de résine. Les échantillons fixés dans la résine ont ensuite été polis avec un appareil TegraPol 21 de Struers. Le polissage a été effectué avec des disques SiC 180, 320, 500, 800, 1000 puis 1200 avant d'utiliser des pâtes diamantées, 3 puis 1 μm , sur des draps MD-Mol et MD-Dac (Struers). Tous les échantillons ont été métallisés afin de réaliser les observations MEB. La couche de métallisation est composée d'un mélange Au-Pd, déposé par pulvérisation cathodique.

2.1.3.3 Techniques d'analyse d'images

Dans cette étude, l'analyse d'images a été utilisée à deux fins. Dans un premier temps, la porosité des dépôts a été déterminée par cette technique. Dans un second temps, la taille des colonnes, observées pour les échantillons colonnaires, a été déterminée. Dans tous les cas, le logiciel ImageJ^[iii] a été utilisé.

2.1.3.3.1 Détermination de la porosité

La mesure de la porosité par analyse d'images nécessite l'emploi d'un seuillage numérique de clichés microstructuraux. Dans notre cas, les images ont été réalisées par MEB en mode électrons rétrodiffusés pour obtenir un contraste suffisant entre le dépôt et sa porosité. Le grandissement employé est un paramètre important car il doit illustrer la porosité globale multiéchelle des dépôts SPS. Les micrographies ont été réalisées à un grandissement de 5000 permettant de détecter des pores allant de la dizaine de nanomètres jusqu'à plusieurs centaines de microns. Une moyenne a ensuite été effectuée sur vingt images MEB. L'erreur est estimée à $\pm 5\%$ et représente l'écart type entre les mesures. Un exemple de seuillage est illustré en Figure 2. 5.

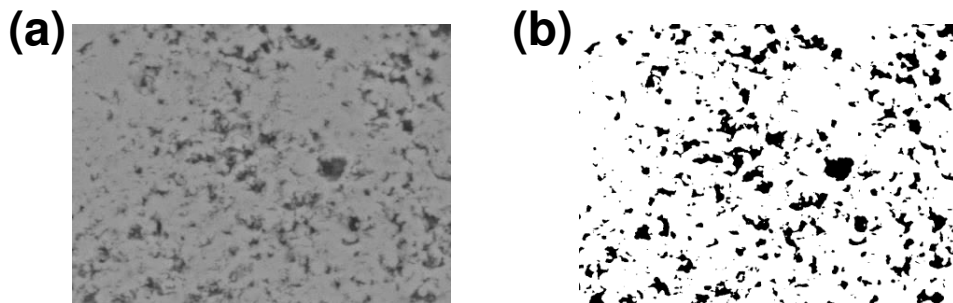


Figure 2. 5 : Exemple de seuillage d'une image MEB en coupe polie d'un dépôt SPS pour analyse de la porosité

La mesure de la porosité (P en %) permet de remonter à l'expression de la masse volumique par l'équation (2. 2). Dans cette équation ρ_d correspond à la masse volumique du dépôt (en kg.m^{-3}) alors que $\rho_{\text{théo}}$ est celle du matériau brut. Les masses volumiques théoriques sont issues de la littérature et sont fixées à 6100 kg.m^{-3} pour YSZ et 6900 kg.m^{-3} pour GZ [40] L'erreur est calculée par l'équation (2. 3). Cette technique est préférée aux méthodes classiques par pesée à la vue de la faible masse et de la fragilité du dépôt seul.

$$\rho_d = \rho_{\text{théo}} (1 - P) \quad (2. 2)$$

$$\Delta\rho_d = \rho_d \times \frac{\Delta P}{P} \quad (2. 3)$$

^[iii] Téléchargeable à l'adresse : <https://imagej.nih.gov>

2.1.3.3.2 Détermination du diamètre des colonnes SPS

L'analyse d'images a également été utilisée afin de déterminer le diamètre des colonnes SPS. Des micrographies MEB ont été réalisées sur la surface d'échantillons colonnaires. Deux mesures manuelles sont ensuite effectuées sur l'image pour relever les diamètres moyens des colonnes. Les colonnes sont supposées circulaires en surface.

Dans un second temps, un seuillage est réalisé pour mettre en évidence de façon marquée la limite de chaque colonne. Une nouvelle fois, deux mesures manuelles sont effectuées puis comparées aux deux premières sans seuillage. Une différence de 10 % est tolérée sur les diamètres moyens estimés et reste représentative des erreurs commises généralement par analyse d'images.

Enfin un second seuillage est effectué pour réaliser une mesure automatique. L'aire totale de chacune des colonnes est mesurée. En supposant que les colonnes présentent une forme parfaitement circulaire, le diamètre (d) peut alors être obtenu par la relation (2. 4). Le diamètre moyen obtenu est également comparé aux précédentes mesures et est considéré comme représentatif s'il présente une différence maximale de 10 %.

Ce protocole, illustré en Figure 2. 6, est ensuite répété sur 5 à 10 micrographies MEB représentatives de la surface globale de l'échantillon. Le grandissement employé dans la majorité des cas est de 1000. Dans le cas de dépôts de forte épaisseur et/ou pouvant présenter de très larges colonnes, un grandissement de 500 est employé pour obtenir une statistique suffisante. L'erreur globale ΔD , effectuée sur l'estimation du diamètre moyen (D) des colonnes, est obtenue en moyennant sur m images l'écart type (σ) obtenu pour chaque image (où n colonnes sont analysées). Ceci est décrit par les relations (2. 5).

$$d = \sqrt{\frac{4S}{\pi}} \quad (2. 4)$$

$$\Delta D = \frac{\sum \sigma}{m} \quad \text{et} \quad \sigma = \sqrt{\frac{\sum (D - d)^2}{n}} \quad (2. 5)$$

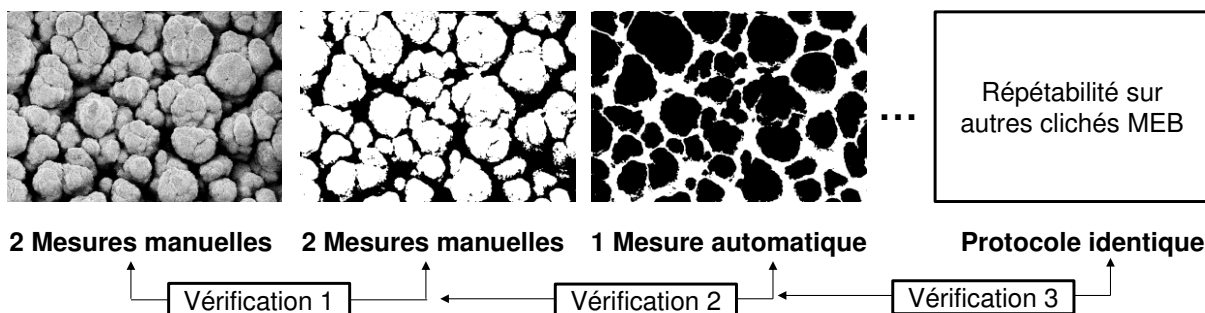


Figure 2. 6 : Protocole mis en place pour la détermination de la taille des colonnes SPS

La base de données, obtenue par l'analyse des diamètres moyens D des colonnes, est ensuite utilisée pour tracer la distribution en taille de colonne. Les données sont triées en classe de colonnes avec un pas de $10 \mu\text{m}$. Le programme dénombre les colonnes dont le diamètre est le suivant : $d = 10 + \text{pas} \pm 5$ en μm . Le nombre de colonnes de chaque classe est normalisé en divisant par le nombre total de colonnes. L'erreur commise, comme précédemment, est une moyenne des écarts type pour chacune des classes. L'écart type sur les 5 mesures d'une image MEB est déterminé pour chaque classe puis moyenné sur l'ensemble des images MEB.

2.2 Mesure des propriétés thermiques

2.2.1 Calorimétrie différentielle

2.2.1.1 Principe

La calorimétrie différentielle à balayage, nommée ici par son acronyme anglais DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) se rapporte à l'étude de la température d'un échantillon et des échanges thermiques entre ce dernier et son environnement [201]. Elle est employée dans notre cas pour l'analyse de la capacité thermique des divers revêtements et/ou des substrats. Ceci a pour but de déterminer la conductivité thermique des dépôts céramiques.

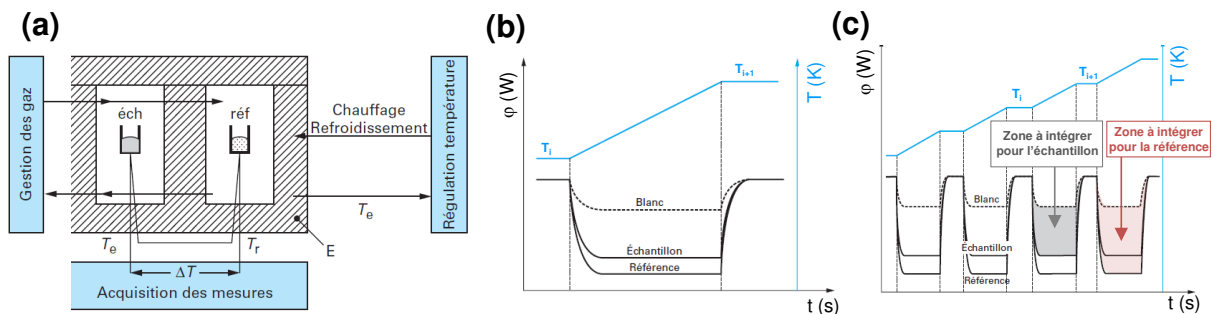


Figure 2.7 : Schéma de principe des mesures par DSC (a) et signaux obtenus pour une mesure de C_p pour une température (b) ou par incrémentation (c) – adapté de [201,202]

Le principe de la calorimétrie repose sur la comparaison des flux mesurés lors de la montée en température (Figure 2.7 (a)) entre un échantillon de référence, parfaitement connu, un échantillon à caractériser et un blanc de mesure (creuset vide). La mesure à blanc permet de créer une ligne de base où le flux (ϕ_b en W) présent au sein des deux creusets de mesure est déterminé. Dans un deuxième temps, un creuset est rempli d'une masse connue d'un échantillon de référence tandis que l'autre est laissé vide. Ceci permet de réaliser l'étalonnage de l'appareil en mesurant le flux dans le creuset contenant la référence (ϕ_r en W) et en la comparant à sa valeur vraie connue. La valeur du blanc de mesure est alors soustraite afin de s'affranchir de la fonction d'appareil. Enfin une mesure comprenant un

creuset avec l'échantillon à caractériser et un creuset vide permet la mesure du flux de l'échantillon (φ_e en W). Le cycle thermique, ainsi que les différentes mesures réalisées, sont résumés en Figure 2. 7 (b). Dans le cas de mesures à différentes températures, ce protocole est répété par incrémentation sur la gamme de température d'intérêt (Figure 2. 7 (c)).

Finalement, la capacité thermique de l'échantillon (Cp_e en $J.g^{-1}.K^{-1}$) est obtenue en comparant la quantité de chaleur échangée entre les essais. La quantité de chaleur échangée représente l'aire sous la courbe $\varphi = f(t)$ et est pondérée par les différentes masses mesurées (échantillon m_e et référence m_r en g) [202]. Ceci est présenté en équation (2. 6) et nécessite de connaître la capacité thermique de l'échantillon de référence à la température moyenne considérée $\bar{T} = (T_i + T_{i+1}) / 2$ (Cp_r en $J.g^{-1}.K^{-1}$).

$$Cp_e(\bar{T}) = \frac{\int_{T_i}^{T_{i+1}} \varphi_e dT - \int_{T_i}^{T_{i+1}} \varphi_b dT}{\int_{T_i}^{T_{i+1}} \varphi_r dT - \int_{T_i}^{T_{i+1}} \varphi_b dT} \frac{m_r}{m_e} Cp_r(\bar{T}) \quad (2. 6)$$

2.2.1.2 Dispositifs et méthodologie

Deux appareils ont été utilisés lors de l'étude afin de caractériser les valeurs de Cp_d des dépôts. Les valeurs de Cp_d à température ambiante ont été déterminées avec un calorimètre DSC $\mu Sc3$. Pour les mesures en température, un calorimètre 96 Line_{evo} MHTC 96 hf-DSC est utilisé. Les deux appareils sont produits par la société Setaram et sont présentés en Figure 2. 8.

Pour les mesures à température ambiante, l'échantillon bicouche substrat/dépôt céramique est analysé par DSC. Dans ce cas, la propriété intrinsèque de la couche céramique Cp_d est déduite de la mesure sur l'échantillon bicouche donnant une valeur Cp_e et d'une mesure préalable sur le substrat nu donnant accès à Cp_s . La formule employée pour déterminer la valeur de la capacité calorifique Cp_d à la température moyenne $\bar{T} = 25$ °C est donnée en relation (2. 8) et est permise par l'égalité (2. 7) où $m_e = m_s + m_d$. Les indices s et d sont liés au substrat et au dépôt, respectivement.

$$m_e Cp_e(\bar{T}) = m_s Cp_s(\bar{T}) + m_d Cp_d(\bar{T}) \quad (2. 7)$$

$$Cp_d(\bar{T}) = \frac{(\rho_s + \rho_d)}{\rho_d} Cp_e(\bar{T}) - \frac{\rho_s}{\rho_d} Cp_s(\bar{T}) \quad (2. 8)$$

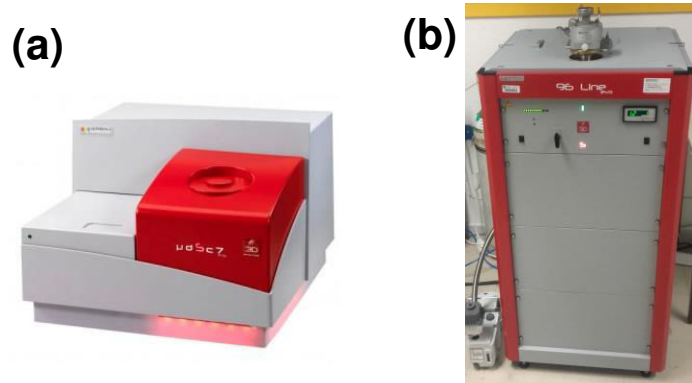


Figure 2. 8 : Dispositifs de mesure de la capacité calorifique pour les mesures à température ambiante (a) et pour les mesures à haute température (b)

Les mesures en température sont réalisées par incrémentation de paliers de température. Ceci permet de caractériser le C_p du substrat seul (C_{p_s}) et du dépôt (C_{p_d}), de 300°C à 1100 °C, en effectuant des paliers incrémentés de 100 °C, à partir de 250 °C jusqu'à 1150 °C. Le saphir ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), nécessaire pour la mesure de référence est obtenu auprès du NIST (*National Institute of Standard and Technology*). Pour les mesures à haute température, le dépôt est décollé du substrat puis broyé en fine poudre pour accroître la sensibilité de la mesure. Dans ce cas, la valeur de C_p entre chaque palier de température est déterminée par la relation (2. 6).

2.2.2 Mesure de diffusivité thermique

La mesure de la diffusivité thermique du dépôt est réalisée par méthode flash. La technique, présentée dans le premier chapitre de ce manuscrit, repose sur une excitation lumineuse brève de la surface d'un échantillon induisant une élévation de température au sein du système. L'élévation de température est liée aux propriétés thermiques de l'échantillon (α , λ , C_p) [182,183]. L'enregistrement, puis l'analyse de cette évolution de température (thermogramme), permet alors de déterminer les propriétés thermiques au travers de reconstructions numériques dont les modèles sont présentés ci-après.

2.2.2.1 Modèle bicouche 1D avec pertes thermiques

Un modèle bicouche, avec prise en compte des pertes, a été utilisé dans cette étude pour exploiter les résultats des expériences de type « flash », où l'évolution temporelle de la température en face arrière (thermogramme) est mesurée. Le système, schématisé en Figure 2. 9, considère un transfert de chaleur unidirectionnel dans le sens de l'épaisseur de l'échantillon bicouche qui est décrit par l'équation de la chaleur (2. 9), où interviennent le flux issu du flash (φ en W.m^2), la température au sein du système (T en K), la surface illuminée par le flash (S en m^2) et la conductivité thermique (λ en $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$). Le système, non isolé, va

induire des pertes convectives et/ou radiatives h (en $W.m^2.K^{-1}$) qui seront donc à considérer aux frontières de l'échantillon. Ce dernier présente une épaisseur faible (quelques millimètres) devant les dimensions du plan (dizaines de centimètres). De ce fait, les pertes latérales sont fortement corrélées aux pertes en face avant (h_0) et en face arrière (h_e), elles-mêmes corrélées entre elles. En pratique, afin d'obtenir un modèle présentant un transfert unidirectionnel, on fera l'hypothèse de pertes latérales nulles. Ces dernières seront néanmoins prises en compte lors de l'estimation au sein d'un coefficient de perte h global, identique en face avant et en face arrière ($h = h_e = h_0$). La résistance de contact entre les deux couches, souvent comprise entre 10^{-6} et $10^{-8} m^2.K.W^{-1}$ pour des dépôts plasma [203], peut être quant à elle être négligée au regard de la nature isolante de la couche céramique SPS qui est supposée présenter une résistance de l'ordre de $10^{-4} m^2.K.W^{-1}$. Enfin, les propriétés des différentes couches sont considérées homogènes dans le sens de l'épaisseur.

$$\varphi(z,t) = -\lambda S \frac{dT(z,t)}{dz} \quad (2.9)$$

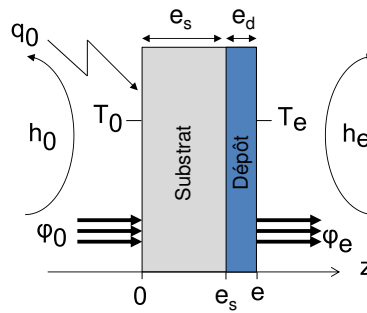


Figure 2.9 : Principe de la méthode et conditions associées

Il en résulte trois conditions aux limites décrites par les relations (2.10). Deux conditions décrivent l'état du flux en entrée ($z = 0$) et en sortie ($z = e$) du système. La continuité du flux et de la température est supposée en $z = e_s$. Les différentes grandeurs sont la surface illuminée par le flash (S en m^2), la température (T en K), le flux (φ en $W.m^2$) et l'apport d'énergie provenant de l'excitation impulsionnelle de type Dirac $q_0 \delta(t)$ (q_0 en J en $z = 0$). Chaque grandeur est liée soit à la face avant illuminée (indice 0), soit à la face arrière où la température est enregistrée (indice e). La grandeur T_∞ (en K) représente la température de l'environnement de mesure à l'instant initial ($T_\infty = T(z,0)$). On rappelle que les pertes sont regroupées au sein d'un coefficient h global ($h = h_0 = h_e$).

$$\text{Conditions aux limites :} \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{en } z = 0 : \quad \varphi_0 = q_0 \delta(t) - h_0 S (T_0 - T_\infty) \\ \text{en } z = e_s : \quad -\lambda_{z,s} \frac{dT}{dz} \Big|_{z=e_s} = -\lambda_{z,d} \frac{dT}{dz} \Big|_{z=e_s} \\ \text{en } z = e : \quad \varphi_e = h_e S (T_e - T_\infty) \end{array} \right. \quad (2.10)$$

Afin de résoudre ce système, la méthode des quadripôles thermiques, décrite par Maillet *et al.* [184], est employée. Cette méthode permet de résoudre l'équation de la chaleur dans l'espace de Laplace, où $\Theta(z,p)$ et $\Phi(z,p)$ représentent respectivement les transformées de Laplace de la température $T(z,t)$ et du flux $\varphi(z,t)$. Elles sont définies par la variable de Laplace (p en s^{-1}). L'équation de la chaleur dans l'espace de Laplace ne dépend ainsi que de la variable d'espace z et est donnée en équation (2. 11). Cette relation suppose néanmoins que le transfert de chaleur est unidirectionnel selon l'épaisseur de l'échantillon et qu'il y a une continuité du flux et de la température à l'interface $z = e_s$. Cette hypothèse, faite lors de l'expression des conditions aux limites des relations (2. 9), peut être appliquée à la vue de la faible épaisseur de l'échantillon (< 2 mm) devant les dimensions du plan de mesure (20 mm).

$$\Phi(z,p) = -\lambda S \frac{d\Theta(z,p)}{dz} \quad \text{où :} \quad \begin{cases} \Theta(z,p) = \int_0^{\infty} (T(z,t) - T_{\infty}) \exp(-pt) dt \\ \Phi(z,p) = \int_0^{\infty} \varphi(z,t) \exp(-pt) dt \end{cases} \quad (2. 11)$$

En tenant compte des conditions aux limites identifiées précédemment (équations (2. 10)), la solution peut être exprimée par l'équation (2. 12) avec le formalisme quadripolaire. Ainsi, la température T et le flux φ en faces avant et arrière de l'échantillon (indice 0 et e) sont reliés dans l'espace de Laplace par le biais de matrices de transfert. Ces matrices tiennent compte des réponses du substrat et du dépôt (indices s et d) ainsi que des pertes h . L'équation (2. 12) peut être illustrée par le schéma équivalent du système (par analogie électrique) qui est donné en Figure 2. 10 où $\Phi_{0,exc}$ et $\Phi_{e,exc}$ correspondent aux transformées de Laplace des termes sources non homogènes (excitations) apparaissant dans φ_0 et φ_e présentés en équations (2. 10) [184]. Dans notre cas $\Phi_{0,exc} = q_0$ et $\Phi_{e,exc}$ est nul.

$$\begin{bmatrix} \Theta(z=0,p) \\ Q(z=0,p) - h \Theta(z=0,p) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A_s & B_s \\ C_s & D_s \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_d & B_d \\ C_d & D_d \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Theta(z=e,p) \\ h \Theta(z=e,p) \end{bmatrix} \quad (2. 12)$$

$$\text{où : } A_i = D_i = \cosh\left(\sqrt{\frac{p}{\alpha_i}} e_i\right) ; B_i = \frac{1}{\lambda_i \sqrt{\frac{p}{\alpha_i}} S} \sinh\left(\sqrt{\frac{p}{\alpha_i}} e_i\right) ; C_i = \lambda_i \sqrt{\frac{p}{\alpha_i}} S \sinh\left(\sqrt{\frac{p}{\alpha_i}} e_i\right) \quad \text{et } i = s, d$$

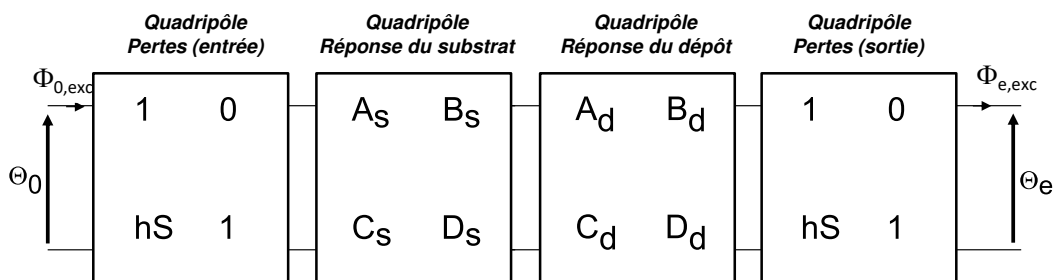


Figure 2. 10 : Modélisation de l'expérience par analogie électrique

La température en face arrière dans l'espace transformé (Θ_e) peut alors s'exprimer par l'équation (2. 13), où l'on peut s'affranchir de l'apport d'énergie q en normalisant le thermogramme par son maximum. L'équation (2. 13) subit alors une inversion numérique de Laplace sous Matlab[®] selon l'algorithme de De Hoog *et al.* [204] afin d'obtenir l'évolution temporelle de la température en face arrière de l'échantillon.

$$\Theta(z=e,p) = \frac{1}{C_{eq} + (A_{eq} + D_{eq})h + B_{eq}h^2} \quad \text{où :} \quad \begin{cases} A_{eq} = A_s A_d + B_s C_d \\ B_{eq} = A_s B_d + A_d B_s \\ C_{eq} = A_d C_s + A_s C_d \\ D_{eq} = A_s A_d + B_d C_s \end{cases} \quad (2. 13)$$

Les paramètres sensibles lors de l'inversion numérique peuvent être estimés par la méthode du contraste thermique décrit par Remy *et al.* [185]. Ceci permet de rendre compte de la différence de réponse en température des deux couches sollicitées au travers d'une courbe de contraste. Ici, elle est obtenue par la soustraction de la réponse du dépôt à celle du substrat suite au flash et est présentée en Figure 2. 11 (a). Dans notre cas, il est pratique de travailler avec les grandeurs suivantes : $t^* = \alpha_s t / e_s$ et $s^* = \sqrt{p^*}$ ($p^* = e_s^2 / \alpha_s$). Ceci permet de résoudre le problème en utilisant des grandeurs adimensionnelles, dont les paramètres variables du modèle définissent les coefficients de contraste K_1 , K_3 et Biot (Bi). Le coefficient K_1 représente le rapport des diffusivités thermiques, tandis que K_3 illustre celui des capacités volumiques. Le nombre de Biot permet quant à lui d'illustrer les pertes. Ces trois nombres sont donnés en équation (2. 14), où $e = e_s + e_d$. La température dans l'espace de Laplace $\tilde{\Theta}(z=e,p)$ est donc réécrite avec ces nombres en équation (2. 15).

$$K_1 = \frac{e_d}{e_s} \sqrt{\frac{\alpha_s}{\alpha_d}} \quad ; \quad K_3 = \frac{e_d \rho_d C_{p_d}}{e_s \rho_s C_{p_s}} \quad \text{et} \quad \text{Bi} = \frac{h e}{\lambda} \quad (2. 14)$$

$$\tilde{\Theta}(z=e,p) = \frac{1 + K_3}{\tilde{C} + (\tilde{A} + \tilde{D}) \text{Bi} + \tilde{B} \text{Bi}^2} \quad \text{où :} \quad \begin{cases} \tilde{A} + \tilde{D} = 2 \cosh(s^*) \cosh(K_1 s^*) + \left(\frac{K_1^2 + K_3^2}{K_1 K_3} \right) \sinh(s^*) \sinh(K_1 s^*) \\ \tilde{B} = \cosh(K_1 s^*) \frac{\sinh(s^*)}{s^*} + \cosh(s^*) \frac{\sinh(K_1 s^*)}{s^*} \frac{K_1}{K_3} \\ \tilde{C} = s^* \left[\left(\frac{K_3}{K_1} \right) \sinh(K_1 s^*) \cosh(s^*) + \sinh(s^*) \cosh(K_1 s^*) \right] \end{cases} \quad (2. 15)$$

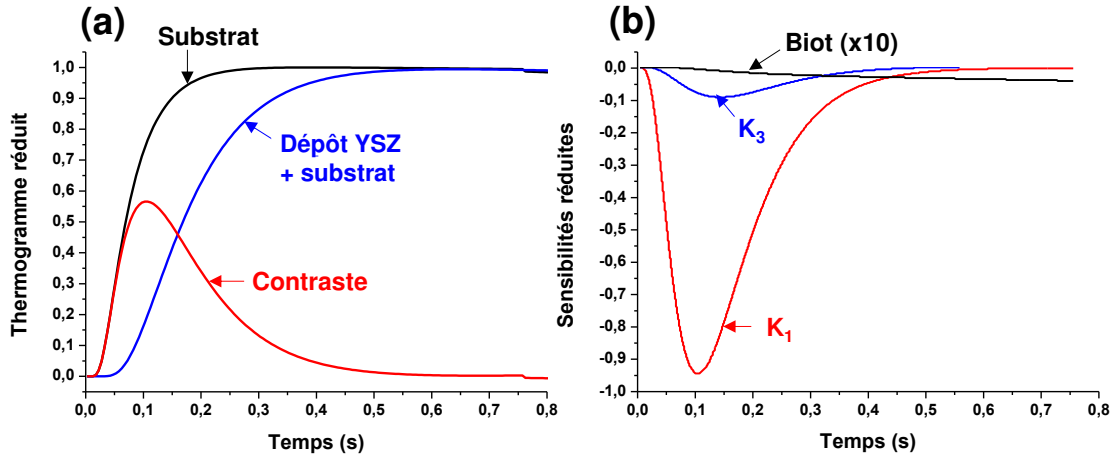


Figure 2. 11 : Courbes de contraste (a) et de sensibilités réduites aux paramètres du modèle (b)

La sensibilité de chacun des paramètres (S_j) au modèle (y_{mo}) peut être calculée par la formule (2. 16). La sensibilité du thermogramme à un paramètre donné permet de mesurer l'influence de variations faibles de ce paramètre sur le thermogramme modélisé et ainsi de voir s'il sera possible ou non de l'identifier avec précision [185]. Dans cette équation, β désigne le vecteur paramètre à estimer comprenant les paramètres β_j (ici K_1 , K_3 et Bi). L'emploi des sensibilités réduites S_j^* (équation (2. 17)) permet de les comparer entre elles, même dans le cas où elles ne présentent pas la même unité. Le profil des courbes de sensibilités réduites pour notre modèle est donné en Figure 2. 11 (b). Celle-ci montre que parmi les paramètres variables, seul le coefficient K_1 est sensible à l'inversion. Les faibles sensibilités au Biot et à K_3 vont induire des erreurs importantes. Pour cette raison, le coefficient K_3 sera fixé lors de l'estimation et les valeurs réelles de ρ_s , ρ_d , Cp_s et Cp_d obtenues respectivement par analyse d'images et DSC seront renseignées dans le modèle avant l'estimation.

$$S_{i,j} = \left. \frac{\partial y_{mo}(t_i; \beta)}{\partial \beta_j} \right|_{t, \beta_k \text{ pour } k \neq j} \quad \text{où } y_{mo}(t, \beta) = \sum_{j=1}^n S_j(t) \beta_j \quad (2. 16)$$

$$S_j^* = \beta_j S_j = \beta_j \left. \frac{\partial y_{mo}(t; \beta)}{\partial \beta_j} \right|_{t, \beta_k \text{ pour } k \neq j} \quad (2. 17)$$

La valeur du coefficient de contraste K_1 est ensuite obtenue à partir d'une estimation de type « moindres carrés non linéaire » en utilisant l'algorithme régularisé par décomposition en valeurs singulières (ou SVD, *Singular value decomposition*) de Levenberg-Marquardt [205,206]. Cet algorithme permet de minimiser l'écart quadratique entre le thermogramme simulé avec le modèle bicouche et les points expérimentaux en faisant varier les paramètres non fixés (ici le Biot et le coefficient K_1).

Nous avons choisi dans cette étude de présenter les estimations réalisées sur les thermogrammes de l'échantillon bicouche plutôt que sur la courbe de contraste. Dans ce cas, le thermogramme est normalisé par le maximum d'intensité avant l'estimation. Dans un second temps, on introduit un paramètre supplémentaire au modèle, non corrélé au Bi et à K_1 , qui permettra d'identifier ce maximum. Cette précaution permet de corriger une éventuelle erreur commise sur la normalisation préalable. La valeur nominale de ce paramètre sera proche de 1. La méthode de reconstruction est illustrée par la Figure 2. 12 pour un thermogramme pré-normalisé par son maximum d'intensité. La valeur de α_d est ensuite déduite à partir de la valeur estimée de K_1 et de la valeur de α_s obtenue lors d'un essai flash sur le substrat seul. Dans ce cas, on utilise l'équation (2. 13) pour réaliser l'estimation de α_s où $A_{eq} + D_{eq} = 2 \times A_s$, $B_{eq} = B_s$ et $C_{eq} = C_s$.

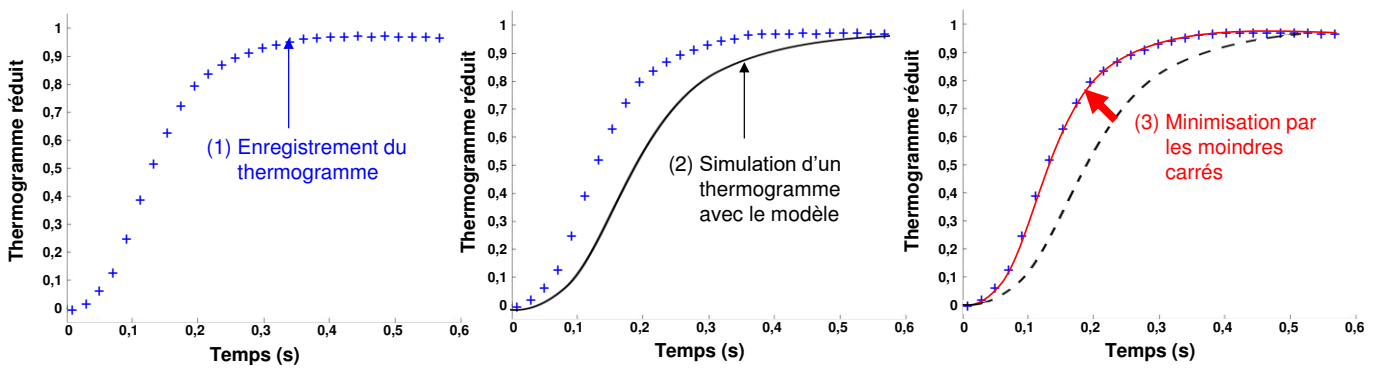


Figure 2. 12 : Méthode permettant l'estimation de la diffusivité thermique par méthode flash et reconstruction numérique par méthode inverse

L'erreur commise lors de la convergence sur le vecteur paramètre estimé $\hat{\beta}$ peut être déterminée par la matrice de covariance [185]. Cette matrice est donnée en équation (2. 18), où $\hat{\beta}$ est un vecteur comprenant les paramètres estimés \hat{K}_1 et \hat{Bi} . La diagonale de la matrice de covariance est reliée au carré des écart-types sur la valeur estimée de chacun des paramètres. Ceci permet de caractériser l'erreur induite par l'inversion numérique du fait de la présence d'un bruit de mesure sur le thermogramme expérimental (erreur stochastique).

$$\text{cov}(\hat{\beta}) \equiv \begin{pmatrix} \sigma_{\hat{K}_1}^2 & \text{cov}(\hat{K}_1, \hat{Bi}) \\ \text{cov}(\hat{K}_1, \hat{Bi}) & \sigma_{\hat{Bi}}^2 \end{pmatrix} \quad (2. 18)$$

L'écart-type lié à l'estimation numérique pour le paramètre \hat{K}_1 est de l'ordre de 2 %. Ceci est inférieur à l'écart-type obtenu entre les différentes mesures flash sur un même échantillon (2 – 6 %) et permet de s'assurer de la fiabilité de l'estimation. Dans le cas du nombre de Biot, l'écart-type lié à \hat{Bi} lors de l'estimation est quant à lui supérieur à 40 % du fait de sa faible sensibilité (Figure 2. 11 (b)) et ne permet donc pas une estimation précise des pertes h , considérées comme un paramètre d'ajustement.

2.2.2.2 Modèle bicouche 3D avec pertes thermiques

Pour l'estimation des paramètres dans les trois directions de l'espace, une transformée de Laplace (en temps) est associée à une transformée de Fourier-cosinus (dans l'espace) pour résoudre l'équation de la chaleur et déduire les propriétés du plan. Ce principe est décrit dans le livre de Maillet *et al.* [184]. La mesure flash est alors basée sur une excitation non uniforme de la surface de l'échantillon en focalisant la tâche du laser. Le système, supposé à une température uniforme au début de l'expérience ($T(x,y,z,t=0) = T_\infty$), peut être schématisé en Figure 2. 13. Dans ce cas, l'expression de l'équation de la chaleur peut s'écrire selon l'équation (2. 19), pour laquelle i peut être attribué au substrat (s) ou au dépôt (d).

$$\lambda_{x,i} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \lambda_{y,i} \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \lambda_{z,i} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = \rho_i C p_i \frac{\partial T}{\partial t} \quad \text{et} \quad i = s,d \tag{2. 19}$$

Conditions aux limites :

$$\left. \begin{aligned} \text{en } z = 0 : & \quad -\lambda_{z,s} \left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=0} = q(x,y,t) - h_0 (T_0 - T_\infty) \\ \text{en } z = e_s : & \quad -\lambda_{z,s} \left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=e_s} = -\lambda_{z,d} \left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=e_s} \\ \text{en } z = e : & \quad -\lambda_{z,d} \left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=e} = h_e (T_e - T_\infty) \\ \text{en } x \in \{0, L_x\} : & \quad -\lambda_{x,i} \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x \in \{0, L_x\}} = 0 \quad \text{et } i = s,d \\ \text{en } y \in \{0, L_y\} : & \quad -\lambda_{y,i} \left. \frac{\partial T}{\partial y} \right|_{y \in \{0, L_y\}} = 0 \quad \text{et } i = s,d \end{aligned} \right\} \tag{2. 20}$$

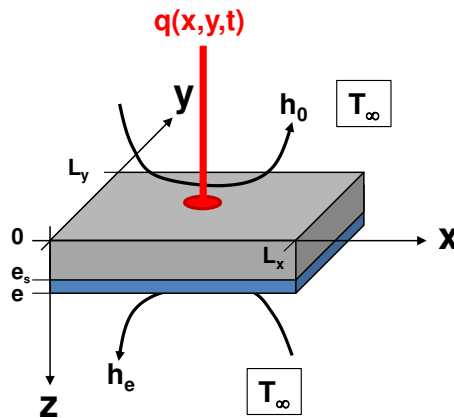


Figure 2. 13 : Principe de la mesure de la diffusivité thermique 3D (flash côté substrat)

Les transformées de Fourier-cosinus et de Laplace sont alors appliquées à la température et au flux, ce qui nous mène aux relations (2. 21) et (2. 22). Comme le système admet une infinité de solutions, les paramètres a_n et b_m sont posés. Ils correspondent aux harmoniques n et m du système généré par le flash localisé. Notons que le cas $n = m = 0$ correspond à un flash uniforme sur l'ensemble de la surface permettant alors de se retrouver dans la configuration de la partie précédente avec un modèle 1D.

$$\Theta(a_n, b_m, z, p) = \int_{t=0}^{+\infty} \int_{x=0}^{x=L_x} \int_{y=0}^{y=L_y} (T(x, y, z, t) - T_\infty) \cos(a_n x) \cos(b_m y) \exp(-pt) dx dy dt \quad (2. 21)$$

$$\Phi(a_n, b_m, z, p) = \int_{t=0}^{+\infty} \int_{x=0}^{x=L_x} \int_{y=0}^{y=L_y} \varphi(x, y, z, t) \cos(a_n x) \cos(b_m y) \exp(-pt) dx dy dt \quad (2. 22)$$

$$\text{où : } a_n = \frac{n \pi}{L_x} \quad \text{et} \quad b_m = \frac{m \pi}{L_y}$$

Les transformées intégrales permettent de résoudre l'équation de la chaleur (2. 19) en considérant les conditions aux limites définies par les relations (2. 20). Ici le choix d'une transformée intégrale en cosinus est justifié par l'hypothèse de pertes latérales nulles [184]. La solution peut une nouvelle fois être notée via le formalisme quadripolaire et est donnée en équation (2. 23) [184].

$$\begin{bmatrix} \Theta(a_n, b_m, z=0, p) \\ Q(a_n, b_m, p) - h \Theta(a_n, b_m, z=0, p) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A_{s,3D} & B_{s,3D} \\ C_{s,3D} & D_{s,3D} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_{d,3D} & B_{d,3D} \\ C_{d,3D} & D_{d,3D} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Theta(a_n, b_m, z=e, p) \\ h \Theta(a_n, b_m, z=e, p) \end{bmatrix} \quad (2. 23)$$

$$\text{où : } A_{i,3D} = D_{i,3D} = \cosh(\gamma_i e_i) ; B_{i,3D} = \frac{1}{\lambda_{z,i} \gamma_i} \sinh(\gamma_i e_i) ; C_{i,3D} = \lambda_{z,i} \gamma_i \sinh(\gamma_i e_i) \quad \text{et} \quad i = s, d$$

$$\text{et : } \gamma_i = \sqrt{a_n^2 \left(\frac{\alpha_{x,i}}{\alpha_{z,i}} \right) + b_m^2 \left(\frac{\alpha_{y,i}}{\alpha_{z,i}} \right) + \left(\frac{p}{\alpha_{z,i}} \right)} \quad \text{et} \quad i = s, d$$

Il est alors possible d'extraire la température de la face arrière de l'échantillon bicouche ($z = e$) dans l'espace transformé. Cette température est exprimée par la relation (2. 24).

$$\Theta(a_n, b_m, z=e, p) = \frac{Q(a_n, b_m, p)}{C_{3D} + (A_{3D} + D_{3D}) h + B_{3D} h^2} \quad \text{où :} \quad \begin{cases} A_{3D} = A_{s,3D} A_{d,3D} + B_{s,3D} C_{d,3D} \\ B_{3D} = A_{s,3D} B_{d,3D} + A_{d,3D} B_{s,3D} \\ C_{3D} = A_{d,3D} C_{s,3D} + A_{s,3D} C_{d,3D} \\ D_{3D} = A_{s,3D} A_{d,3D} + B_{d,3D} C_{s,3D} \end{cases} \quad (2. 24)$$

Cette équation (2. 24) peut ainsi prendre la forme finale (2. 25). Cette équation subit alors une transformée inverse de Laplace selon l'algorithme de De Hoog [204]. Une minimisation de chacune des harmoniques n et m par la méthode des moindres carrés est ensuite réalisée en utilisant l'algorithme régularisé par SVD de Levenberg-Marquardt afin de déterminer les valeurs de $\alpha_{x,d}$, $\alpha_{y,d}$ et $\alpha_{z,d}$.

$$\Theta(a_n, b_m, z=e, p) = \frac{Q(a_n, b_m, p)}{\left[\frac{\tanh(\gamma_s e_s)}{\tanh(\gamma_d e_d)} R_{\gamma,\lambda} + 1 \right] + h \left[R_{\gamma,\lambda}^2 + 2 R_{\gamma,\lambda} \frac{\tanh(\gamma_s e_s)}{\tanh(\gamma_d e_d)} + (1 + R_{\gamma,\lambda}^2) \tanh(\gamma_s e_s) \right] + h^2 \left[\frac{\tanh(\gamma_s e_s)}{\tanh(\gamma_d e_d)} \right]} \quad (2. 25)$$

$$\text{Où : } R_{\gamma,\lambda} = \frac{\lambda_{z,s} \gamma_s}{\lambda_{z,d} \gamma_d}$$

Comme dans le cas du modèle 1D, il est nécessaire de parfaitement connaître les propriétés thermiques du substrat ainsi que les valeurs de ρ_s et Cp_d . Ces deux dernières valeurs sont, pour rappel, obtenues par analyse d'images MEB et par DSC. Les propriétés thermiques du substrat sont supposées isotropes et les valeurs sont obtenues par méthode flash 1D utilisant un modèle d'estimation monocouche.

2.2.2.3 Dispositifs et méthodologie

Tout comme les mesures DSC, deux bancs expérimentaux, développés au LEMTA, ont été employés dans cette étude pour mener à bien la caractérisation de la diffusivité thermique de la couche barrière thermique (Figure 2. 14). Le dispositif « Lumix » est employé pour la mesure à température ambiante, et le banc haute température pour les mesures jusqu'à 1100 °C. Dans les deux cas, le flash est généré du côté du substrat et l'enregistrement du thermogramme est réalisé en face arrière, du côté du dépôt, en raison de la configuration des dispositifs de mesure utilisés (Figure 2. 14).

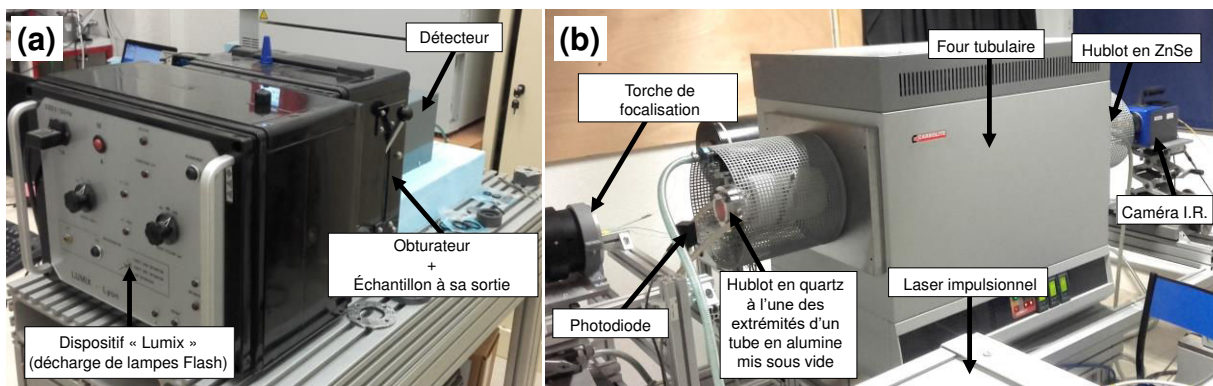


Figure 2. 14 : Dispositifs de mesure de la diffusivité thermique à température ambiante « Lumix » (a) et à haute température (b) développé au LEMTA (Université de Lorraine)

Les dépôts de zircon présentent un caractère semi-transparent aux longueurs d'ondes considérées lors des tests [207-209]. Afin de pouvoir détecter un signal, un dépôt de carbone colloïdal par pulvérisation est effectué sur la surface des échantillons. Ceci permet d'opacifier la couche afin de ne pas détecter la réponse du substrat au travers de la céramique sans pour autant perturber la mesure. Cette couche de carbone, d'une épaisseur de l'ordre de 30 μm , n'est pas dégradée et conserve son caractère opacifiant lors des mesures à haute température. Le caractère radiatif du dépôt n'est pas pris en compte dans le modèle menant à la détermination d'une conductivité thermique apparente.

2.2.2.3.1 Banc de mesure à température ambiante

Le dispositif « Lumix » comprend un ensemble de lampes flash permettant de délivrer une énergie de 750 J pendant 1 ms sur la surface d'échantillons carrés (20 mm x 20 mm). Un détecteur InSb I.R. [1,5 – 5,5 μm] permet de détecter l'évolution de la température en face arrière du flash. Ce dernier est refroidi par un moteur Stirling. Le flash est détecté par une photodiode déclenchant l'enregistrement du thermogramme. Ce dispositif ne permet pas de réaliser un flash localisé, aussi seule une estimation 1D est effectuée. Les données sont alors traitées avec le modèle 1D décrit précédemment sous le logiciel Matlab®.

2.2.2.3.2 Banc de mesure haute température

Le banc haute-température permet de réaliser simultanément les expériences de diffusivité transverse (utilisation de modèle 1D) et de diffusivité dans les trois directions de l'espace (modèle 3D). Ceci est rendu possible par l'emploi d'un laser impulsif muni d'une torche de focalisation permettant d'éclairer totalement un échantillon carré de (40 mm x 40 mm) via une tâche laser de 40 mm de diamètre (mesure 1D) ou de focaliser la tâche sur un diamètre de 10 mm (mesure 3D). Un laser Néodyme-verre de 50 J polarisé (100 – 300 μs), fourni par la société Quantel, est utilisé. Il émet une longueur d'onde de 1053 nm.

Les échantillons sont introduits au centre d'un four tubulaire de la société Carbolite®. Ce dernier permet d'assurer une homogénéité de température de ± 3 °C au sein d'un tube en alumine de 60 cm jusqu'à la température de mesure de 1100 °C. Les échantillons sont maintenus dans un porte échantillon réalisé en Stumatite. Deux hublots sont positionnés aux extrémités du tube en alumine afin de protéger la torche de focalisation (hublot en quartz) et la caméra IR (hublot en ZnSe) du flux émis par le four à haute température. Ceci permet également de réaliser les essais sous vide.

La réponse au flash est enregistrée par une caméra IR Cedip® Titanium SC7000 présentant une bande [1,5 – 5,5 μm]. Celle-ci est également refroidie par un moteur Stirling. La résolution maximale est de 640 x 512 pixels pour une fréquence d'acquisition de 100 Hz. Un fenêtrage peut être effectué pour augmenter la fréquence d'acquisition à 200 Hz. Le temps d'intégration peut être adapté de 1 μs à 20 ms en fonction de l'intensité du signal mesuré. Différents filtres de mesure sont compris dans le dispositif de détection afin d'atténuer le bruit issu du chauffage des échantillons au sein du four tubulaire. Une correction de non uniformité est réalisée préalablement aux mesures, afin de s'assurer que chacun des pixels donne une réponse similaire à un flux de photons incident identique. L'enregistrement du film thermographique est effectué avec le logiciel Altair®. Le thermogramme est ensuite extrait et exploité sous Matlab®. Le flash est détecté par une

photodiode située à la sortie de la torche de focalisation du laser (Figure 2. 14). La méthode d'extraction des données est décrite en détail par Y. Souhar dans sa thèse de doctorat [174]. Afin de déterminer l'image initiale correspondant à l'instant du flash ($t = 0$ s), le signal d'une photodiode sensible au flash est enregistré en parallèle du signal thermographique.

2.3 Résistance du revêtement

Deux techniques ont été employées pour éprouver les dépôts SPS réalisés. En premier lieu, le dispositif et la méthodologie liés à la mesure de la résistance au cyclage thermique sont décrits. Dans un second temps, le protocole de mise en évidence du caractère anti-CMAS est détaillé.

2.3.1 Cyclage thermique

Le principe de la technique a été abordé dans le chapitre précédent. Les essais sont réalisés sur le site de Safran Aircraft Engines à Villaroche (77550). Les échantillons sont placés dans un four à moufle instrumenté permettant de contrôler précisément la température. Un dispositif coulissant permet de déplacer les échantillons entre le four à 1100 °C et l'extérieur, où sont positionnées des buses de refroidissement, comme précédemment décrit par le schéma de la Figure 1. 43.

Chaque cycle est composé d'une montée en température de 15 min jusqu'à une consigne de 1100 °C. La température est maintenue pendant 1 h. Les échantillons sont ensuite refroidis sous air comprimé pendant 15 min. La température à la fin des 15 min de refroidissement est inférieure à 80 °C. Le cycle thermique employé et les moyens expérimentaux utilisés sont présentés en Figure 2. 15.

Le critère d'échec est fixé à un taux d'écaillage du dépôt représentant 20 % de la surface globale de pion circulaire de 2,5 cm de diamètre. Les échantillons ayant échoué sont ensuite analysés en coupe MEB. De manière usuelle, 3 échantillons sont testés afin de déterminer la dispersion des résultats qui peut dépasser les 200 cycles pour ce type de test.

Dans tous les cas, un échantillon de référence YSZ obtenu par EB-PVD sur AM1 revêtu β -(Ni,Pt)Al est cyclé en comparaison. Le critère d'acceptation fixé pour l'étude est de 500 cycles à la vue des résultats de la littérature pour des tests similaires [62,114], et avec pour objectif d'atteindre les valeurs de la référence EB-PVD cyclée.

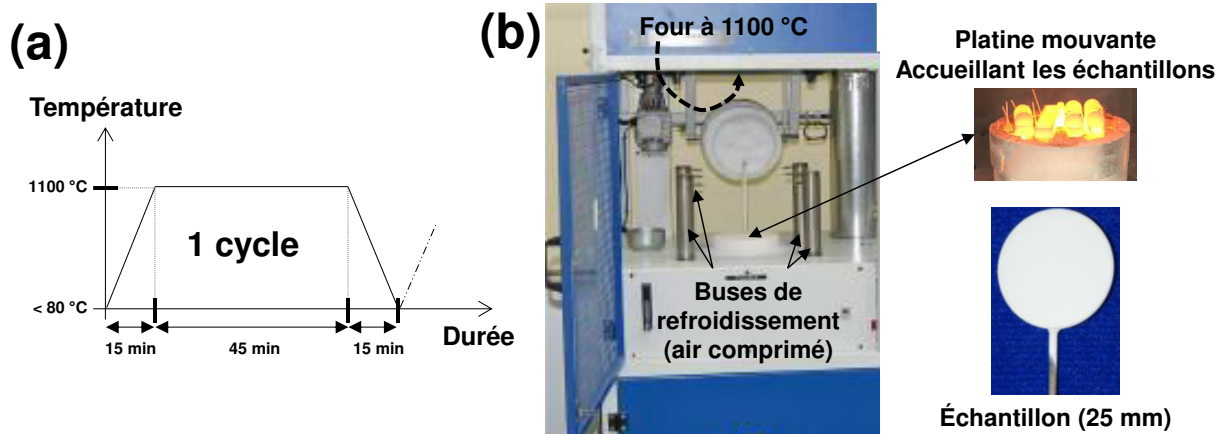


Figure 2. 15 : Cycle thermique utilisé lors des essais de cyclage (a) et moyens utilisés pour l'étude (b) – images fournies par Safran

2.3.2 Tests d'infiltration CAS

2.3.2.1 Synthèse du CAS

La composition anti-CMAS a été sélectionnée à partir de la revue bibliographique du Chapitre 1. Celle-ci est décrite par l'ONERA et présente la composition suivante : 23,5 % CaO - 15,0 % Al₂O₃ - 61,5 % SiO₂ (en % massique) [196]. Ce CMAS, ne contenant pas de MgO, sera nommé CAS dans la suite de cette étude.

Le CAS, fourni par Safran, est synthétisé en trois étapes. En premier lieu, les précurseurs oxydes sont mélangés puis broyés. En second lieu, le mélange est traité thermiquement à 1500 °C. Enfin une trempe à l'eau permet la vitrification. Le CAS présente alors un point de fusion de 1185 °C proche du point de fusion théorique [98]. Le CAS synthétisé présente un diffractogramme caractéristique d'un verre amorphe (Figure 2. 16). Afin d'être réparti sur la surface de l'échantillon, le CAS est broyé manuellement dans un mortier en agate.

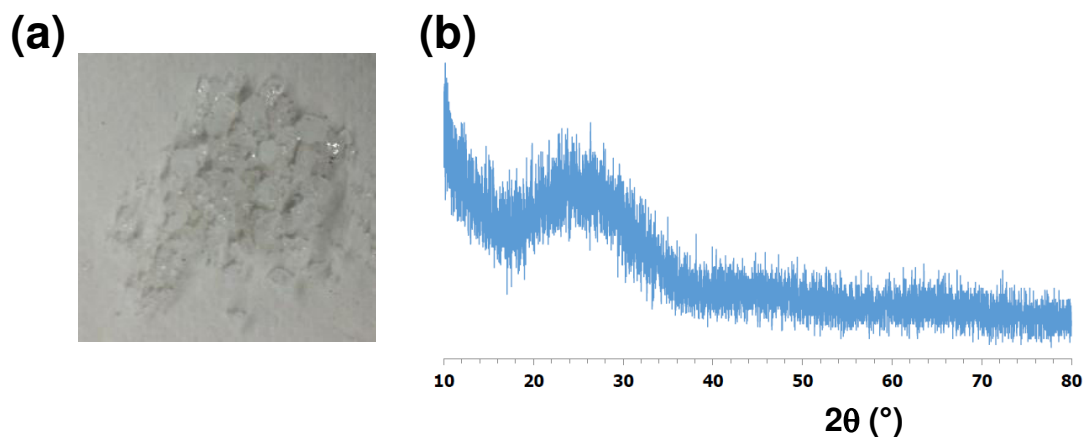


Figure 2. 16 : CAS synthétisé (a) et diffractogramme associé (b)

2.3.2.2 Méthodologie d'infiltration

Le test de résistance au CMAS est ensuite effectué au sein d'un four électrique LH 216/14 de la société Nabertherm®. La montée est imposée à 300 °C.h^{-1} afin d'atteindre la température de palier (entre 1200 °C - 1300 °C dans cette étude). Un palier de 1 h est réalisé pour permettre de tester la réactivité de nos dépôts aux CAS. La descente en température est fixée à 1000 °C.h^{-1} , puis suit l'inertie du four.

La concentration de CAS utilisée lors de l'infiltration est fixée à 30 mg.cm^{-2} . La zone infiltrée présente une surface de 1 cm^2 ou $0,5\text{ cm}^2$, en fonction de la taille des échantillons afin d'éviter les effets de bord.

Les échantillons infiltrés sont ensuite découpés puis observés par MEB avec analyse EDS pour analyser la pénétration du CAS au travers des différentes couches composant notre système. Afin de pallier un éventuel décollement de la zone infiltrée lors de la phase de tronçonnage, l'échantillon est mis en résine préalablement à la découpe. Les protocoles de mise en résine et de polissage sont identiques à ceux décrits précédemment dans ce chapitre.

Conclusion

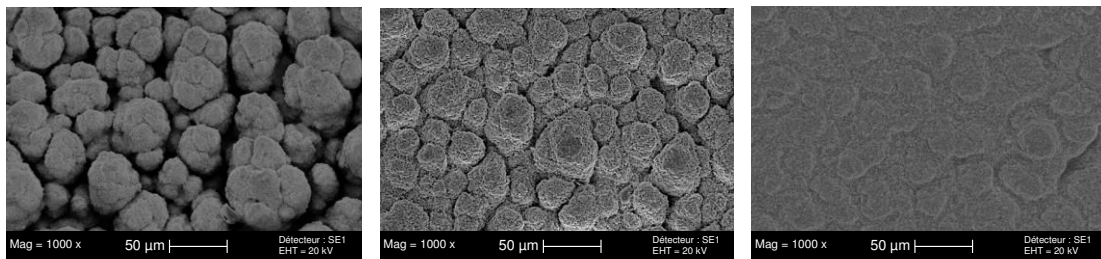
Dans ce chapitre, les différentes suspensions ainsi que et les moyens de mise en œuvre des dépôts par projection plasma de suspensions ont été présentés. Les techniques de caractérisation permettant de contrôler la qualité du dépôt ont été décrites.

La caractérisation de la morphologie sera réalisée par observation des échantillons en microscopie électronique à balayage (MEB). Le traitement par analyses d'images permettra de déterminer le taux de porosité des couches ainsi que, le cas échéant, la taille des colonnes observées en surface. Les phases cristallographiques des poudres et des dépôts seront, quant à elles, identifiées par diffraction des rayons X.

Dans le cas particulier de l'analyse suite aux essais d'infiltration chimique de type CAS, également décrite dans ce chapitre, l'analyse MEB par détection EDS sera utilisée. Ceci permettra de mettre en évidence la formation de phases nouvelles et/ou l'infiltration des dépôts.

Les moyens particuliers, liés à la détermination de la résistance au cyclage thermique ou de la conductivité thermique sont présentés. Une attention particulière est portée à la description des modèles d'estimation numérique permettant de déterminer une conductivité thermique apparente de revêtements céramiques déposés sur un substrat métallique, dans l'épaisseur (mesure 1D) et dans le plan (mesure 3D) du dépôt.

Chapitre 3. Contrôle de la microstructure YSZ colonnaire obtenue par SPS



Modulation de la microstructure SPS : colonnes → colonnes compactes

Introduction

La revue bibliographique a permis l'identification des dépôts colonnaires réalisés par projection plasma de suspensions, comme des microstructures d'intérêt pour l'amélioration des systèmes barrières thermiques. Si le mécanisme général à l'origine de la génération de ces microstructures, i.e. la déviation des plus petites particules par le jet plasma, semble faire consensus dans la communauté scientifique, de nombreuses études restent à mener afin de les maîtriser totalement.

Il est difficile de trouver, dans la littérature, des études décrivant en détail la morphologie ou l'organisation des colonnes en lien avec les paramètres de projection employés. Certains paramètres clés, ont néanmoins été identifiés comme ayant un impact sur la microstructure. On relève notamment la rugosité du substrat, la taille des particules, la quantité de matière traitée ou encore le solvant [62,114,171-173]. En revanche, aucune méthodologie n'est clairement identifiée en vue de sélectionner un mélange plasmagène susceptible de conduire à une structure colonnaire. Seuls une faible taille de particules associée à un nombre de Stokes inférieur à 1 sont préconisés [136,155,171].

L'objectif de ce troisième chapitre est, en premier lieu, de proposer un outil permettant de sélectionner des mélanges plasmagènes susceptibles de former des dépôts SPS colonnaires. Dans un second temps, deux mélanges plasmagènes seront sélectionnés afin de mettre en évidence l'influence d'autres paramètres sur la morphologie obtenue.

Seules les suspensions YSZ sont utilisées dans ce chapitre. L'objectif final est de sélectionner des conditions de projection permettant la réalisation de couches YSZ colonnaires qui présentent des caractéristiques morphologiques optimales en vue de leur caractérisation dans le Chapitre 4. Les architectures YSZ/GZ, réalisées et présentées dans le Chapitre 5 de ce manuscrit, s'appuieront sur les conclusions de ce Chapitre 3.

3.1 Approche prédictive de la microstructure colonnaire par SPS

3.1.1 Théorie et hypothèses

Afin de déterminer un critère de formation de structures colonnaires, nous prenons appui sur le mécanisme de formation décrit par Van Every *et al.* et illustré par la Figure 1. 37 du Chapitre 1 [171]. Est formulée l'hypothèse suivante : deux vitesses de croissance, normale et latérale, sont à considérer pour décrire la croissance d'un « défaut » colonnaire.

La vitesse de croissance normale de la couche v_{\perp} décrit, selon l'équation (3. 1), l'évolution de l'épaisseur du dépôt e en fonction du temps de réalisation du dépôt t . Est par

ailleurs posée l'hypothèse que cette vitesse de croissance normale est principalement liée à la fusion et à l'étalement des plus grosses particules traitées au sein du plasma, qui ne subissent aucune déviation (ou peu) au voisinage du substrat. La vitesse de croissance latérale $v_{//}$, quant à elle, décrit selon l'équation (3. 2) l'évolution du diamètre moyen des colonnes D , en fonction du temps de réalisation du dépôt t . Cette vitesse est supposée principalement liée à la fusion et à l'étalement de particules fines ayant une composante de vitesse parallèle au substrat. Ces vitesses sont illustrées par la Figure 3. 1.

$$v_{\perp} = \frac{de}{dt} \quad (3. 1)$$

$$v_{//} = \frac{dD}{dt} \quad (3. 2)$$

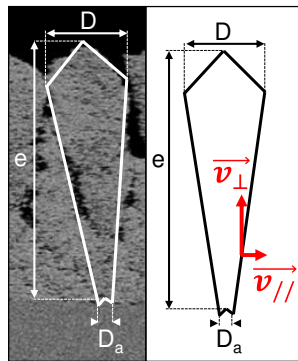


Figure 3. 1 : Définition des vitesses de croissance normale (v_{\perp}) et latérale ($v_{//}$)

Il semble alors pertinent de sélectionner deux critères à associer à chacune des deux composantes de la vitesse de croissance. L'utilisation de nombres adimensionnels peut ainsi être envisagée.

La vitesse de croissance normale peut être reliée au rendement de projection, représentatif de la capacité du plasma à fondre les particules. Le coefficient d'échange h , traduisant la quantité de chaleur échangée entre le plasma et les particules semble donc être adapté pour décrire v_{\perp} . Celui-ci est calculé en sortie de torche par l'emploi des nombres de Nusselt, de Reynolds et de Prandtl au travers de la corrélation de Ranz-Marshall décrite dans le Chapitre 1 par les relations (1. 8) à (1. 11). Un nombre de Reynolds modifié, Re^* , pour lequel seule la vitesse du plasma v_g est considérée, est décrit en équation (3. 5). Aucun facteur correctif, lié par exemple aux effets de raréfaction ou de gradient thermique, n'est apporté. L'objectif n'est pas de déterminer la valeur exacte des différents nombres employés, mais uniquement de permettre un classement parmi différents mélanges de gaz plasmagènes. Un coefficient de transfert de chaleur modifié, noté h^* , supposé proportionnel à la vitesse v_{\perp} , est donc défini. Il est exprimé par la relation (3. 4).

$$\text{Re}^* = \frac{\rho_g v_g d_p}{\eta_g} \quad (3.3)$$

$$h^* = \frac{2 \lambda_g}{d_p} + 0,66 \left(\frac{\rho_g v_g}{d_p} \right)^{1/2} \left(\frac{\lambda_g^2 C_{p_g}}{\eta_g^{1/2}} \right)^{1/3} \propto v_{\perp} \quad (3.4)$$

La vitesse de croissance latérale $v_{//}$ peut, quant à elle, être liée au nombre de Stokes décrit dans le Chapitre 1, en équation (1. 15). Ce nombre décrit la capacité du jet plasma à dévier les particules de petite taille [136]. Son calcul nécessite cependant la connaissance de la vitesse des particules ou la détermination de l'épaisseur de la couche limite à l'approche du substrat. Nous souhaitons dans notre cas identifier un critère ne nécessitant pas de mesures expérimentales préalables. Un nombre de Stokes modifié, défini en équation (3. 5) et noté St^* , supposé proportionnel à $v_{//}$, est donc calculé en sortie de torche. Dans cette relation, la vitesse des particules (v_p) est considérée égale à la vitesse du jet plasma (v_g) obtenue par la relation (1. 5). L'épaisseur de la couche limite l_{CL} , proportionnelle à l'inverse de la racine carrée de la vitesse du plasma [131], est remplacée par le nombre $l_{CL}^* = 1 / \sqrt{v_g}$.

$$\text{St}^* = \frac{\rho_p d_p^2 v_g}{\eta_g l_{CL}^*} \propto v_{//} \quad (3.5)$$

Cette méthodologie permet, pour une suspension donnée, caractérisée par une taille de particules d_p ainsi que par la masse volumique ρ_p et la capacité calorifique du matériau projeté C_{p_p} , d'associer un couple de paramètre (St^*, h^*) à un mélange de gaz plasmagènes. Ces couples sont ensuite reportés dans un diagramme $h^* = f(\text{St}^*)$. Afin de tracer ce diagramme l'enthalpie H_g et le débit massique de gaz D_g , associés aux différentes conditions plasma, doivent être déterminés. Il est ainsi possible de calculer les propriétés v_g , η_g , λ_g et ρ_g du plasma pour une température T_g du plasma correspondant à l'enthalpie H_g relevée. Ces données sont calculées numériquement en utilisant le logiciel ALEX® et correspondent aux propriétés du plasma en sortie de tuyère.

Des couples (St^*, h^*) ont été calculés pour différents mélanges de gaz plasmagènes avec la suspension YSZ/0,5_{EtOH}, présentant un diamètre médian de particules de l'ordre de 0,5 μm dispersées en milieu alcoolique. La masse volumique ρ_p de YSZ est considérée égale à 6100 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ [40].

Les dépôts SPS réalisés selon les différents mélanges de gaz plasmagènes ont permis de déterminer une zone de croissance colonnaire au sein du diagramme $h^* = f(St^*)$. Ces diagrammes sont nommés ZC – ZNC, ZC désignant une zone colonnaire et ZNC, une zone non colonnaire. Les mélanges plasmagènes évalués et les couples (St^*, h^*) associés sont résumés dans le Tableau 3. 1.

Tableau 3. 1 : Mélanges plasmagènes testés avec la suspension YSZ/0,5_{EtOH} et couples (St^*, h^*) associés

Conditions plasma	Ar (%)	He (%)	H ₂ (%)	St*	h* (x10 ⁷ W.m ⁻² .K ⁻¹)
(1)	77	18	5	0,48	0,90
(2)	67	28	6	0,84	0,94
(3)	66	30	4	0,63	1,01
(4)	64	32	4	0,71	0,96
(5)	62	38	0	0,71	0,42
(6)	61	39	0	0,54	0,65
(7)	58	37	5	0,88	1,01
(8)	57	39	4	0,70	1,05
(9)	56	38	6	0,74	1,09
(10)	56	33	11	0,94	1,19
(11)	52	36	12	0,85	1,24
(12)	50	50	0	0,44	1,23
(13)	47	47	6	0,68	1,28
(14)	35	59	6	0,69	1,42

3.1.2 Diagrammes de zone : colonnaire – non colonnaire (ZC - ZNC)

3.1.2.1 Cas n°1 : YSZ/0,5_{EtOH} et Ra faible

Dans un premier temps, les dépôts SPS ont été réalisés avec la suspension YSZ/0,5_{EtOH}, sur un substrat en acier inoxydable de rugosité fixée à 0,6 μm , en employant les mélanges plasmagènes (1) à (14) du Tableau 3. 1. La distance de projection, la vitesse d'éclairement, le taux de charge de la suspension et le débit d'injection sont des paramètres fixés. Les microstructures associées sont présentées en Figure 3. 2.

Les mélanges plasmagènes permettant la croissance de structures colonnaires bien définies, comprenant à la fois des colonnes et des espaces colonnaires marqués, sont symbolisés par des triangles dans le diagramme de zone ZC - ZNC de la Figure 3. 3. Les structures présentant des morphologies homogènes et/ou colonnaires compactes sont représentées par des carrés sur le diagramme. La structure colonnaire compacte est définie comme présentant des « défauts » colonnaires, mais peu, voire pas, d'espaces inter-colonnaires.

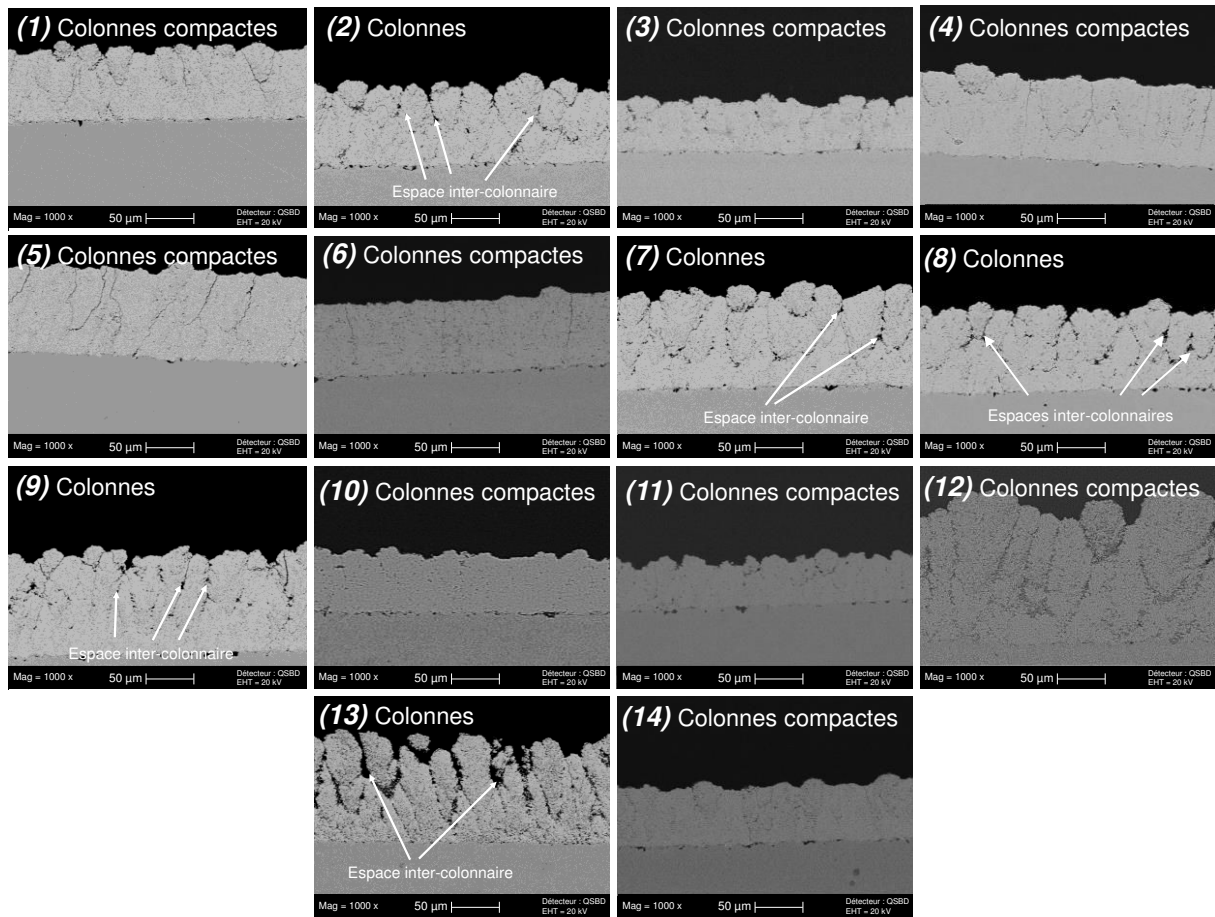


Figure 3. 2 : Microstructures obtenues par projection SPS de la suspension YSZ/0,5_{EtOH} sur des substrats en acier inoxydable présentant un Ra de 0,6 μm. Les numéros correspondent aux mélanges de gaz plasmagènes du Tableau 3. 1.

Il apparaît clairement, sur le diagramme ZC – ZNC, trois zones distinctes. La zone colonnaire ZC, relativement étroite, sépare deux zones non colonnaires ZNC. Contre toute attente, le diagramme met en évidence que des mélanges gazeux caractérisés par de très petits nombres St^* (mélanges (6) et (12)) mènent à des dépôts relativement homogènes, alors que les mélanges (2) ou (7), de St^* plus élevés, présentent des colonnes et des espaces inter-colonnaires. Un ratio adapté entre St^* et h^* , permettant le développement d'un cône évoluant par la suite en une colonne, semble ainsi déterminant. En effet, en considérant qu'un St^* très faible mène à un développement latéral très important, si la vitesse de croissance normale n'est pas suffisamment grande, les colonnes se chevauchent immédiatement donnant lieu à une microstructure colonnaire compacte. Ceci est illustré en Figure 3. 4.

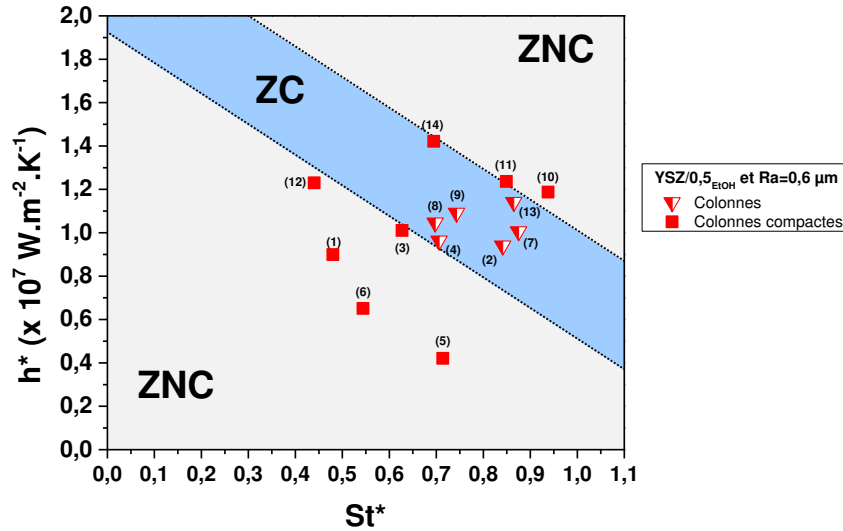


Figure 3. 3 : Diagramme de zone ZC-ZNC associé aux dépôts YSZ/0,5_{EtOH} pour un substrat présentant un Ra de 0,6 µm. Les numéros correspondent aux mélanges de gaz plasmagènes du Tableau 3. 1.

Dans le cas de la zone ZNC présentant des h^* élevés, la vitesse de croissance normale est bien supérieure à la vitesse de croissance latérale. Les particules impactant le substrat de façon latérale n'ont alors qu'une contribution minimale au développement de la microstructure. Ce cas est également illustré en Figure 3. 4, où St^* est le plus élevé.

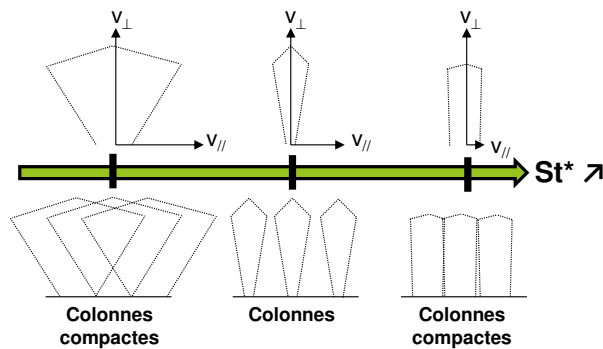


Figure 3. 4 : Schématisation des ratios de vitesse de croissance menant à des structures colonnaires ou colonnaires compactes par SPS

3.1.2.2 Cas n°2 : YSZ/0,5_{EtOH} et Ra fort

La rugosité du substrat est un paramètre important pour la formation de colonnes, influençant notamment leur taille [114,172]. Des dépôts SPS ont été réalisés en employant les mêmes mélanges plasmagènes (1) à (14) du Tableau 3. 1, pour une rugosité (Ra) du substrat plus élevée que précédemment, mesurée à 1,5 µm sur un substrat en acier inoxydable. Les dépôts ont été réalisés pour des conditions de projection identiques par ailleurs. Les microstructures associées sont présentées en Figure 3. 5.

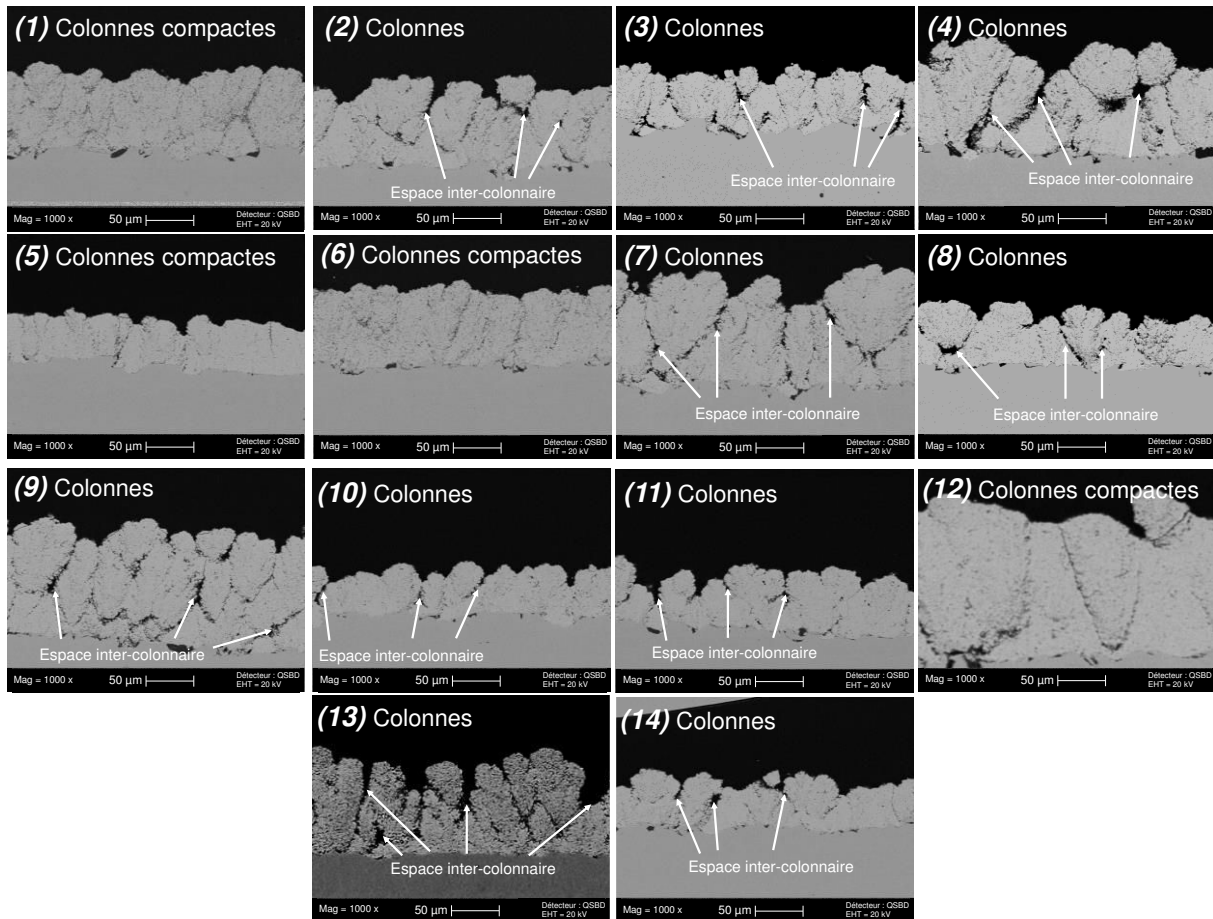


Figure 3. 5 : Microstructures obtenues par projection SPS de la suspension YSZ/0,5_{EtOH} sur substrat en acier inoxydable présentant un Ra de 1,5 µm. Les numéros correspondent aux mélanges de gaz plasmagènes du Tableau 3. 1.

Les résultats sont représentés en bleu sur un diagramme de zones ZC - ZNC en Figure 3. 6, où les conditions qui mènent à des dépôts colonnaires sont symbolisées par des triangles vides. Les données issues de ces dépôts réalisés sur substrats plus rugueux sont comparées à celles obtenues avec les substrats de Ra égal à 0,6 µm sur le même diagramme ZC - ZNC. De nombreux dépôts, précédemment homogènes ou colonnaires compacts, se voient dotés d'espaces inter-colonnaire plus marqués, nous permettant de les considérer comme colonnaires. C'est en particulier le cas des dépôts qui se situaient en limite de la zone ZC du diagramme de la Figure 3. 3., tels que ceux réalisés avec les mélanges plasma (10), (11) et (14) à h^* élevé ou avec le mélange plasma (3), à h^* plus faible.

Une augmentation de la rugosité permet donc d'élargir la zone colonnaire du diagramme ZC - ZNC. Ceci a pour conséquence que la zone ZNC, précédemment observée pour des h^* élevés n'est, dans ce cas, plus mise en évidence. L'augmentation de la rugosité semble avoir moins d'impact sur la zone ZNC inférieure (h^* plus faible). Pour rappel, dans cette zone, la contribution normale à la croissance de la couche est bien plus faible que la

contribution latérale menant à un recouvrement prématuré des colonnes quelle que soit la rugosité.

Dans le cas des h^* élevés, où la contribution normale à la vitesse de croissance de la couche est importante, une augmentation de la rugosité semble plus favorable à la croissance de colonnes. La taille des aspérités, plus importante, permet probablement d'augmenter la capacité des plus fines particules à « s'accrocher » initiant alors un « défaut » colonnaire.

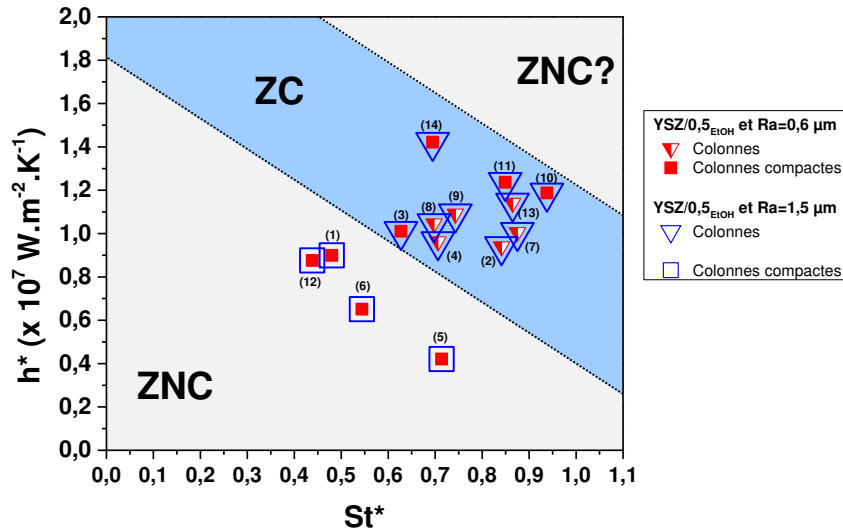


Figure 3. 6 : Diagramme de zone ZC-ZNC associé aux dépôts YSZ/0,5_{EtOH} pour un substrat présentant un Ra de 1,5 µm. Les numéros correspondent aux mélanges de gaz plasmagènes du Tableau 3. 1.

3.1.3 Limites de l'approche et choix de conditions plasma d'intérêt

Cette approche empirique permet de sélectionner des conditions plasma susceptibles de former des structures colonnaires. Le tracé d'un diagramme $h^* = f(St^*)$ met, en effet, en évidence une zone colonnaire ZC, plus ou moins large. Dans le cas n°1, cette zone est centrée sur une droite caractérisée par un coefficient directeur $\Delta h^* / \Delta St^* = -1,5 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ et une ordonnée à l'origine $h^*_0 = 2,2 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$. La sélection d'un mélange plasma remplissant cette condition permettra de former un dépôt présentant colonnes et espaces inter-colonnaires. Une augmentation de la rugosité, permettant d'élargir la zone de tolérance autour de l'ordonnée à l'origine h^*_0 , peut être envisagée afin de faciliter l'obtention d'une structure colonnaire.

La zone ZNC, décrite comme non colonnaire, inclut cependant des dépôts « colonnaires » présentant un aspect compact. Ces parties du diagramme de zone doivent sûrement inclure une zone colonnaire compacte (ZCC) qui n'a pas été mise en évidence avec le nombre limité de conditions testées dans cette étude. Il pourrait être intéressant de multiplier les conditions plasma pour déterminer ces zones.

Il apparait clairement que, si h^* permet d'identifier des mélanges plasma permettant de se rapprocher d'une zone de construction colonnaire, ce nombre n'est pas strictement proportionnel à v_{\perp} . Ceci est illustré par les différents taux de dépôt mesurés en $\mu\text{m}/\text{passe}$ et présentés dans le Tableau 3. 2. Ainsi, même si un mélange plasmagène se caractérise par un coefficient d'échange h^* important, i.e. une grande capacité à échanger sa chaleur, s'il ne possède pas une enthalpie suffisante, le traitement des particules sera limité. Le temps de séjour au sein du plasma, notamment influencé par la vitesse du plasma (v_g), est également important. Ce temps, alloué aux échanges thermiques plasma-particules, n'est pas pris en compte ici. Il est probable que l'emploi d'un critère considérant à la fois l'enthalpie et la capacité d'échange thermique permettrait d'accroître la précision des diagrammes de zone. Il serait peut-être même possible de visualiser des zones colonnaires compactes (ZCC). L'objectif de ce travail de thèse étant uniquement de déterminer un critère permettant de choisir des conditions plasmagènes favorables à la croissance colonnaire, ce type d'implémentation ne sera pas étudié.

Tableau 3. 2 : Taux de dépôt associés aux mélanges plasma testés avec YSZ/0,5_{EtOH}

Conditions plasma	h^* ($\times 10^7 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$)	H_g ($\times 10^6 \text{ J.Kg}^{-1}$)	v_g (m.s^{-1})	Taux de dépôt# ($\mu\text{m}/\text{passe}$)
(1)	0,90	16,7	1803	1,20
(2)	0,94	17,5	2747	1,16
(3)	1,01	19,9	2148	1,15
(4)	0,96	18,1	2406	1,15
(5)	0,42	8,4	2787	1,09
(6)	0,65	11,9	2284	1,05
(7)	1,01	18,6	2871	0,80
(8)	1,05	20,4	2397	0,74
(9)	1,09	20,8	2512	0,67
(10)	1,19	22,4	2919	0,67
(11)	1,24	23,4	2738	0,66
(12)	1,23	14,7	2332	1,14
(13)	1,28	21,9	2906	1,15
(14)	1,42	26,6	2572	0,53

#Pour une vitesse d'éclairement de 1 m.s^{-1} et une distance de projection de 50 mm

Par ailleurs, l'approche proposée ne tient pas compte de nombreux paramètres qui influencent la construction colonnaire et qui pourraient permettre de moduler la morphologie des dépôts. Si la rugosité du substrat a été décrite comme permettant d'élargir considérablement le panel de conditions plasma permettant la croissance colonnaire, la morphologie des colonnes n'a pas été étudiée en détail. Les différents dépôts considérés comme colonnaires présentent, en effet, des morphologies dissemblables.

Ce type de démarche semble néanmoins pertinente au regard d'une étude récente [210]. En effet dans celle-ci, R. Chidambaram et S. Sampath ont présenté différentes microstructures colonnaires obtenues par SPS. Des mesures de température et de vitesse des particules ont été effectuées pendant le dépôt. Les résultats sont présentés sous la forme d'un diagramme température = $f(\text{vitesse})$. Bien que l'objet de leur étude ne porte pas sur la détermination d'un critère de formation des structures colonnaires, les résultats suivent une tendance similaire à celle obtenue par notre modèle, où les structures colonnaires bien définies semblent former une zone (Figure 3. 7). Par analogie avec notre étude, la température des particules mesurées expérimentalement pourrait être considérée comme représentative de la capacité du plasma à transférer sa chaleur (h^*), tandis que l'évolution de la vitesse des particules serait liée au nombre St^* (on rappelle que $St^* = f(\rho_p, d_p, \eta_g) \times v_g^{3/2}$). La similarité entre les résultats force à croire qu'il est possible de trouver un critère de formation de colonnes fiable lié à la fois à la vitesse du plasma (capacité à dévier les particules) et au rendement associé au jet plasma (capacité à fondre les particules).

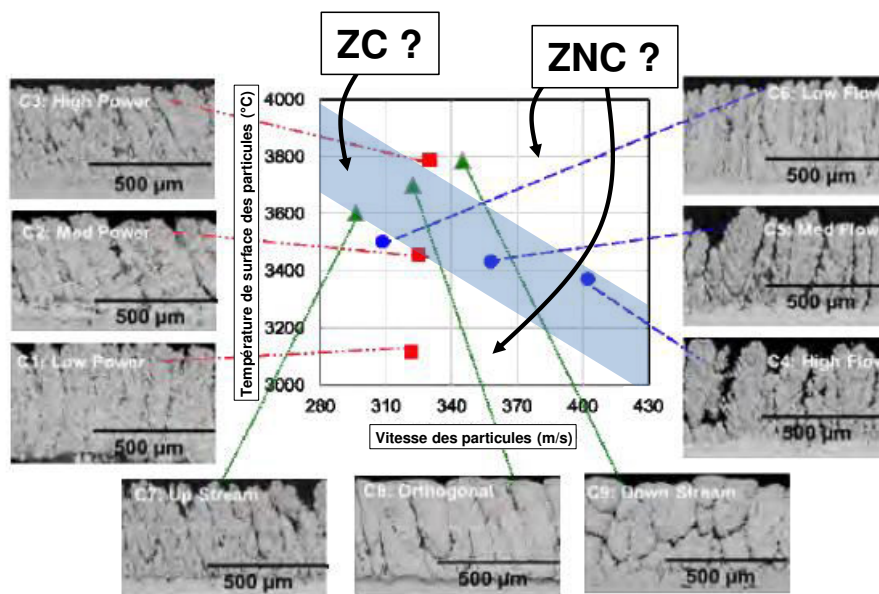


Figure 3. 7 : Analogie entre le modèle empirique décrit dans cette étude et une étude de la littérature classant les microstructures SPS en fonction de la température et de la vitesse des particules mesurées pendant la réalisation du dépôt. Adapté de [210]

L'objectif de la seconde partie de ce Chapitre 3 va porter sur l'identification d'un certain nombre de paramètres de projection influant sur la morphologie des revêtements colonnaires SPS. Ceci, outre le perfectionnement du modèle empirique de prévision de microstructure, permettra surtout de réaliser des dépôts SPS colonnaires présentant des microstructures optimisées.

Deux conditions plasma, **(12)** et **(13)**, ont été sélectionnées. Ces deux dépôts SPS présentent des microstructures qualifiées de colonnaire pour le plasma **(13)** et colonnaire compacte pour le plasma **(12)**. Les rendements de dépôt associés à ces conditions sont relativement importants et sont compatibles avec une application industrielle. La condition plasma **(12)** est préférée à la condition plasma **(3)** menant pourtant à une structure colonnaire compacte, car cette dernière semble plus sensible à une variation de rugosité (Figure 3. 6).

3.2 Modulation des structures colonnaires

Différents paramètres ont été évalués afin de mettre en évidence les possibilités de modulation offertes pour les structures SPS colonnaires (plasma **(13)**) et colonnaires compactes (plasma **(12)**). Les paramètres utilisés, ainsi que les références de dépôt associées, sont décrits dans le Tableau 3. 3. Les conditions **12₂₅** et **13₂₅** correspondent aux paramètres de projection employés en partie 3.1 pour un substrat en acier inoxydable de rugosité fixée à 0,6 μm .

Tableau 3. 3 : Conditions de projection plasma testées afin de moduler les structures colonnaires. Les rendements de projection associés sont également reportés.

Référence	Plasma	Débit d'injection de suspension	Suspension	Ra _{substrat}	Taux de charge de la suspension	Vitesse d'éclairement	Rendement
13₂₅	(13)	25 g.min ⁻¹	YSZ/0,5EtOH	/	/	/	58 ± 2 %
13₂₅-Ra	(13)	25 g.min ⁻¹	YSZ/0,5EtOH	x 2,5	/	/	57 ± 2 %
13₂₅-L	(13)	25 g.min ⁻¹	YSZ/0,5EtOH	/	x 2	/	62 ± 4 %
13₂₅-L-Ra	(13)	25 g.min ⁻¹	YSZ/0,5EtOH	x 2,5	/	/	63 ± 3 %
13₂₅-V	(13)	25 g.min ⁻¹	YSZ/0,5EtOH	/	/	x 2	58 ± 2 %
13₂₅-eau	(13)	25 g.min ⁻¹	YSZ/0,5EauN	/	/	/	42 ± 8 %
13₂₅-eau-L	(13)	25 g.min ⁻¹	YSZ/0,5EauN	/	÷ 2	/	38 ± 7 %
13₄₄	(13)	44 g.min ⁻¹	YSZ/0,5EtOH	/	/	/	44 ± 1 %
12₂₅	(12)	25 g.min ⁻¹	YSZ/0,5EtOH	/	/	/	50 ± 2 %
12₄₄	(12)	44 g.min ⁻¹	YSZ/0,5EtOH	/	/	/	37 ± 1 %

Le rendement de projection R_{dt}, présenté dans le Tableau 3. 3, illustre la capacité du plasma à fondre efficacement les particules. Il est défini comme le ratio entre la masse de poudre injectée et la masse déposée. Il est calculé par la relation (3. 6). La masse de poudre projetée (m_{poudre} , en g) correspond à la poudre injectée au sein du jet plasma et est présentée en relation (3. 7), où \dot{D}_{inj} correspond au débit d'injection de la suspension (en g.min⁻¹), TC correspond au taux de charge de la suspension (en % massique) et t_{proj} à la durée de la projection (en min). La masse déposée ($m_{\text{déposée}}$, en g) est également calculée

par la relation (3. 7), où $m_{\text{dépôt/substrat}}$ correspond à la masse de dépôt (en g) pour un substrat de surface S_{substrat} (en cm^2). S_{totale} représente la surface totale sur laquelle le dépôt est réalisé (en cm^2).

$$\text{Rdt} = \frac{m_{\text{poudre}}}{m_{\text{déposée}}} \quad (3. 6)$$

$$m_{\text{poudre}} = \dot{D}_{\text{inj}} \times \text{TC} \times t_{\text{proj}} \quad \text{et} \quad m_{\text{déposée}} = m_{\text{dépôt/substrat}} \times \frac{S_{\text{substrat}}}{S_{\text{totale}}} \quad (3. 7)$$

Dans un premier temps, la microstructure obtenue avec la condition **13₂₅**, considérée comme la condition de référence, est décrite en détail dans la partie 3.2.1. Ceci permettra de mettre en avant les paramètres, ou critères, à comparer pour comprendre les effets de modulation. L'effet des paramètres de projection sera discuté dans la partie 3.2.2.

3.2.1 Approche analytique relative à la structure colonnaire de référence

3.2.1.1 Zones caractéristiques

Une structure colonnaire, présentant des espaces inter-colonnaires bien définis, tels ceux obtenus via la condition **13₂₅**, comprend trois zones caractéristiques. Celles-ci sont représentées en Figure 3. 8 et peuvent être décrites comme suit :

- **une zone d'initiation** (zone 1), où les colonnes sont dans un stade précoce de formation et où la séparation entre les colonnes n'est pas tout à fait effective. Cette zone d'initiation reste visible dans le dépôt final comme une zone relativement homogène au pied des colonnes ;
- **une zone de croissance** (zone 2), où les colonnes vont croître et se développer latéralement. Cette zone est caractéristique de la combinaison de modes de croissance latérale et normale. La forme du cône moyen ainsi créée est supposée caractéristique des vitesses v_{\perp} et v_{\parallel} en présence ;
- **une surface caractéristique** présentant une forme de « chou-fleur » (zone 3). Cette forme particulière résulte également de la combinaison des vitesses de croissance normale et latérale. Une observation en surface de ces « choux-fleurs » permet une estimation de la taille des colonnes.

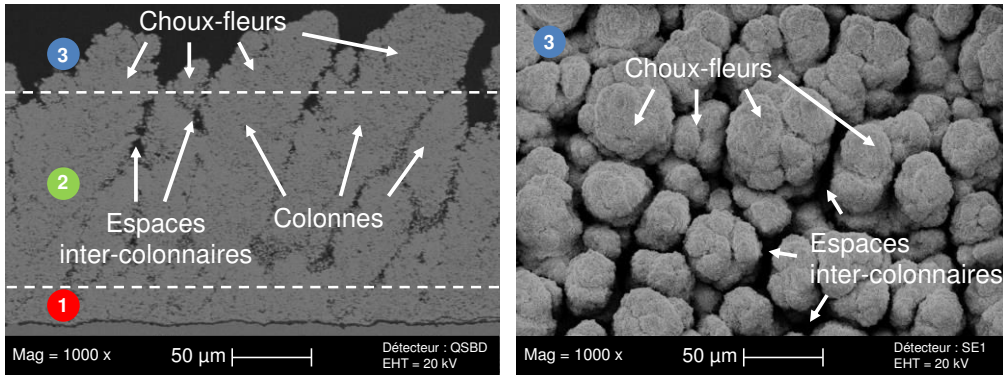


Figure 3. 8 : Définition des zones caractéristiques d'un dépôt 13_{25} colonnaire par SPS

3.2.1.2 Calcul des paramètres de croissance normale et latérale

Par le biais d'une analyse d'images en surface, il est possible de déterminer l'évolution du diamètre moyen des colonnes (D , en μm) en fonction de l'épaisseur du dépôt. Cette évolution est présentée pour la condition de référence 13_{25} en Figure 3. 9.

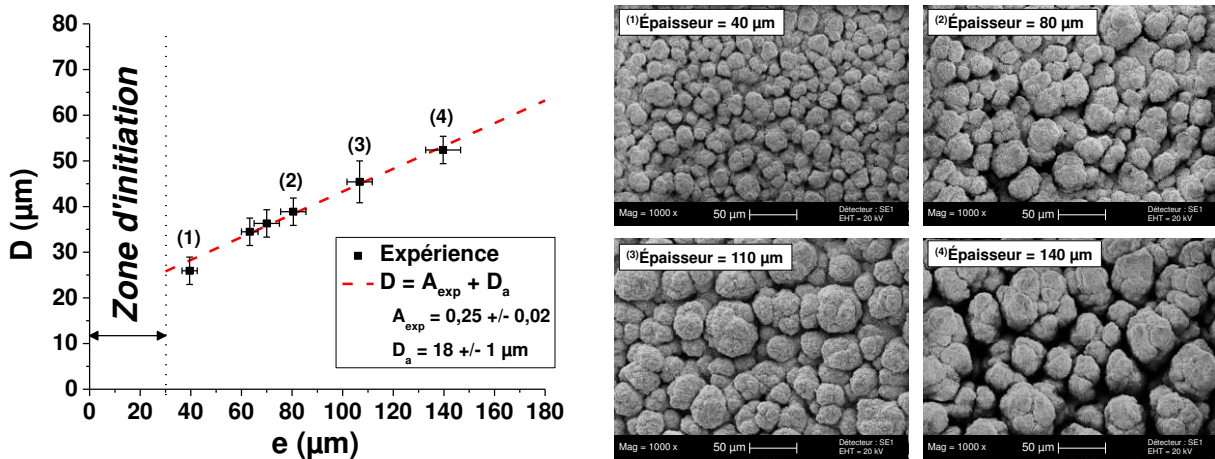


Figure 3. 9 : Évolution du diamètre moyen des colonnes en fonction de l'épaisseur de dépôt dans le cas de dépôts SPS réalisés avec la condition 13_{25} sur substrat en acier inoxydable ($R_a = 0,6 \mu\text{m}$)

Une relation linéaire entre l'évolution du diamètre moyen D des colonnes et de l'épaisseur e de la couche est alors mise en évidence, selon l'équation (3. 8). Cette équation permet de définir un coefficient expérimental d'expansion des colonnes A_{exp} ainsi qu'un paramètre de forme lié au diamètre initial des aspérités du substrat D_a (en μm). Il est important de noter que les mesures ne peuvent être effectuées dans la zone d'initiation où les colonnes sont dans un état précoce de formation. Les espaces inter-colonnaires n'étant pas distinctement observés, il est alors impossible d'estimer le diamètre des colonnes.

$$D = A_{\text{exp}} \times e + D_a \quad (3. 8)$$

En dérivant l'équation (3. 8) par rapport au temps, en relation (3. 9), il est possible d'exprimer le coefficient d'expansion A_{exp} en fonction des vitesses de croissance normale v_{\perp} et latérale $v_{//}$. On obtient alors la relation (3. 10).

$$\frac{dD}{dt} = A_{exp} \times \frac{de}{dt} \quad (3. 9)$$

$$v_{//} = A_{exp} \times v_{\perp} \quad (3. 10)$$

Afin de simplifier l'utilisation de ces vitesses et de les rendre facilement mesurables et comparables, elles seront représentées par l'épaisseur de dépôt (en μm) obtenue à chaque passage de torche devant le substrat. L'équation (3. 10) est alors divisée par le temps nécessaire pour effectuer une passe, menant à la relation (3. 11), où l'unité de v'_{\perp} et de $v'_{//}$ est le $\mu\text{m}/\text{passe}$.

$$v'_{//} = A_{exp} \times v'_{\perp} \quad (3. 11)$$

Cette méthode a été employée pour l'ensemble des dépôts décrits dans le Tableau 3. 3 qui présentent une structure permettant l'observation de colonnes en surface. Les vitesses calculées sont présentées dans le Tableau 3. 4. Les dépôts qui présentent des structures colonnaires compactes ne peuvent pas voir leurs vitesses de croissance mesurées. En effet, les espaces inter-colonnaires, indispensables à la mesure du diamètre des colonnes, ne sont pas, ou peu, présents en surface de ces échantillons.

Tableau 3. 4 : Vitesses de croissance (v'_{\perp} et $v'_{//}$) et paramètres A_{exp} et D_a associés

Référence	v'_{\perp} ($\mu\text{m}/\text{passe}$)	$v'_{//}$ ($\mu\text{m}/\text{passe}$)	A_{exp}	D_a (μm)
13 ₂₅	1,15 ± 0,05	0,29 ± 0,04	0,25 ± 0,02	18 ± 1
13 _{25-Ra}	1,10 ± 0,07	0,25 ± 0,05	0,22 ± 0,04	28 ± 3
13 _{25-L}	1,90 ± 0,05	/	/	/
13 _{25-L-Ra}	1,88 ± 0,08	0,50 ± 0,07	0,27 ± 0,05	30 ± 5
13 _{25-V}	0,70 ± 0,05	0,15 ± 0,02	0,22 ± 0,02	16 ± 2
13 _{25-eau}	0,62 ± 0,08	/	/	/
13 _{25-eau-L}	0,28 ± 0,07	Non analysé	Non analysé	Non analysé
13 ₄₄	1,54 ± 0,05	/	/	/
12 ₂₅	1,14 ± 0,04	/	/	/
12 ₄₄	1,32 ± 0,03	/	/	/

3.2.1.3 Organisation des structures colonnaires

Les analyses effectuées sur l'échantillon **13₂₅** de référence ont également permis de mettre en lumière certains effets de construction et d'organisation. Au fur et à mesure de la croissance du dépôt, les colonnes s'élargissent et mènent inévitablement à des perturbations entre la croissance des unes par rapport aux autres. Ce phénomène est parfaitement décrit par la distribution des diamètres colonnaires, obtenue par analyse d'images en surface de quatre dépôts **13₂₅** présentant des épaisseurs croissantes (Figure 3. 10 (a)). En effet, lorsque le dépôt croît, les courbes de distribution vont à la fois être décalées vers les plus grands diamètres (illustrant le développement conique des dépôts) et s'élargir. Cet élargissement traduit un degré d'organisation moindre, résultant de perturbations subies par les colonnes lors de leur croissance. La désorganisation du dépôt et le développement des colonnes induisent également une évolution rapide, mais linéaire, de la rugosité du dépôt (Figure 3. 10 (b)).

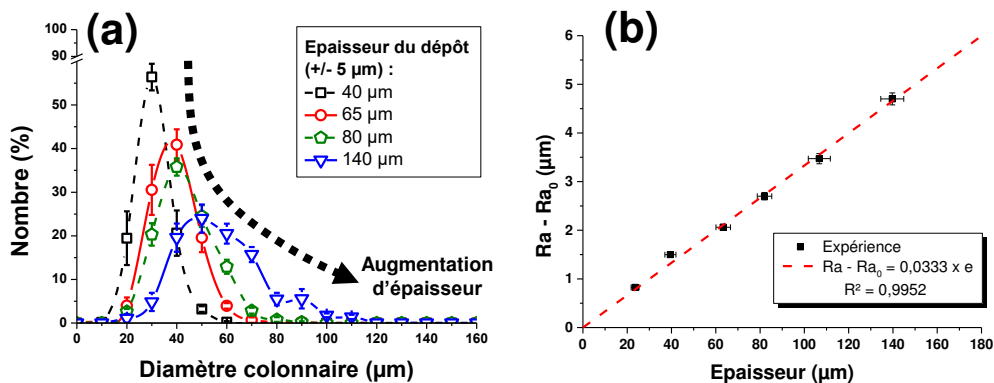


Figure 3. 10 : Évolution de la distribution en taille des colonnes (a) et évolution de la rugosité (b) pour différentes épaisseurs de dépôts réalisés avec la condition 13₂₅

Deux phénomènes de perturbation de la croissance des dépôts colonnaires peuvent être observés : l'**effet de coalescence** et l'**effet de masquage**. Dans le premier cas, des colonnes proches peuvent se confondre pour former de gros agglomérats ou « clusters » qui sont illustrés par les cercles sur la micrographie MEB de la Figure 3. 11. Ceci a pour effet de créer de nouvelles classes de colonnes dans la partie haute de la distribution en taille de colonne de la Figure 3. 10 (a).

En parallèle de l'effet de coalescence, la forme des colonnes et la formation de « clusters » limitent la place disponible pour le développement des colonnes adjacentes. Il en résulte un effet de masquage. Dans le cas où une colonne est totalement masquée par ses voisines, sa croissance est stoppée et présente la forme d'un cône inversé, comme illustré par la micrographie MEB en coupe polie de la Figure 3. 11. Lorsque l'espace disponible est suffisant, des colonnes dites secondaires peuvent se développer au-dessus

des colonnes masquées. Elles présentent des diamètres bien inférieurs, étant dans un stade de développement précoce. Ceci participe à l'élargissement de la distribution en taille de colonne avec l'épaisseur. En effet, quelle que soit l'épaisseur du dépôt, le phénomène de masquage induira inexorablement la création de colonnes secondaires, voir tertiaires, qui seront dénombrées dans la partie basse de la distribution présentée en Figure 3. 10 (a). Les colonnes secondaires, souvent rencontrées à proximité des « clusters », sont notamment illustrées par la micrographie de surface MEB de la Figure 3. 11.

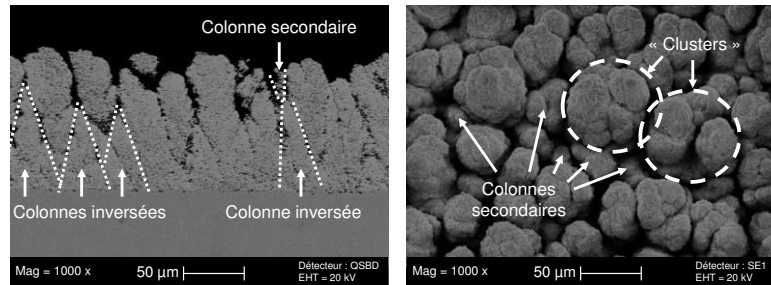


Figure 3. 11 : Mise en évidence des effets de masquage et de coalescence pour des dépôts SPS réalisés avec la condition 13₂₅

3.2.2 Effet de différents paramètres de projection sur les structures colonnaires SPS

3.2.2.1 Effet du mélange plasmagène

Les deux conditions employées pour réaliser les dépôts 13₂₅ et 12₂₅ sont identiques à celles employées lors du tracé du diagramme ZC-ZNC de la Figure 3. 3. Les deux microstructures se différencient par la compaction des colonnes observées en surface. On notera que dans le cas du dépôt 12₂₅ les espaces inter-colonnaires tendent à s'effacer. Ces observations sont illustrées par les micrographies MEB de la Figure 3. 12.

Si les épaisseurs déposées par passe restent semblables (environ 1,15 μm/passe), le rendement de projection calculé pour la condition 12₂₅ est inférieur de 8 % à celui obtenu pour la condition 13₂₅. Ceci peut s'expliquer par l'enthalpie plus faible du plasma (12) ($1,5 \cdot 10^7 \text{ J.kg}^{-1}$) comparée à celle du plasma (13) ($2,2 \cdot 10^7 \text{ J.kg}^{-1}$). Il en découle une capacité à fondre les particules plus faible pour la condition 12₂₅. Il est donc envisageable que les plus petites particules soient fondues préférentiellement, car elles induisent un échange thermique plus important par rapport aux grosses particules. Notre hypothèse de départ suppose que la croissance latérale $v'_{//}$ des colonnes SPS est liée à la contribution des petites particules fondues dont la trajectoire peut-être facilement déviée à l'approche du substrat. Les grosses particules fondues, plus difficiles à dévier, participent quant à elles à la croissance de la couche en épaisseur v'_{\perp} . Pour cette condition 12₂₅, où l'énergie disponible

est relativement faible, une fusion préférentielle des plus petites particules est envisagée, augmentant de ce fait la proportion de particules déviées qui participent à la croissance de la couche. Ceci implique alors une croissance latérale rapide des colonnes. La fermeture rapide et prématurée des espaces inter-colonnaires mène ainsi à une structure colonnaire compacte. Ce phénomène est d'autant plus accentué que le plasma **(12)** présente un nombre St^* plus faible que le plasma **(13)** (Tableau 3. 1) pouvant laisser supposer une déviation plus importante, discutée en partie 3.1.2 en Figure 3. 4 et amenant aux mêmes conclusions.

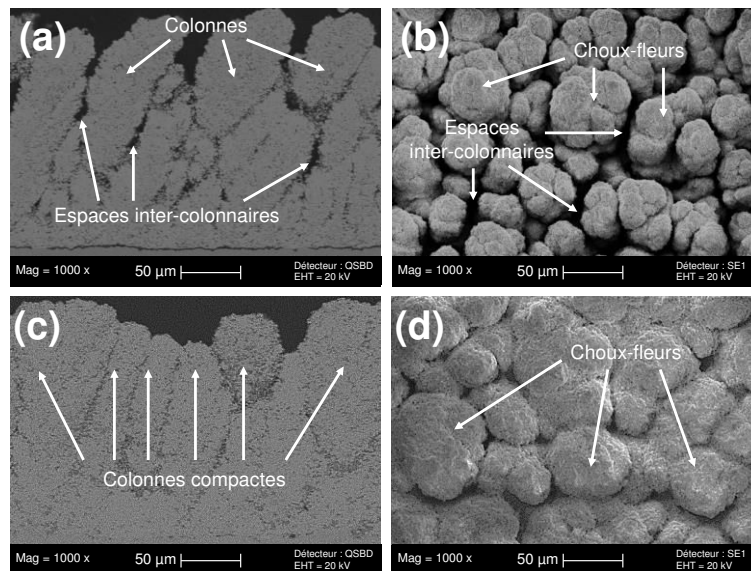


Figure 3. 12 : Différence de morphologie entre un dépôt colonnaire obtenu avec la condition 13₂₅ (a) et un dépôt colonnaire compact obtenu avec la condition 12₂₅ (b)

3.2.2.2 Effet du débit d'injection

Le débit d'injection a été augmenté pour les mélanges plasma **(12)** et **(13)** de 25 g.min⁻¹ à 44 g.min⁻¹. Dans les deux cas (**13₄₄** et **12₄₄**), les dépôts présentent une microstructure colonnaire compacte où les espaces inter-colonnaires tendent à disparaître. La surface ne présente plus que des choux fleurs se recouvrant les uns les autres (Figure 3. 13).

Dans les deux cas, la vitesse de croissance normale v_{\perp} augmente, en réponse à l'augmentation du débit d'injection de la suspension (Tableau 3. 4), tandis que le rendement de projection chute (Tableau 3. 3). Le rendement est affecté par la quantité plus importante de matière (solvant et particules) qu'il est nécessaire de traiter au sein du plasma, et ce pour une même quantité d'énergie (limitée par l'enthalpie propre du plasma). Comme supposé dans la partie 3.2.2.1, la chute de rendement peut induire une plus grande quantité de petites particules déviées participant à la construction du dépôt pouvant résulter en une

fermeture prématurée des espaces inter-colonnaires. La croissance de la couche plus rapide, illustrée par la vitesse de croissance normale qui augmente avec le débit (Tableau 3. 4), va induire un recouvrement prématuré des colonnes qui n'auront plus assez de temps pour développer des espaces inter-colonnaires bien définis.

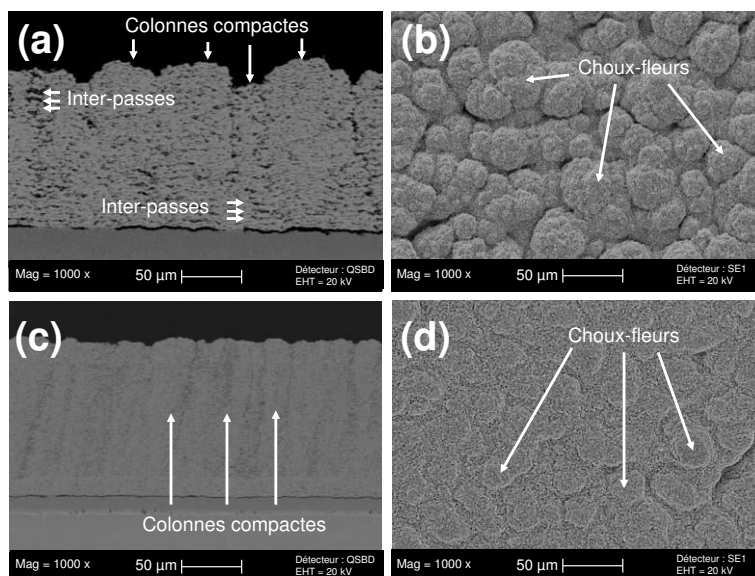


Figure 3. 13 : Différence de morphologie entre des dépôts colonnaires compacts obtenus avec les conditions 13₄₄ (a,b), 12₄₄ (c,d)

Si cette hypothèse permet d'expliquer la morphologie globale, elle ne permet pas d'expliquer la présence prononcée d'inter-passes dans le cas du dépôt **13₄₄** (absentes du dépôt **12₄₄**), ni l'aspect « lissé » des choux-fleurs en surface de l'échantillon **12₄₄** (Figure 3. 13). On rappelle que les inter-passes, également observées dans la littérature pour des dépôts plasma de poudre ou de suspension, peuvent être attribuées à l'incorporation de particules peu, mal, voire non fondues au sein du revêtement entre deux passages de torche, le phénomène étant accentué par une augmentation de v_{\perp} [29,62,211].

Il est supposé que le faible rendement de projection issu de la condition **12₄₄** (37 %), associé à la faible enthalpie du plasma (**12**) ($2,2 \cdot 10^7 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$), induit un effet d'érosion par les plus grosses particules non fondues. Ces dernières vont alors à chaque passage de torche « nettoyer » les particules mal fondues caractéristiques des inter-passes. Cette hypothèse est confortée par l'aspect « érodé » des colonnes en surface de l'échantillon **12₄₄** (Figure 3. 13 (d)).

3.2.2.3 Effet de la rugosité du substrat

L'effet de la rugosité a été étudié pour les structures colonnaires au travers des conditions de projection 13_{25} et 13_{25-Ra} . La rugosité du substrat a été multipliée par 2,5 entre ces deux conditions menant aux morphologies de surface et aux distributions en taille de colonne présentées en Figure 3. 14. L'augmentation de la rugosité se traduit par une augmentation du diamètre des colonnes observées en surface, en accord avec les résultats reportés par Curry *et al.* en 2015 [114]. La taille des colonnes peut alors être directement liée à la taille des aspérités du substrat servant de points d'accroche aux fines particules déviées. Ceci peut être caractérisé par le paramètre de forme D_a proposé dans cette étude en équation (3. 8). Ce paramètre, présenté dans le Tableau 3. 4 permet de relier l'augmentation de la taille des colonnes à l'augmentation de la rugosité entre la condition 13_{25} ($D_a = 18 \pm 1 \mu\text{m}$) et la condition 13_{25-Ra} ($D_a = 28 \pm 3 \mu\text{m}$).

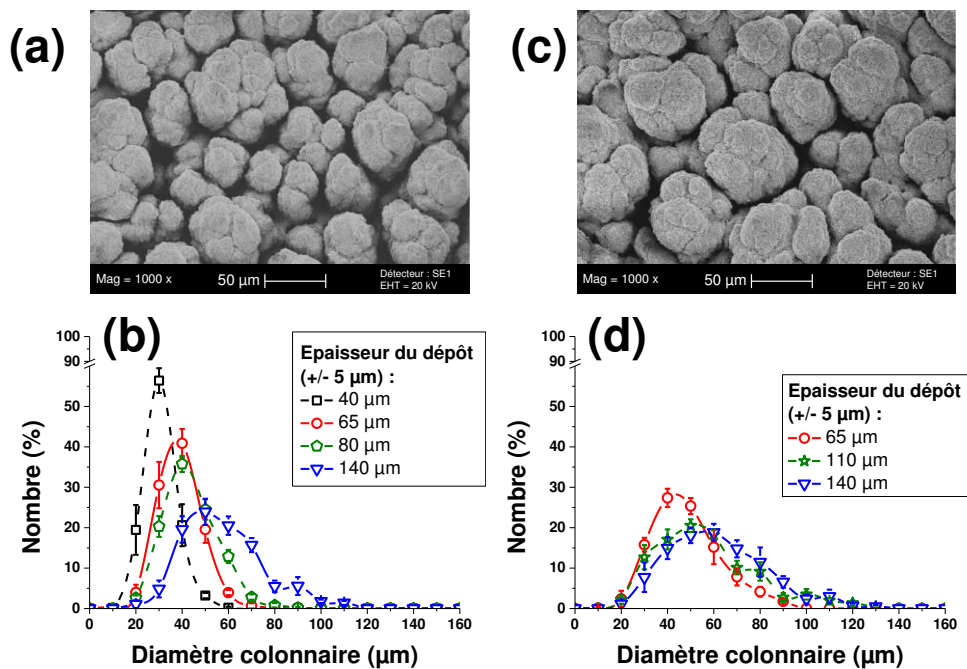


Figure 3. 14 : Observations MEB en surface pour une épaisseur de $140 \pm 5 \mu\text{m}$ et distributions en taille de colonnes a différentes épaisseurs pour les dépôts 13_{25} (a,b) et 13_{25-Ra} (c,d)

Si la taille des colonnes est affectée par le changement de rugosité, leur vitesse de développement (illustrée par le coefficient d'expansion des colonnes A_{exp}) reste cependant identique entre les deux conditions. Les vitesses de croissance normale v'_{\perp} et latérale $v'_{//}$ mesurées peuvent être considérées comme identiques aux erreurs de mesure près (Tableau 3. 4).

Bien que les vitesses de croissance restent comparables, les distributions en taille des colonnes observées pour 13_{25} et 13_{25-Ra} en Figure 3. 14 (b) et (d) sont très différentes. La distribution caractéristique de 13_{25-Ra} est plus large que celle de 13_{25} . La formation

prématurée de colonnes larges (effet de la rugosité accrue), induit, dans le cas de **13_{25-Ra}**, des effets de coalescence et de masquage précoces menant à un degré d'organisation des colonnes plus faible par rapport aux dépôts **13₂₅**.

3.2.2.4 Effet du taux de charge de la suspension

L'effet du taux de charge de la suspension a été évalué au travers des conditions de projection **13_{25-L}** et **13_{25-Ra-L}**. Dans ce cas, le taux de charge de la suspension est doublé par rapport à la condition de référence **13₂₅**. Les micrographies MEB obtenues en coupe polie pour ces trois dépôts sont présentées en Figure 3. 15.

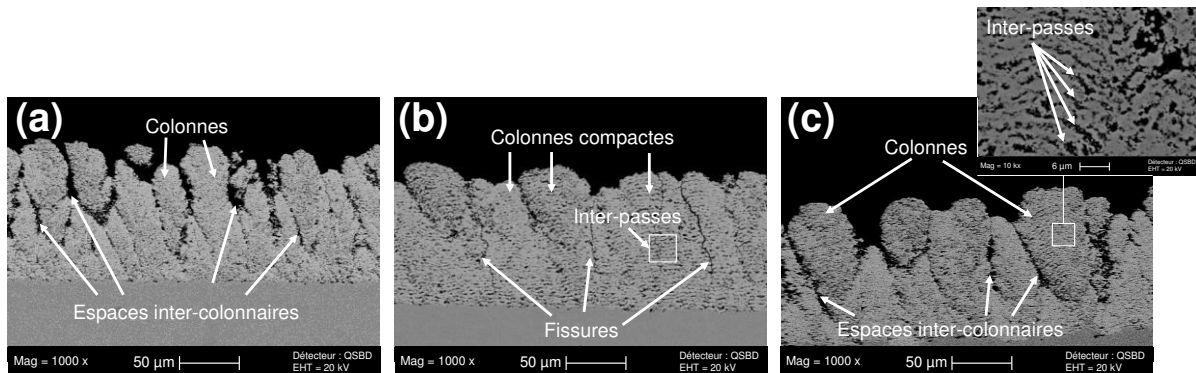


Figure 3. 15 : Observations MEB en coupe polie des dépôts **13₂₅ (a), **13_{25-L}** (b) et **13_{25-L-Ra}** (c). La micrographie de grandissement plus élevé, sur le cliché (c), illustre le phénomène d'inter-passe.**

En conséquence de l'augmentation du taux de charge de la suspension, les espaces inter-colonnaires sont obstrués pour la condition **13_{25-L}**, menant à une structure colonnaire compacte. Dans ce cas, l'augmentation de la vitesse de croissance normale v'_{\perp} de $1,15 \mu\text{m}/\text{passe}$ pour **13₂₅** à $1,88 \mu\text{m}/\text{passe}$ pour **13_{25-L}** mène à un développement trop rapide de la couche, rendant défavorable la création d'espaces inter-colonnaires. En augmentant la rugosité du substrat (x 2,5) tout en conservant un taux de charge élevée (x 2), un dépôt **13_{25-Ra-L}** de structure colonnaire présentant des espaces inter-colonnaires est néanmoins obtenu (Figure 3. 15 (c)).

Ce principe de modulation de la morphologie du dépôt peut être schématisé en supposant que les colonnes se développent à partir de briques élémentaires qui sont proportionnelles à la vitesse de croissance normale v'_{\perp} (Figure 3. 16). Dans le cas de la condition **13_{25-L}** où les briques sont relativement grosses, la taille et la distribution des aspérités du substrat faiblement rugueux induisent une coalescence rapide des briques. Lorsque les aspérités sont « éloignées » les unes des autres pour le dépôt **13_{25-L-Ra}**, les briques peuvent s'organiser de façon plus harmonieuse laissant émerger des colonnes séparées d'espaces inter-colonnaires bien définis.

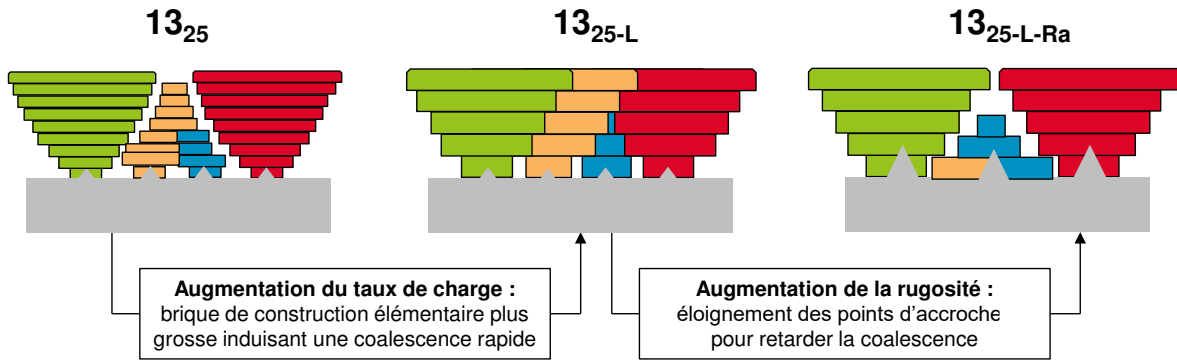


Figure 3. 16 : Mécanisme expliquant la variation de morphologie des dépôts 13_{25} , 13_{25-L} et $13_{25-L-Ra}$

Les dépôts obtenus avec un taux de charge plus important présentent un coefficient d'expansion A_{exp} des colonnes très proche du dépôt de référence 13_{25} (Tableau 3. 4), ce qui nous amène à deux conclusions. Soit ce coefficient est principalement lié au mélange plasma et à la taille des particules en suspension, et n'est donc pas affecté par le taux de charge. Ceci pourrait expliquer pourquoi les valeurs de vitesse de croissance, v_{\perp} et $v_{//}$, subissent uniquement une augmentation proportionnelle due au taux de charge plus important. Soit la méthode, permettant la mesure des vitesses de croissance n'est pas suffisamment précise pour mettre en avant des différences significatives entre les coefficients d'expansion colonnaire.

S'il est possible d'atteindre des structures colonnaires pour des taux de charge importants en adaptant la rugosité, la morphologie locale du dépôt présente de fortes différences avec le dépôt de référence 13_{25} . En premier lieu, l'augmentation du taux de charge induit une forte augmentation de la vitesse de croissance normale du dépôt v_{\perp} se traduisant par l'apparition d'inter-passes prononcées (Figure 3. 15 (b) et (c)). Ensuite en comparant les micrographies MEB en surface puis les distributions en taille des colonnes des dépôts 13_{25-Ra} et $13_{25-L-Ra}$, il apparaît que l'augmentation du taux de charge mène également à un degré d'organisation des colonnes plus faible (Figure 3. 17). Le taux de charge plus important, induisant une croissance plus rapide de la couche, accélère les phénomènes de coalescence et de masquage.

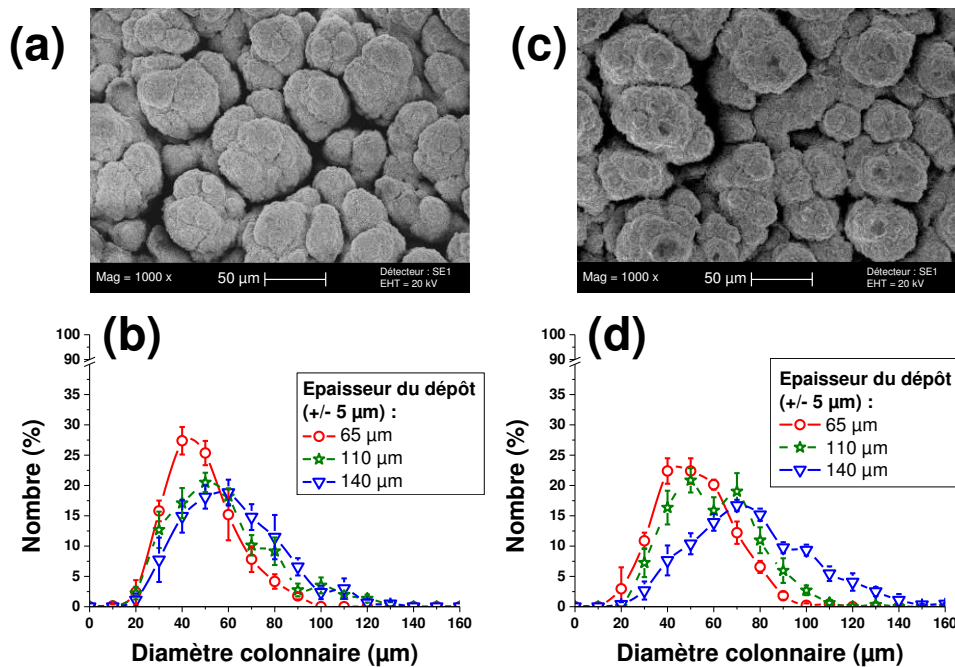


Figure 3. 17 : Observations MEB en surface pour une épaisseur de $140 \pm 5 \mu\text{m}$ et distributions en taille des colonnes pour différentes épaisseurs des dépôts 13_{25}-Ra (a,b) et 13_{25}-Lx-Ra (c,d)

3.2.2.5 Effet de la vitesse d'éclairément

En modulant les paramètres cinématiques, liés à la réalisation des dépôts, il est possible de faire varier les vitesses de croissance v'_{\perp} et v'_{\parallel} sans pour autant faire varier le taux de charge de la suspension ou le débit d'injection. En effet, en conservant les conditions de projection de référence mais en employant une vitesse de déplacement de la torche par rapport au substrat plus importante, il est possible de réduire la quantité de matière déposée par passe. Ceci a été évalué pour la condition 13_{25}-v où la vitesse d'éclairément de la torche est multipliée par 1,5 menant à des vitesses $v'_{\perp} = 0,70 \mu\text{m/passe}$ et $v'_{\parallel} = 0,15 \mu\text{m/passe}$ (Tableau 3. 4). Le coefficient d'expansion des colonnes (A_{exp}) n'est donc pas affecté par rapport à la condition de référence 13_{25} , le traitement de la suspension au sein du jet demeurant en tout point comparable.

Si la forme et la croissance des colonnes restent similaires, leur organisation est fortement affectée, comme en attestent les micrographies MEB en surface des dépôts 13_{25} et 13_{25}-v ainsi que les distributions en taille des colonnes à différentes épaisseurs (Figure 3. 18). La taille moyenne des colonnes pour chaque condition est comparable, mais la distribution en taille des colonnes est nettement plus resserrée pour la condition 13_{25}-v . Les colonnes présentent des tailles plus homogènes et des espaces inter-colonnaires beaucoup plus réduits et réguliers.

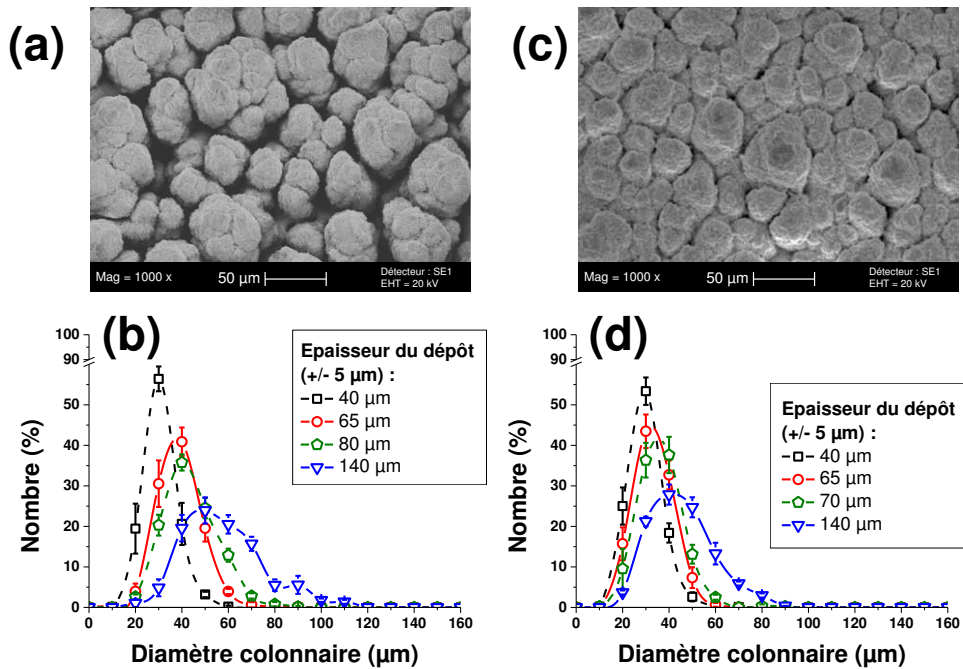


Figure 3. 18 : Observations MEB en surface pour une épaisseur de $140 \pm 5 \mu\text{m}$ et distributions en taille des colonnes pour différentes épaisseurs des dépôts $13_{25\text{-Ra}}$ (a,b) et $13_{25\text{-v}}$ (c,d)

Le schéma, proposé en Figure 3. 19 propose une nouvelle fois d'expliquer ce phénomène en employant des briques élémentaires représentatives de la vitesse de croissance normale. Dans le cas du dépôt $13_{25\text{-v}}$ les briques, plus petites, permettent une meilleure compaction des unes par rapport aux autres, sans pour autant freiner la croissance colonnaire. Des phénomènes de coalescence et de masquage restent présents mais sont plus lents et permettent d'obtenir un degré d'organisation plus élevé. Au final, le dépôt se caractérise par un nombre de colonnes plus important et des espaces inter-colonnaires fins permettant une meilleure compacité par rapport à la condition 13_{25} .

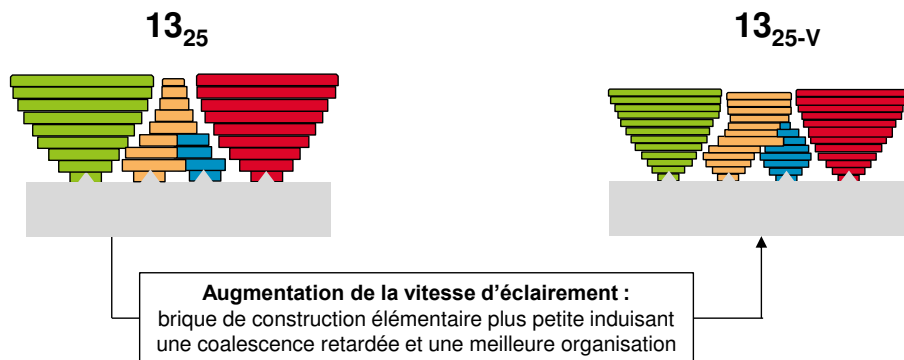


Figure 3. 19 : Mécanisme expliquant la variation de morphologie des dépôts 13_{25} et $13_{25\text{-v}}$

3.2.2.6 Effet du solvant

La suspension YSZ/0,5_{Eau} a été employée afin de réaliser le dépôt **13₂₅-Eau**. La microstructure du dépôt est comparée au dépôt de référence **13₂₅** (suspension YSZ/0,5_{EtOH}) en Figure 3. 20. Pour des conditions de projection identiques par ailleurs, la structure colonnaire obtenue pour la suspension alcoolique, Figure 3. 20 (a), devient colonnaire compacte pour la suspension aqueuse, Figure 3. 20 (b). L'emploi d'un solvant aqueux semble donc limitant pour la croissance colonnaire rejoignant en tous points des résultats rapportés dans la littérature [173]. Deux voies d'explication, probablement concomitantes, peuvent être avancées.

En premier lieu, il a été proposé dans la littérature que l'emploi de suspension aqueuse induisait une fragmentation en gouttes plus grosses par le jet plasma [147,173]. Ceci peut alors induire la fusion et l'étalement de plus gros agglomérats peu déviés. L'autre conséquence du changement de solvant est la chute du rendement de projection, calculé dans cette étude et présenté dans le Tableau 3. 3. Ce rendement chute de 58 % pour YSZ/0,5_{EtOH} à 42 % pour YSZ/0,5_{Eau}. Le plasma restant inchangé, la quantité d'énergie disponible (enthalpie) ainsi que le transfert thermique (h^*) seront presque identiques entre les deux suspensions présentant des d_{50} analogues (Tableau 2. 1). Néanmoins, la différence d'enthalpie de vaporisation entre l'éthanol ($0,84.10^6 \text{ J.kg}^{-1}$) et l'eau ($2,265.10^6 \text{ J.kg}^{-1}$) va réduire la quantité d'énergie disponible pour fondre les particules dans le cas de **13₂₅-Eau** [161]. Dans ce cas, où l'énergie disponible est plus faible, il est probable que les grosses particules soient, en proportion, moins fondues que les petites. La proportion de particules déviées qui participent à la croissance de la couche se voit donc augmentée induisant une croissance latérale rapide des colonnes. Ceci induit au final une structure colonnaire compacte.

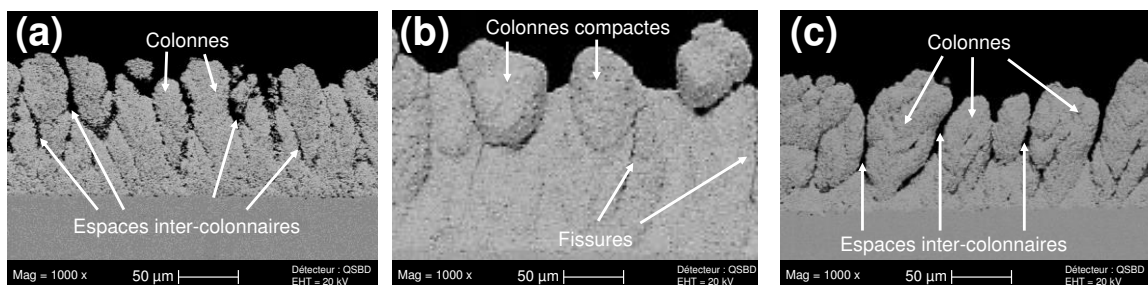


Figure 3. 20 : Observation MEB en coupe polie de l'évolution structurale entre les dépôts **13₂₅ (a) **13₂₅-Eau** (b) et **13₂₅-Eau-L-** (c)**

Un dépôt a été réalisé avec la suspension aqueuse YSZ/0,5_{Eau} pour laquelle le taux de charge de la suspension est divisé par deux. La microstructure associée est de type colonnaire et les espaces inter-colonnaires sont restaurés (Figure 3. 20 (c)). Diminuer le taux de charge induit deux conséquences favorables au retour de ce type de structure. En

premier lieu, bien que la fragmentation d'une suspension aqueuse induise la formation de plus grosses gouttes au sein du jet plasma, la diminution du taux de charge permet de diminuer la concentration de particules au sein des gouttes. Il en résulte des particules fondues moins grosses, qui seront potentiellement déviées par le plasma permettant ainsi de retrouver un mode de construction colonnaire. La diminution du taux de charge permet en outre de ralentir la croissance de la couche. Ceci permet, comme illustré dans la partie précédente 3.2.2.5, de diminuer la taille des briques élémentaires participant à la construction du dépôt. Il est alors alloué un temps d'organisation plus grand permettant un arrangement des colonnes plus harmonieux.

3.3 Bilan sur le contrôle de la microstructure colonnaire

3.3.1 De la modulation globale à la modulation locale

Le modèle empirique proposé dans la partie 3.1 peut être considéré comme une aide pour le choix de conditions plasmagènes favorables à la croissance colonnaire. On rappelle que les conditions plasma menant à des structures colonnaires, pour une suspension donnée, sont comprises dans une zone plus ou moins large du diagramme ZC - ZNC. Cette zone, s'organise autour d'une droite caractérisée par un coefficient directeur $\Delta h^* / \Delta St^* = -1,5 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ et une ordonnée à l'origine $h^*_0 = 2,2 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$. Un certain nombre de paramètres sont susceptibles d'influencer la taille du domaine colonnaire (ZC). Une augmentation de rugosité permet notamment l'élargissement de la zone. À l'inverse, l'emploi de suspensions aqueuses ou de conditions de projection induisant une croissance rapide de la couche (exemple d'un taux de charge TC trop important) peut réduire ZC. Tout ceci est résumé en Figure 3. 21 (a). La modulation permise par ce modèle reste cependant globale. Le modèle n'est pas suffisant pour contrôler précisément l'organisation du dépôt.

De nombreux autres paramètres ont été évalués afin de mettre en évidence leurs effets respectifs, d'un point de vue local, sur la microstructure colonnaire ou colonnaire compacte. En particulier, l'étude des distributions de tailles des colonnes, caractéristiques des conditions employées, a permis de mettre en avant les paramètres les plus influents sur l'organisation des colonnes. Il apparaît notamment qu'une croissance lente des colonnes est la plus encline à former des structures colonnaires présentant un degré de compacité important avec des espaces inter-colonnaires fins voire effacés. Si une augmentation de rugosité permet de restaurer une structure colonnaire dans des conditions défavorables, (exemple avec un taux de charge trop élevé), il est préférable de limiter sa valeur. Il apparaît en effet qu'une rugosité importante induit une diminution significative du degré d'organisation des colonnes par des effets de coalescence et de masquage précoces. Les paramètres les plus influents et permettant une modulation locale voir globale sont résumés en Figure 3. 21 (b).

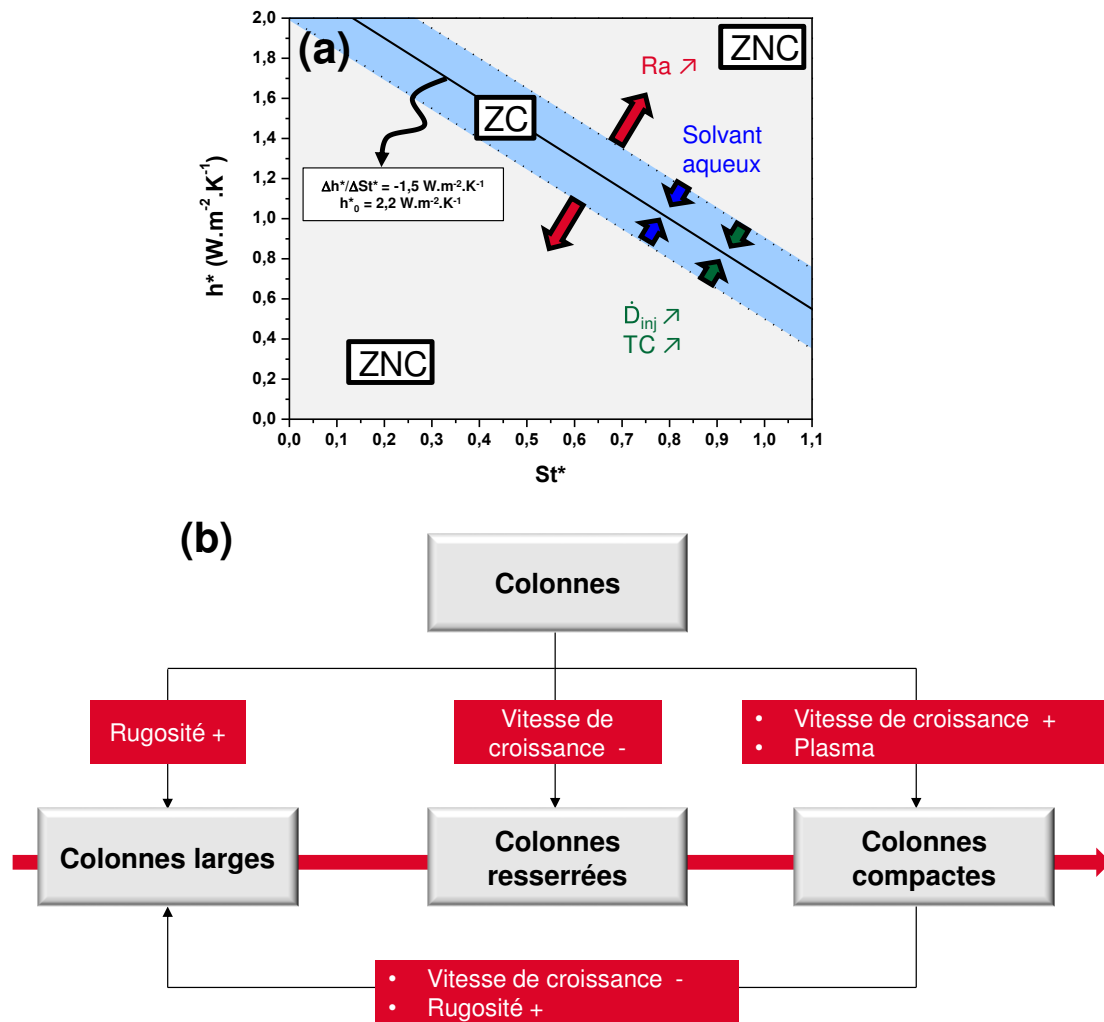


Figure 3. 21 : Modulation globale (a) et locale (b) des structures colonnaires par SPS

Les deux types de structures relevées dans l'étude, colonnaires et colonnaires compactes, présentent des états de surface différents. Ceci va induire deux modes d'évolution de la rugosité, résumés en Figure 3. 22. On rappelle que la rugosité des dépôts colonnaire SPS suit une évolution linéaire (Figure 3. 10 (b)) et peut être exprimée par la relation (3. 12), où Ra représente la rugosité du dépôt (en μm), Ra_{substrat} celle du substrat (en μm). Le coefficient M_{Ra} correspond au coefficient directeur de la droite et sa valeur est liée à la structure du dépôt. Le mode C correspond aux dépôts colonnaires présentant des choux-fleurs et des espaces inter-colonnaires marqués. La surface « accidentée » induit une évolution rapide de la rugosité. Ce mode C est défini pour une valeur de $M_{Ra} = 0,037 \pm 0,006$. Le mode CC correspond aux dépôts colonnaires compacts pour lesquels les espaces inter-colonnaires tendent à disparaître. Dans ce cas, le profil de rugosité évolue de façon plus lente au fur et à mesure que l'épaisseur du dépôt augmente. Ce mode CC est caractérisé par une valeur de $M_{Ra} = 0,024 \pm 0,003$. À la vue des résultats, il semble difficile de mettre en évidence des variations significatives de comportement entre deux dépôts présentant le même mode de rugosité.

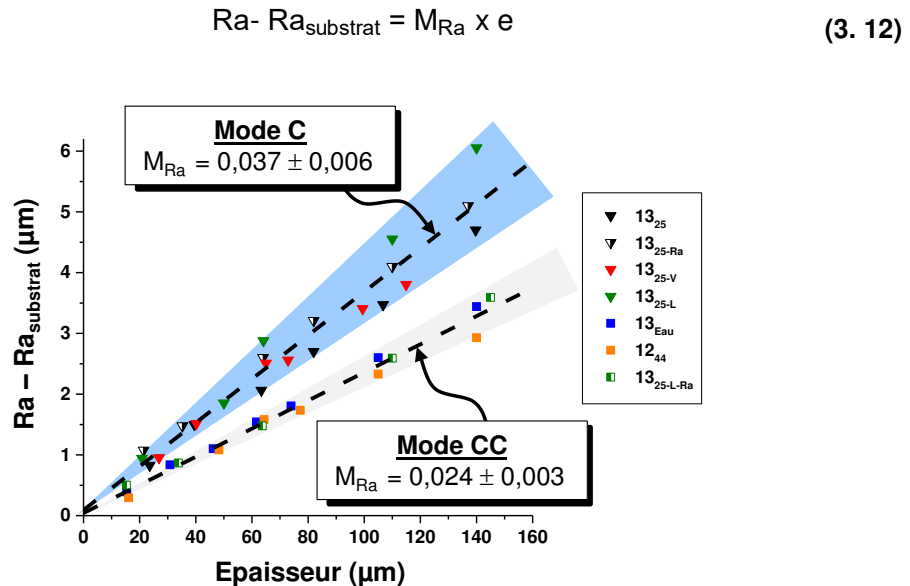


Figure 3. 22 : Mode d'évolution de la rugosité pour un dépôt SPS colonnaire (mode C) et un dépôt SPS colonnaire compact (mode CC)

3.3.2 Choix de conditions de projection adaptées à la fonction barrière thermique

Suite à cette étude de modulation des structures colonnaires obtenues par SPS, deux conditions plasma associées à des caractéristiques microstructurales optimisées ont été sélectionnées. En premier lieu, la condition plasmagène 13_{25-v} sera employée pour réaliser des dépôts présentant des colonnes bien définies, une distribution en taille de colonnes resserrée, et des espaces inter-colonnaires relativement fins. Cette structure colonnaire, présentant un haut degré d'organisation, devrait être apte à relaxer efficacement les contraintes thermomécaniques dans le cas d'une application barrière thermique. Elle apparaît ainsi prometteuse en termes de résistance au cyclage thermique.

En second lieu la condition plasma 12_{44} menant à une structure colonnaire compacte a été sélectionnée. Cette structure, où les espaces colonnaires sont « effacés » semble favorable à l'obtention d'une faible conductivité thermique. La plus faible évolution de rugosité, par rapport aux dépôts SPS colonnaires, est également intéressante pour limiter la dégradation par érosion au sein d'un turboréacteur. Cette condition, 12_{44} , est préférée aux conditions 13_{44} ou 13_{25-L} permettant également la réalisation de structures colonnaires compactes, car elle ne mène pas à la formation d'inter-passes. Ces inter-passes, sources de sites de fissuration lors du cyclage thermique, ont déjà montré un impact négatif sur la durée de vie du système barrière thermique [173].

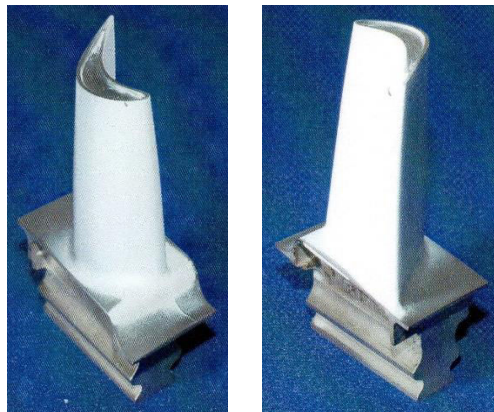
Conclusion

Ce troisième chapitre avait pour but de sélectionner des conditions de projection SPS pour la réalisation de barrières thermiques en YSZ optimisées. Leurs propriétés de conductivité thermique et de durée de vie seront évaluées dans le Chapitre 4.

Un modèle empirique a été proposé afin de sélectionner des conditions plasma permettant la réalisation de structures colonnaires par projection plasma de suspensions. S'appuyant sur les théories actuelles expliquant la formation de telles structures, un diagramme de zone (diagramme ZC - ZNC) a été présenté. Celui-ci propose de calculer un nombre de Stokes simplifié (St^*) ainsi qu'un coefficient d'échange simplifié (h^*), pour les placer ensuite sur un diagramme $h^* = f(St^*)$. Une zone, plus ou moins large, de croissance colonnaire ZC est identifiée autour d'une droite caractérisée par un coefficient directeur $\Delta h^* / \Delta St^* = -1,5 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ et une ordonnée à l'origine $h^*_0 = 2,2 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$.

Un contrôle de la microstructure des dépôts colonnaires et colonnaires compacts a ensuite été réalisé permettant une optimisation de la morphologie. Il a été montré qu'une vitesse de croissance, induisant de faibles épaisseurs de dépôt à chaque passage de torche, permet d'accroître le degré d'organisation du dépôt pour les conditions testées dans cette étude. A l'inverse, augmenter drastiquement la vitesse de croissance (par exemple, par un débit d'injection de suspension élevé), dans des conditions où le traitement des particules n'est pas le plus optimal (par exemple avec une enthalpie faible du plasma), permet d'obtenir une structure colonnaire compacte. Les inter-passes, observées pour des fortes vitesses de croissance normale, peuvent être supprimées par un effet de sablage par les particules infondues dans le cas d'un plasma peu enthalpique.

Chapitre 4. Barrières thermiques SPS : relation microstructure-propriétés



Aube mobile haute pression revêtue par un dépôt YSZ SPS

Introduction

Dans ce chapitre, les structures colonnaires et colonnaires compactes obtenues par le biais du contrôle microstructural décrit dans le Chapitre 3, ont été évaluées pour une application en tant que barrières thermiques.

En premier lieu, les propriétés d'isolation thermique ont été étudiées. La conductivité thermique de différents dépôts SPS a été comparée à celle de dépôts de référence réalisés par APS et EB-PVD. Les dépôts qualifiés de référence ont été fournis par Safran. Ils sont représentatifs des dépôts mis en œuvre au sein des turboréacteurs de génération actuelle. Les revêtements étudiés sont destinés à des systèmes fonctionnant à haute température. Ainsi, l'évolution de la microstructure des revêtements SPS au cours d'un traitement thermique a été évaluée, notamment en termes de taux de porosité. Des analyses DSC ont ensuite permis de déterminer la capacité calorifique des dépôts en fonction de la température. La diffusivité thermique dans l'épaisseur du dépôt ($\alpha_{z,d}$) a été déterminée par méthode flash, de 25 °C à 1100 °C. La possibilité d'accéder aux propriétés thermiques dans le plan des revêtements ($\alpha_{x,d}$ et $\alpha_{y,d}$), par un flash localisé, a également été considérée. Pour les différents systèmes étudiés, les résultats obtenus sont systématiquement corrélés à la microstructure.

La durée de vie, autre spécification d'intérêt attachée au cahier des charges des systèmes barrières thermiques, a été évaluée au travers d'essais de cyclage thermique. Les deux conditions de projection permettant la réalisation de dépôts colonnaires et colonnaires compacts SPS optimisés ont été comparées. L'effet de la préparation de surface a fait l'objet d'une attention particulière, celle-ci affectant les performances des revêtements de façon significative.

Suite à la satisfaction des exigences liées aux fonctions d'isolation thermique et de durée de vie, une étude de faisabilité sur pièce opérationnelle a été proposée. Un dépôt YSZ colonnaire a été réalisé sur un distributeur et une aube mobile d'une turbine haute pression.

4.1 Étude de la conductivité thermique des dépôts YSZ par SPS

Le calcul de la conductivité thermique impose de connaître trois grandeurs distinctes : la masse volumique du dépôt (ρ_d), la capacité calorifique ($C_{p,d}$) et la diffusivité thermique (α_d). Une étude de vieillissement thermique a eu pour objectif d'estimer l'évolution de la microstructure et de la porosité des dépôts SPS en fonction de la température. La porosité, déterminée par analyse d'images, a ensuite permis de calculer la masse volumique des dépôts. La capacité calorifique a été déterminée par DSC. Enfin, les thermogrammes issus des mesures flash, ainsi que les reconstructions numériques, sont présentés. Ces différents résultats ont permis de déterminer la diffusivité thermique des différents éléments.

4.1.1 Détermination de la conductivité thermique

4.1.1.1 Vieillissement des dépôts SPS

La porosité de dépôts colonnaires et colonnaires compacts a été estimée par analyse d'images à la suite de traitements thermiques. Deux recuits ont été effectués : 100 h à 1100 °C et 40 h à 1300 °C permettant, respectivement, de simuler un vieillissement à la température de cyclage thermique et un vieillissement accéléré. Les fractures, présentées en Figure 4. 1 et Figure 4. 2, illustrent l'évolution de la microstructure des dépôts.

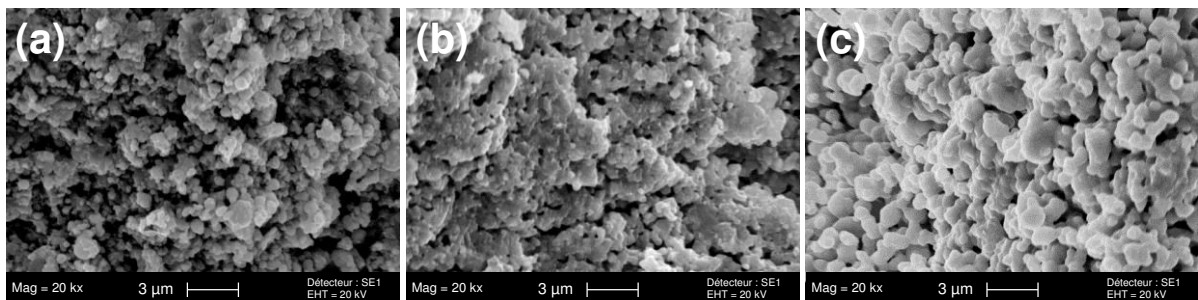


Figure 4. 1 : Évolution de la microstructure colonnaire SPS après projection (a), après 100 h à 1100 °C (b) et 40 h à 1300 °C (c) – images en fracture (faciès de rupture)

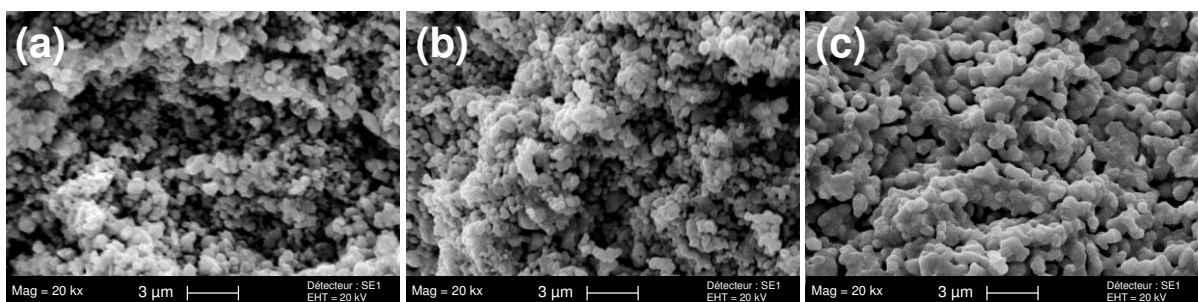


Figure 4. 2 : Évolution de la microstructure colonnaire compacte SPS après projection (a), après 100 h à 1100 °C (b) et 40 h à 1300 °C (c) – images en fracture (faciès de rupture)

Pour les deux dépôts SPS, le traitement thermique à 1100 °C induit un léger grossissement des grains sans pour autant altérer drastiquement la microstructure. Aucune différence mesurable en termes de taux de porosité n'a été mise en évidence. La porosité peut ainsi être considérée comme constante sur la plage de température étudiée par la suite en diffusivité thermique. La porosité du dépôt colonnaire est évaluée par analyse d'images MEB, à $25 \pm 2 \%$ et celle de l'échantillon colonnaire compact à $19 \pm 1 \%$, menant, respectivement, à une masse volumique de 4515 kg.m^{-3} et 4880 kg.m^{-3} .

L'évolution microstructurale est plus marquée pour les revêtements soumis à un recuit à 1300 °C pendant 40 h. Les grains grossissent illustrant un début de frittage de la couche YSZ. La porosité commence à être affectée et sa valeur diminue de 2 à 4 % pour les deux dépôts.

Les analyses en DRX ne montrent aucun changement de phase cristallographique pour le recuit à 1100 °C. En revanche, le traitement à 1300 °C induit la formation de phases cubique et monoclinique (Figure 4. 3).

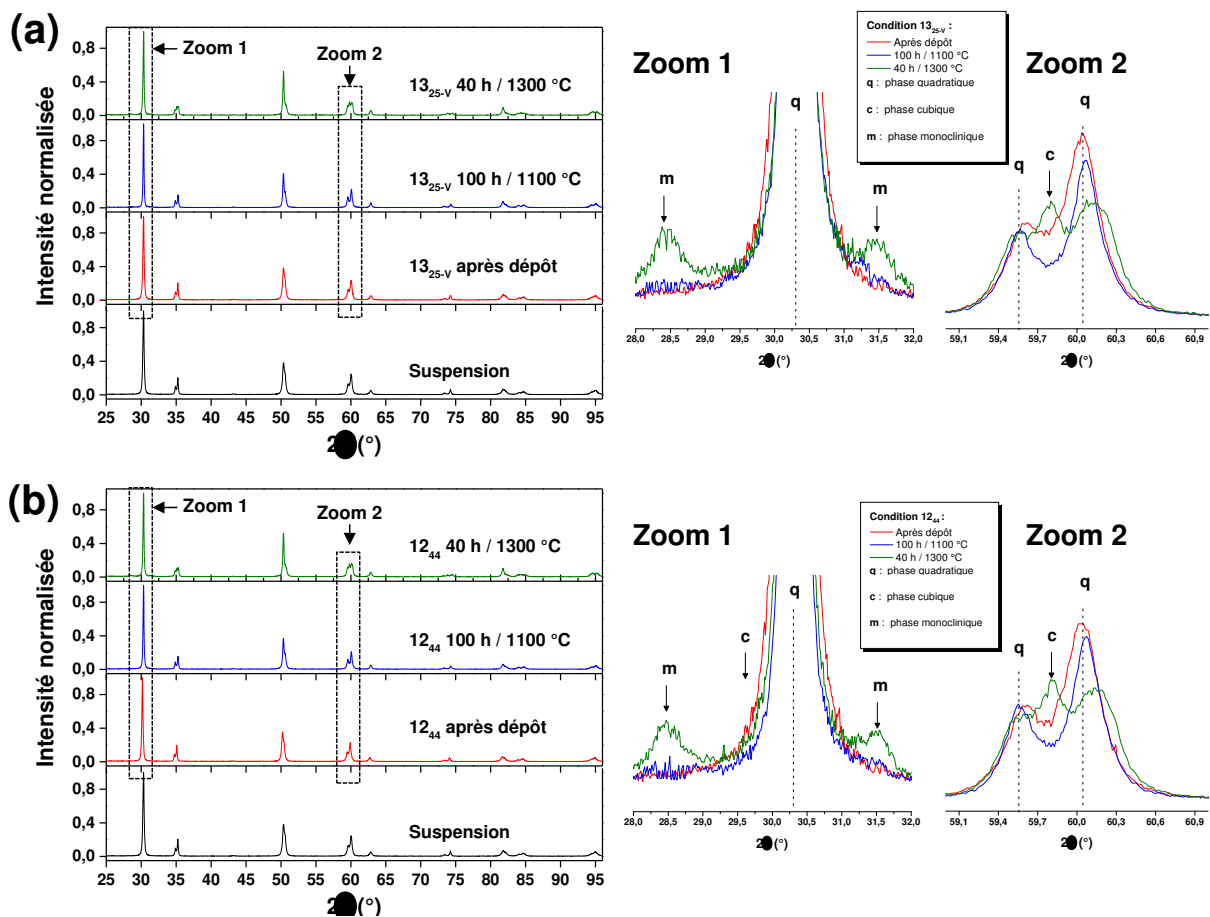


Figure 4. 3 : Phases en présence identifiées par DRX pour les dépôts SPS colonnaire (a) et colonnaire compact (b)

Les changements de phases, associés à des changements de volume, et les phénomènes de densification rendent la bonne tenue du dépôt incertain. Des températures de l'ordre de 1200 °C apparaissent ainsi comme la limite d'utilisation du matériau YSZ.

4.1.1.2 Évolution de la capacité calorifique

L'évolution de la capacité calorifique, obtenue en fonction de la température par DSC, est présentée en Figure 4. 4. Tous les échantillons analysés présentent une capacité calorifique croissante avec la température. La tendance observée suit un polynôme de degré 3 dont les coefficients sont donnés dans le Tableau 4. 1.

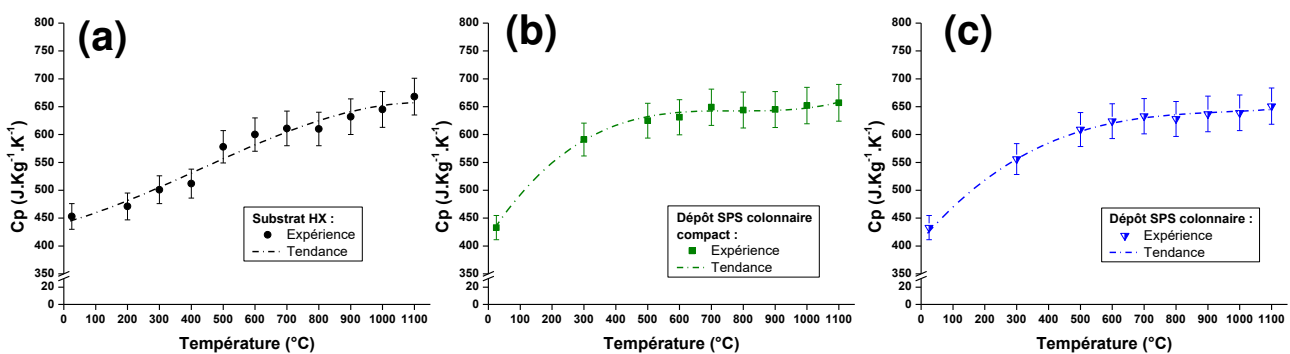


Figure 4. 4 : Évolution en température de la capacité calorifique du substrat Hastelloy X revêtu NiAl par APVS (a), du dépôt SPS colonnaire (b) et du dépôt SPS colonnaire compact (c)

Tableau 4. 1 : Tendances observées pour l'évolution en température des capacités calorifiques pour le substrat Hastelloy X + NiAl et les dépôts SPS

	Polynôme de degré 3 : $C_p = aT^3 + bT^2 + cT + d$				
	a	b	c	d	R^2
Hastelloy X + NiAl	$-1,80 \cdot 10^{-7}$	$3,79 \cdot 10^{-4}$	$7,72 \cdot 10^{-3}$	419,2	0,966
Colonnes SPS	$2,27 \cdot 10^{-7}$	$-8,47 \cdot 10^{-4}$	1,08	174,0	0,987
Colonnes compactes SPS	$4,86 \cdot 10^{-7}$	$-1,53 \cdot 10^{-3}$	1,60	81,6	0,994

L'évolution de la capacité calorifique des deux dépôts colonnaires SPS en YSZ a été comparée à celle de l'étude de Mevrel *et al.* [212]. La tendance observée est similaire (Figure 4. 5), ce qui accrédite les différentes mesures DSC réalisées. Les tendances polynomiales seront employées pour l'estimation numérique de la diffusivité thermique, afin de s'affranchir d'éventuels artéfacts expérimentaux.

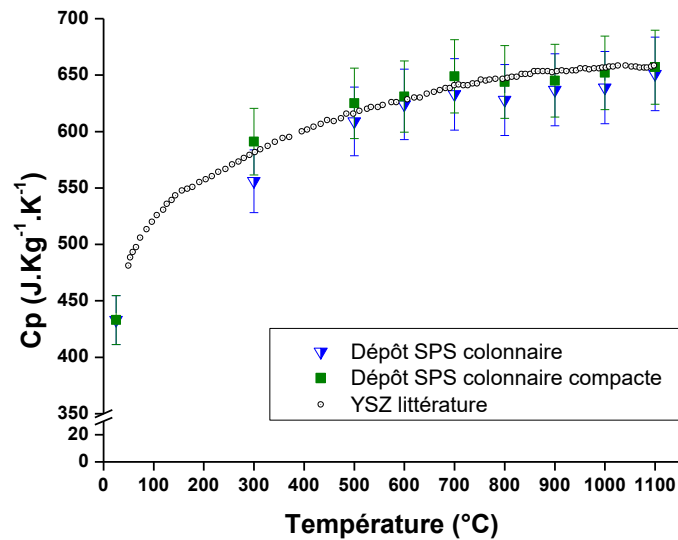


Figure 4. 5 : Comparaison entre les mesures DSC en température réalisées sur les dépôts YSZ SPS et les données de la littérature [212]

4.1.1.3 Résultats de diffusivité thermique

4.1.1.3.1 Mesures à température ambiante

La diffusivité thermique a été déterminée en premier lieu à 25 °C en utilisant le banc de diffusivité Lumix, développé au LEMTA. Les thermogrammes de différents échantillons ont été enregistrés :

- un substrat Hastelloy X revêtu d'une sous-couche de NiAl ;
- un échantillon colonnaire de YSZ réalisé par EB-PVD ;
- un échantillon lamellaire de YSZ réalisé par APS ;
- deux échantillons colonnaires réalisés par SPS (conditions **13**₂₅ et **13**_{25-v}) ;
- un échantillon colonnaire compact réalisé par SPS (condition de projection **12**₄₄).

Les thermogrammes expérimentaux et les reconstructions numériques sont donnés en Figure 4. 6. Les résidus, illustrant les différences entre la mesure expérimentale et la reconstruction, présentent une tendance sinusoïdale parfaitement centrée sur 0. Cette réponse est issue de la fréquence du moteur Stirling utilisé pour le refroidissement du détecteur optique du banc Lumix. Les valeurs de diffusivité associées sont présentées dans le Tableau 4. 2.

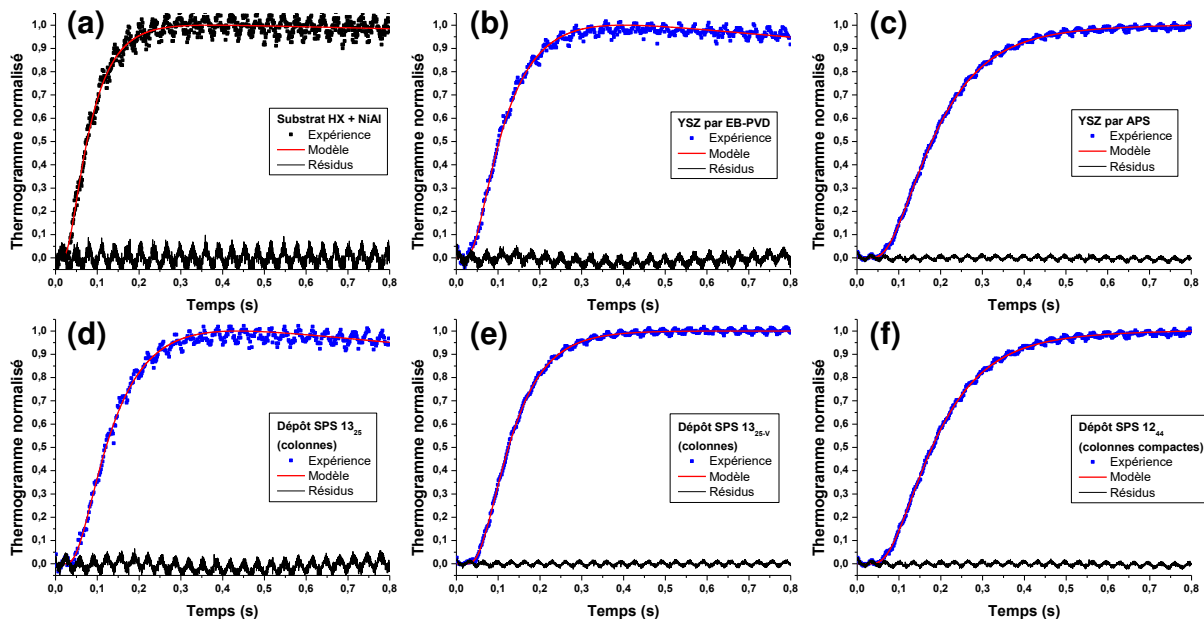


Figure 4. 6 : Thermogrammes expérimentaux et reconstruction numérique du substrat seul (a) et des configurations bicouches comprenant le substrat et les dépôts YSZ : EB-PVD (b), APS (c), SPS 13₂₅ (d), SPS 13_{25-v} (e) et SPS 12₄₄ (f)

La microstructure semble avoir un rôle prépondérant sur les valeurs de diffusivité thermique. Les microstructures colonnaires EB-PVD et SPS obtenues avec la condition **13₂₅** mènent aux valeurs les plus élevées de diffusivité thermique. Dans le cas de l'EB-PVD, l'espace inter-colonnaire permet le passage rapide du flux de chaleur tandis que les colonnes, peu poreuses, offrent une résistance thermique limitée. Dans le cas de la structure colonnaire SPS **13₂₅**, le faible degré d'organisation des colonnes (Chapitre 3) ainsi que l'espace inter-colonnaire important (jusqu'à 10 μm) offrent un passage privilégié pour le flux de chaleur qui ne peut être compensé par la constriction des lignes de flux induite par la porosité plus importante comparée au dépôt EB-PVD. En revanche, en augmentant le degré d'organisation des colonnes (**13_{25-v}** et **12₄₄**), ou bien en réalisant un dépôt APS, le flux de chaleur entre les colonnes est plus limité, voire supprimé, et la diffusivité thermique est alors grandement diminuée. La corrélation entre les propriétés thermiques et la microstructure sera discutée de façon plus détaillée lors de la comparaison des valeurs de conductivité thermique, dans la suite de ce chapitre.

Tableau 4. 2 : Diffusivité thermique à 25 °C sur le banc Lumix pour différents échantillons (l'incertitude représente l'écart type entre 3 mesures)

Dépôt	α_d $\times 10^{-7} \text{m}^2/\text{s}$
13₂₅	$6.0 \pm 0,2$
13_{25-v}	$3.7 \pm 0,1$
12₄₄	$3.0 \pm 0,1$
APS	$3.5 \pm 0,1$
EB-PVD	$5.3 \pm 0,3$

4.1.1.3.2 Mesures à haute température

Le banc haute température de mesure flash a ensuite été utilisé afin de déterminer la diffusivité thermique à haute température des échantillons suivants :

- un substrat HastelloyX revêtu NiAl par APVS ;
- un dépôt colonnaire SPS à microstructure optimisée (**13_{25-v}**) ;
- un dépôt colonnaire compact SPS à microstructure optimisée (**12₄₄**) ;
- un dépôt EB-PVD fourni par Safran permettant une comparaison relative des propriétés obtenues sur le même banc de mesure.

Des thermogrammes expérimentaux représentatifs et leurs reconstructions numériques sont présentés en Figure 4. 7. La qualité de la reconstruction peut encore une fois être appréciée par l'observation des résidus entre l'expérience et la modélisation.

Dans certains cas, les hublots permettant de protéger la torche de focalisation (hublot en quartz) et la caméra (hublot en ZnSe) du flux généré par le four à haute température, perturbent le signal enregistré par la caméra. En effet, le flash génère un décalage de la ligne de base, souligné par les flèches sur la Figure 4. 7. Ceci pourrait être attribué à des réflexions secondaires du flash, au passage des hublots, perturbant le flux lumineux reçu par la caméra. Afin de pallier ce phénomène, la ligne de base, correspondant à une température nulle à l'instant initial (avant le flash), est définie comme étant la moyenne sur une cinquantaine d'images (représentant environ 250 ms) précédant le flash. Ceci permet de s'assurer que l'intensité normalisée reflète l'élévation réelle de température. Ces artéfacts induisent une forte différence entre mesure et simulation avant l'augmentation du signal thermographique et donnent lieu à des résidus plus prononcés sans pour autant perturber l'estimation.

La validation des mesures réalisées sur le banc haute température est effectuée en comparant les valeurs de diffusivité thermique obtenues sur le banc Lumix à température ambiante. La différence maximale entre les valeurs obtenues sur les deux bancs est relevée à 6,3 % (Tableau 4. 3). Cette erreur est tout à fait acceptable à la vue des erreurs inhérentes à la méthode flash (environ 3 %) et de l'écart-type caractéristique de plusieurs mesures effectuées sur le banc Lumix (2 à 5 % de la valeur moyenne) et sur le banc haute température (3 à 7 % de la valeur moyenne). Cette plus forte incertitude sur le banc haute-température peut trouver son origine dans :

- la source d'excitation : excitation laser sur le banc haute-température et décharge de lampes flash dans le cas du banc Lumix ;

- le moyen de détection : la caméra infrarouge est limitée par sa fréquence d'acquisition et ne permet pas l'enregistrement d'un nombre de points aussi important que le détecteur InSb du banc Lumix ;
- le bruit de mesure : l'éloignement important entre l'échantillon situé dans le four tubulaire et la caméra IR dans le cas du banc haute-température induit un bruit de mesure accru par rapport au banc Lumix.

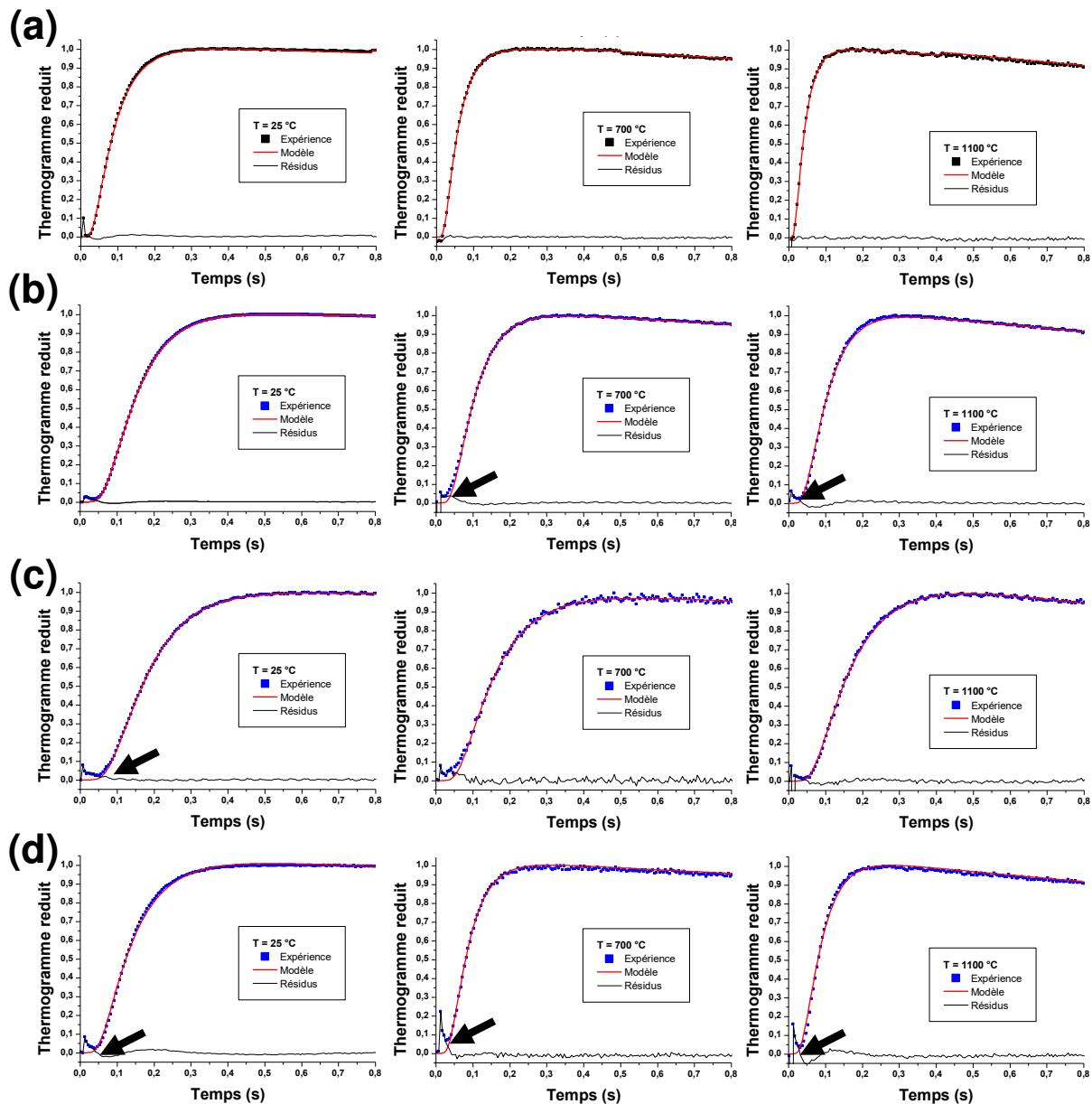


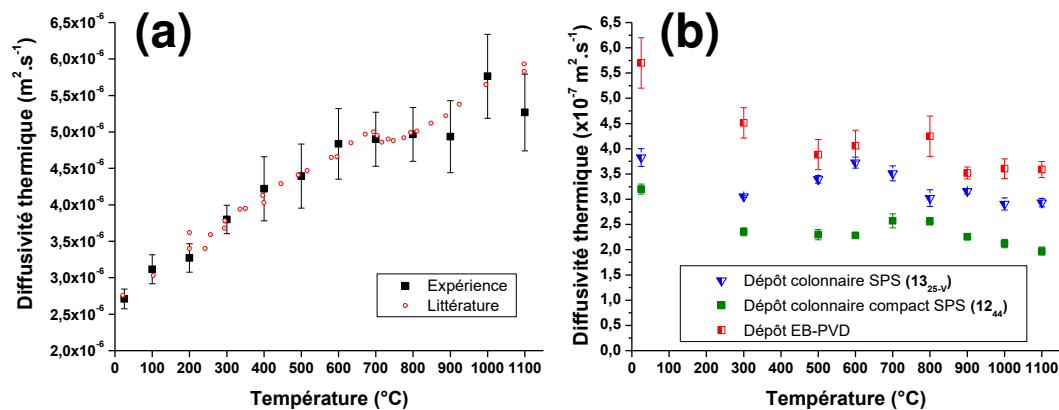
Figure 4. 7 : Thermogrammes expérimentaux et reconstruction numérique à différentes températures pour le substrat (a), le dépôt SPS colonnaire (b), le dépôt SPS colonnaire compact (c) et le dépôt EB-PVD (d) ^[iv]. Les flèches illustrent l'impact des hublots du four tubulaire sur le signal enregistré après le flash et sur la perturbation induite sur l'estimation numérique.

^[iv] Des thermogrammes expérimentaux et des reconstructions numériques complémentaires sont présentés en Annexe

Tableau 4. 3 : Validation des mesures sur le banc haute température (l'incertitude représente l'écart type entre 3 mesures)

Échantillon	Diffusivité thermique ($\times 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)		Différence relative
	Lumix	Banc HT	
HX-NiAl	28 ± 1	27 ± 1	3,6 %
YSZ SPS 13_{25-v}	$3,7 \pm 0,1$	$3,8 \pm 0,2$	2,6 %
YSZ SPS 12_{44}	$3,0 \pm 0,1$	$3,2 \pm 0,2$	6,3 %
YSZ EB-PVD	$5,4 \pm 0,3$	$5,7 \pm 0,4$	5,3 %

L'évolution de la diffusivité thermique en température est présentée en Figure 4. 8. Les valeurs de diffusivité thermique du substrat non revêtu, obtenues au préalable, augmentent en fonction de la température, de manière comparable aux tendances relevées dans la littérature [213]. Les dépôts YSZ présentent quant à eux une diffusivité thermique plus faible, en adéquation avec la différence de comportement entre les métaux et les céramiques. On rappellera que la résistance thermique au sein des matériaux céramiques peut être liée à la capacité intrinsèque des matériaux à diffuser les phonons (processus Umklapp) [61,214,215]. Ce phénomène est d'autant plus accentué que la température augmente, pouvant expliquer la diminution de la diffusivité thermique, dans le cas des revêtements YSZ.


Figure 4. 8 : Evolution de la diffusivité thermique en température du substrat HX (a) et de dépôts YSZ réalisés par SPS et EB-PVD (b). Données de la littérature issues de [213]

Dans tous les cas, les tendances observées sont similaires pour tous les dépôts YSZ, quelles que soient les techniques de dépôt ou les microstructures qui leur sont associées. Les différents niveaux de diffusivité thermique, liés à la microstructure, correspondent aux mesures obtenues sur le diffusimètre Lumix à basse température avec des dépôts colonnaires SPS moins diffusifs que le dépôt EB-PVD. Si, avec l'augmentation de la température, la diffusivité thermique du dépôt SPS colonnaire (13_{25-v}) tend à se rapprocher de celle du revêtement YSZ EB-PVD, celle du dépôt SPS colonnaire compact (12_{44}) reste très basse. Dans le cas du revêtement colonnaire compact, la suppression du flux de chaleur entre les colonnes par « l'effacement » des espaces inter-colonnaires est identifiée comme responsable de la diminution du caractère diffusif de la couche céramique.

4.1.2 Discussion des résultats de conductivité thermique

4.1.2.1 Effet de la microstructure sur la conductivité thermique

La conductivité thermique, calculée à température ambiante, est présentée en Figure 4. 9. En premier lieu, il est important de noter que tous les dépôts SPS présentent des conductivités thermiques inférieures à celle des dépôts EB-PVD, caractérisée par une valeur de $1,5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Le contrôle de leur microstructure permet en outre de moduler la conductivité thermique obtenue sur une large gamme, entre $0,7$ et $1,25 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Ces valeurs sont comparables celles relevées dans la littérature [62-65]. Ce contrôle de la microstructure permet en outre d'obtenir des couches plus isolantes que celles obtenues par APS ($0,9 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$). La relation entre la microstructure et les propriétés d'isolation thermique va maintenant être discutée en détail.

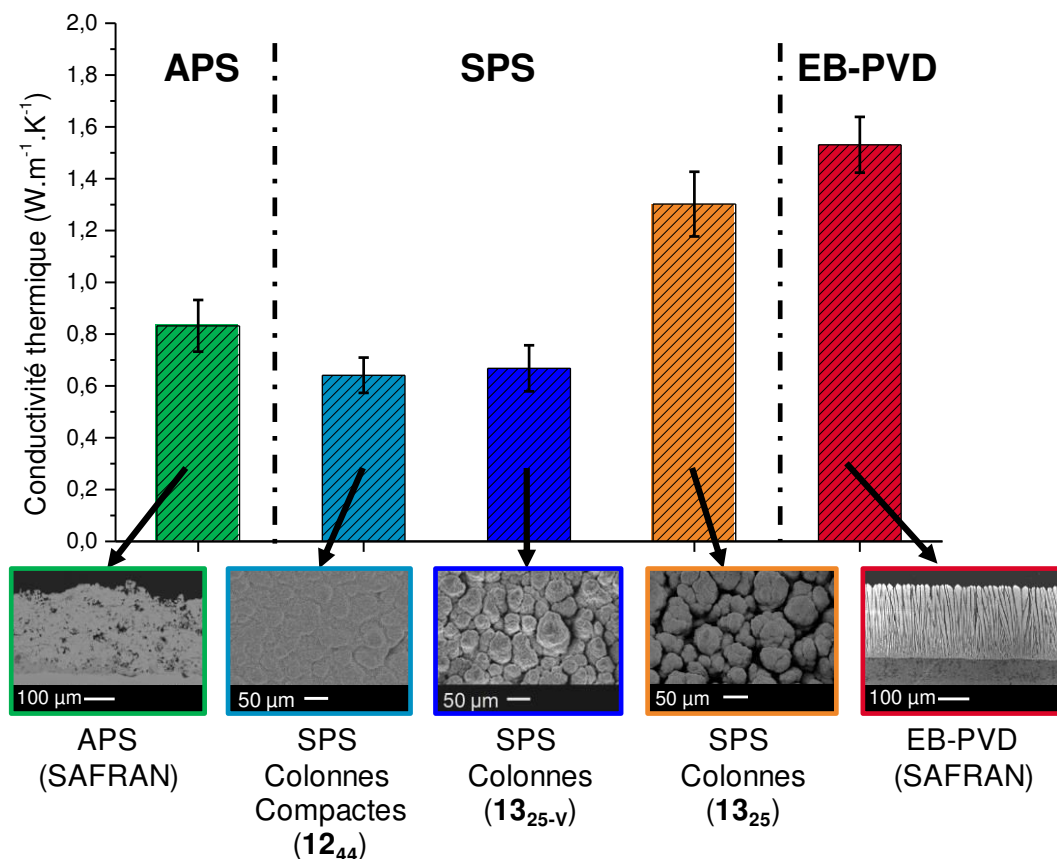


Figure 4. 9 : Conductivité thermique à 25 °C de dépôts YSZ réalisés par SPS, APS et EB-PVD

4.1.2.1.1 Impact de la microstructure colonnaire SPS et EB-PVD

Dans le cas des dépôts colonnaires EB-PVD ou SPS obtenu avec le mélange plasmagène (**13**), les espaces inter-colonnaires présents n'offrent aucune résistance au flux de chaleur qui se propage dans l'épaisseur de la couche. Dans le cas du dépôt **13**₂₅, la microstructure laisse de plus apparaître un faible degré d'organisation des colonnes et des espaces inter-colonnaires larges (1-10 μm) comparés aux espaces inter-colonnaires observés en EB-PVD (1-2 μm). Il est probable que ce phénomène soit favorisé dans le cas des dépôts SPS **13**₂₅ comparés au dépôt EB-PVD, tel que schématisé en Figure 4. 10. Ceci expliquerait la valeur de diffusivité thermique plus élevée du dépôt SPS ($6,0 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ contre $5,3 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour l'EB-PVD).

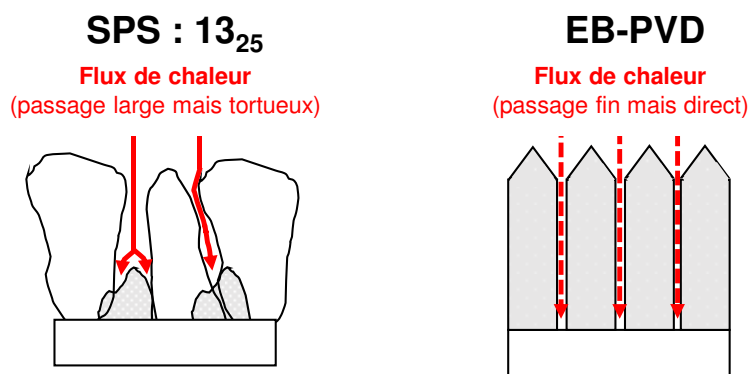


Figure 4. 10 : Flux de chaleur au sein de dépôts SPS et EB-PVD – système en situation fonctionnelle

Bien que le passage du flux de chaleur soit facilité entre les colonnes du dépôt SPS, la conductivité thermique demeure inférieure au dépôt EB-PVD. Plusieurs raisons peuvent expliquer cette observation. En premier lieu, le dépôt SPS **13**₂₅ présente une masse volumique plus faible ($4209 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$) que le dépôt EB-PVD ($5490 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$). On rappelle que la masse volumique intervient dans le calcul de la conductivité thermique donné en équation (1. 17). Cette différence est induite par le procédé SPS permettant de générer des couches incluant une porosité multi-échelle importante [60].

Il est également probable que la porosité du dépôt limite l'augmentation de la diffusivité thermique du dépôt SPS **13**₂₅. Comme représenté sur la Figure 4. 11, un dépôt colonnaire SPS présente une porosité importante répartie de façon homogène au sein des colonnes, tandis que la porosité d'un dépôt EB-PVD est principalement localisée sur le bord des colonnes. Ceci induit une plus grande constriction des lignes de flux de chaleur dans le cas du dépôt SPS par rapport au dépôt EB-PVD permettant d'augmenter la résistance thermique du dépôt, ce qui *in fine* participe à la réduction de la conductivité thermique (Figure 4. 11).

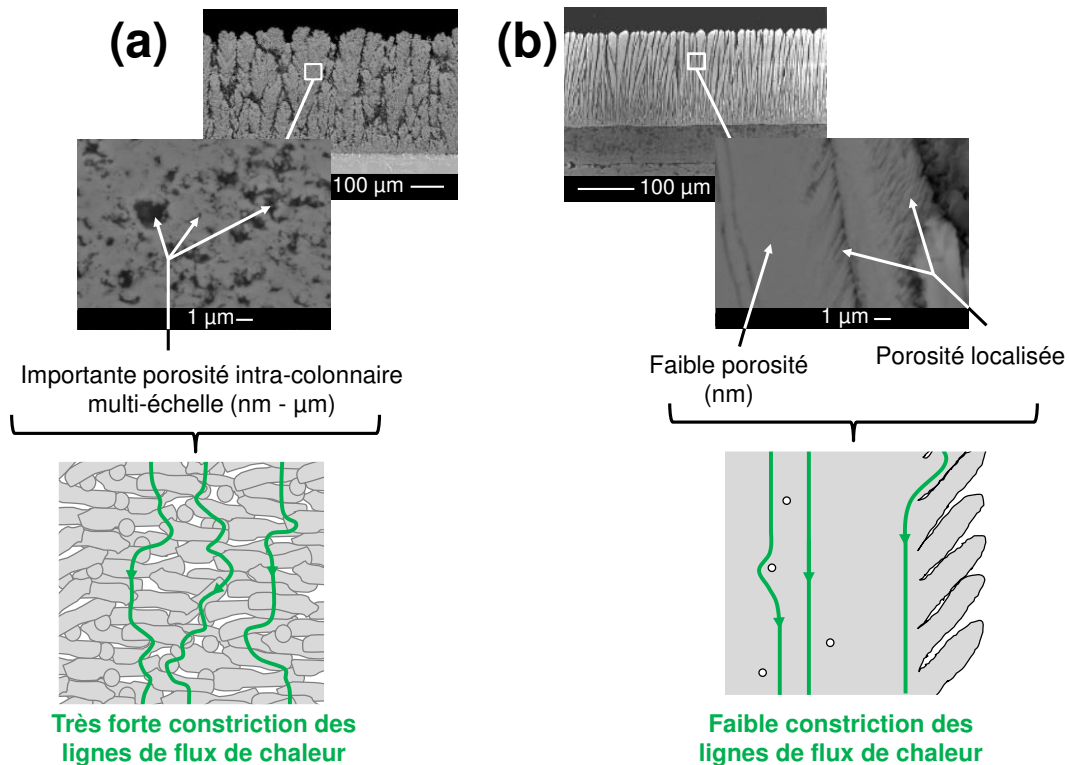


Figure 4. 11 : Différence morphologique de la porosité intra-colonnaire de dépôts colonnaires SPS (a) et EB-PVD (b). La constriction des lignes de flux de chaleur est également schématisée.

4.1.2.1.2 Impact de la modulation des dépôts colonnaires SPS

L'impact de la morphologie des colonnes SPS, sur les valeurs de conductivité thermique mesurées, est principalement lié à la réduction voire à la fermeture de l'espace inter-colonnaire entre les dépôts **13₂₅**, **13_{25-v}** et **12₄₄**. Cette diminution des distances inter-colonnaires permet de réduire la contribution du flux de chaleur présent entre les colonnes à la diffusivité thermique, comme schématisé en Figure 4. 12. Si le taux de porosité évolue, diminuant avec la fermeture de l'espace inter-colonnaire (31 % pour **13₂₅**, 25 % pour **13_{25-v}** et 19 % pour **12₄₄**), la porosité (forme et distribution) demeure comparable entre les trois dépôts. Celle-ci est inhérente au procédé SPS et est donc susceptible de mener à des phénomènes comparables de constriction des lignes de flux de chaleur.

La fermeture de l'espace inter-colonnaire semble donc être la principale cause de la réduction de la conductivité thermique pour les différents dépôts SPS considérés, au travers de la diminution de la diffusivité thermique. La diffusivité semble en effet directement liée à l'ouverture de la structure colonnaire. En effet, on observe une diminution de la diffusivité thermique de $6.0.10^{-7} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$, pour la structure colonnaire SPS la plus ouverte (**13₂₅**), à $3,0.10^{-7} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$, pour la structure colonnaire compacte (**12₄₄**). La contribution de la porosité à l'effet de constriction des lignes de flux peut être considérée comme liée au procédé et donc peu différente entre les dépôts SPS.

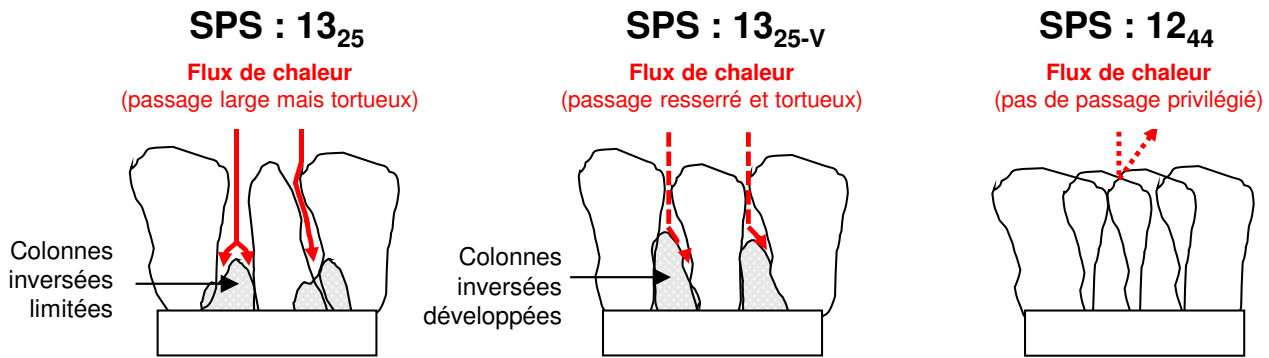


Figure 4. 12 : Limitation du flux de chaleur entre les colonnes par le contrôle de la microstructure SPS – système en situation fonctionnelle

Le cas du dépôt **13_{25-v}** est atypique puisque bien que les colonnes soient resserrées par rapport au dépôt **13₂₅**, l'espace inter-colonnaire demeure non négligeable. En définitive, le plus grand degré d'organisation des colonnes permet de former un chemin plus tortueux pour le flux de chaleur. De plus, la vitesse de développement de la couche étant plus lente dans le cas du dépôt **13_{25-v}** que dans le cas du dépôt **13₂₅** (Chapitre 3), les colonnes ont plus de temps pour se développer, ce qui mène à des effets de masquage. En particulier, les colonnes dites inversées (résultant d'un masquage total) ont davantage le temps de se développer et présentent une taille plus imposante comparé au dépôt **13₂₅**. La chaleur est alors transférée à la céramique plus rapidement que dans le cas de **13₂₅** et se propage moins vite au travers des vibrations du réseau cristallin (phonons). La diffusivité thermique est alors grandement affectée passant de $6,0 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour **13₂₅** à $3,7 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour **13_{25-v}**.

L'optimisation de la morphologie des dépôts en une structure colonnaire compacte (**12₄₄**) et colonnaire (**13_{25-v}**) permet respectivement d'obtenir des conductivités thermiques similaires de **0,70 et 0,74 W.m⁻¹.K⁻¹**. En effet, le gain en diffusivité thermique obtenu par fermeture totale de l'espace colonnaire (cas de **12₄₄**) est compensé par le taux plus élevé de porosité, généré par la restauration de ces espaces (cas de **13_{25-v}**).

4.1.2.1.3 Impact de la porosité des revêtements SPS et APS

L'impact de la porosité générée par SPS joue un rôle prépondérant dans la réduction de la conductivité thermique par rapport au dépôt APS. On a montré précédemment que la porosité des dépôts SPS génère une constriction des lignes de flux qui augmentait la résistance thermique de la couche par rapport à un dépôt EB-PVD. Si l'on compare les porosités du dépôt SPS colonnaire compact (**12₄₄**) et du dépôt APS, celle du dépôt SPS apparaît plus fine et mieux dispersée (Figure 4. 13).

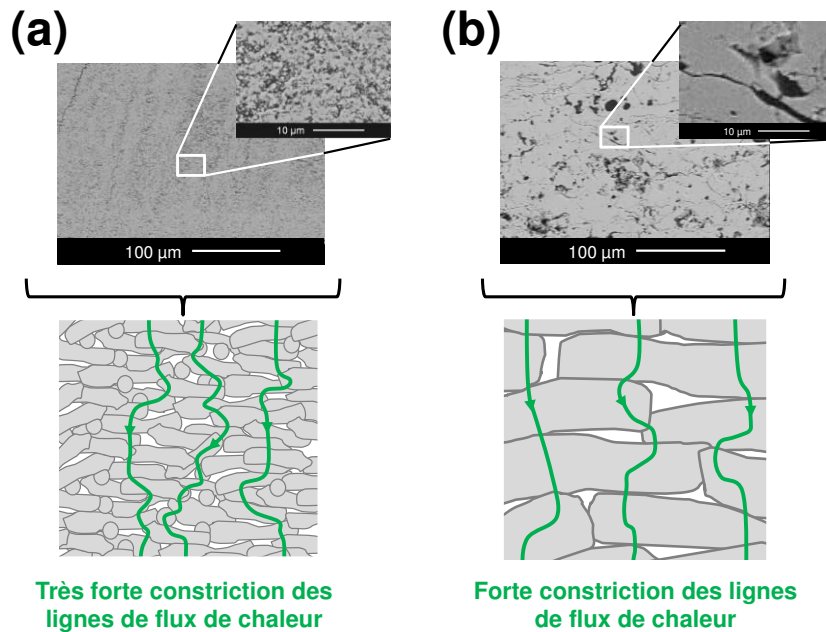


Figure 4. 13 : Différence morphologique de la porosité d'un dépôt colonnaire compact SPS (a) et lamellaire APS (b). La constriction des lignes de flux de chaleur est également schématisée.

Tout ceci se traduit finalement par une constriction des lignes de flux de chaleur plus importante dans le cas du dépôt SPS qui pourrait expliquer que la diffusivité thermique du dépôt SPS **12₄₄** ($3,0 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) soit légèrement plus faible que celle du dépôt APS ($3,5 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). La réduction de la conductivité thermique, observée dans le cas des dépôts SPS optimisés, reste néanmoins principalement liée à leur important taux de porosité, menant à des masses volumiques plus faibles ($4515 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ pour **13_{25-v}** et $4880 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ pour **12₄₄**) que celles du dépôt APS ($5185 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$).

4.1.2.2 Évolution en température

L'évolution en température de la conductivité thermique des dépôts YSZ SPS optimisés colonnaire (**13_{25-v}**) et colonnaire compact (**12₄₄**) a été calculée entre 25 °C et 1100 °C. Elle est comparée à un dépôt EB-PVD de référence fourni par Safran et caractérisé sur les mêmes dispositifs (Figure 4. 14).

Il apparaît que la conductivité thermique associée aux revêtements SPS évolue peu sur la gamme de température analysée. La structure plus compacte du dépôt SPS **12₄₄** offre néanmoins une résistance thermique plus importante à 1100 °C ($0,63 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) par rapport à la structure colonnaire « ouverte » **13_{25-v}** ($0,86 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$). Encore une fois, la présence des espaces inter-colonnaires dans le cas du revêtement **13_{25-v}** génère une porosité dont la géométrie n'induit aucune résistance thermique au passage du flux de chaleur.

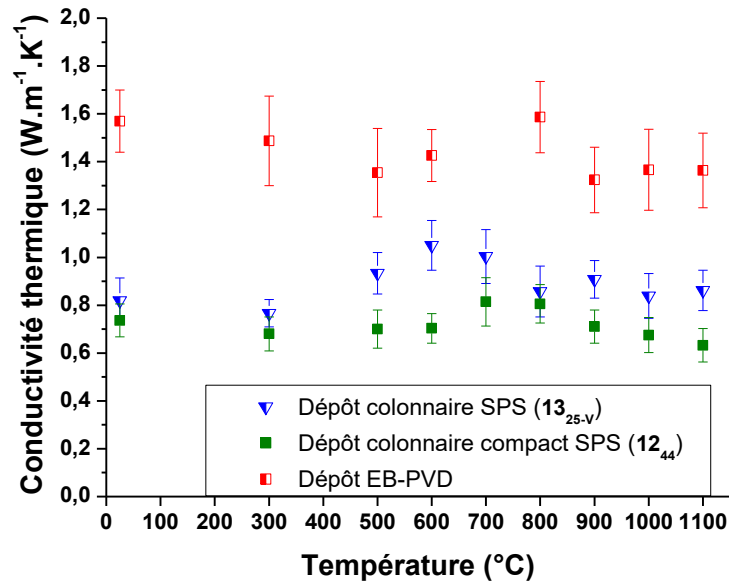


Figure 4. 14 : Évolution de la conductivité thermique de dépôts YSZ par SPS et EB-PVD

Dans tous les cas, la conductivité thermique d'un dépôt YSZ réalisé par EB-PVD est bien supérieure à celle des dépôts SPS. La conductivité thermique du dépôt EB-PVD semble diminuer en température pour atteindre une valeur de $1,36 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à 1100 °C . Cette diminution pourrait s'expliquer par l'augmentation de la probabilité d'interactions anharmoniques de deux phonons (processus Umklapp) à haute température [214,215].

Le gain en conductivité thermique à haute température (1100 °C), permis par le recours au procédé SPS par rapport à l'EB-PVD, est de :

- 37 % pour un dépôt YSZ SPS présentant une structure colonnaire compacte optimisée de type **12₄₄** ;
- 27 % pour un dépôt YSZ par SPS présentant une structure colonnaire optimisée de type **13_{25.v}**.

4.1.3 Remarque générale sur les résultats obtenus

Les transferts de chaleur au sein des matériaux sont assurés par trois classes de phénomènes physiques, la convection, la conduction et le rayonnement.

Il est couramment admis que la conduction, au travers de la vibration du réseau cristallin (phonons), est le mode prépondérant de transfert de chaleur au sein des matériaux céramiques et ce jusqu'à 1200 °C [61]. L'échange de chaleur avec les photons peut induire un transfert radiatif à haute température [216,217,218]. La porosité, pouvant avoir une interaction avec la propriété radiative des dépôts céramiques, une contribution des photons pourrait être considérée au sein des couches générées.

Les valeurs de conductivité thermique déterminées ici sont **apparentes** car le modèle ne prend pas en compte les éventuels effets radiatifs. La qualité des estimations obtenues par l'utilisation de ce type de modèle purement conductif ne semble pas mettre en évidence d'importants effets radiatifs (relativement plats en Figure 4. 7).

Enfin, on rappellera qu'une couche opacifiante a été utilisée dans notre étude (Figure 4. 15), afin de s'affranchir de la propriété de semi-transparence d'YSZ et de détecter un signal thermographique. Cette couche ne semble néanmoins pas perturber l'estimation numérique.

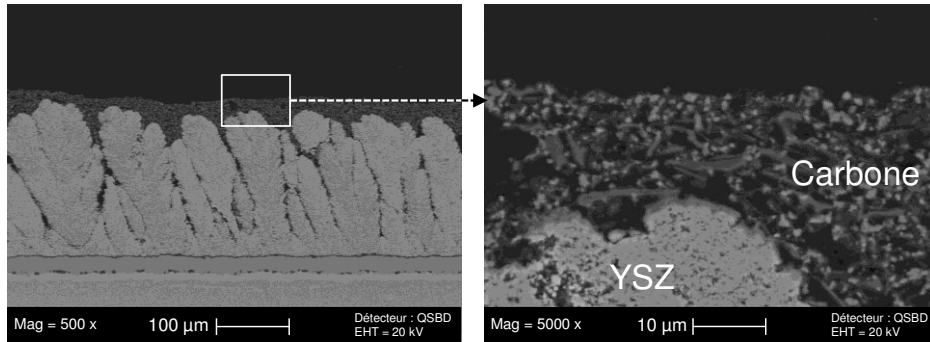


Figure 4. 15 : Observation de la couche opacifiante (carbone) sur un dépôt YSZ colonnaire SPS

4.1.4 Evaluation du modèle bicouche 3D – limitations expérimentales

Le premier chapitre de ce manuscrit a identifié la méthode flash comme la plus adaptée pour la caractérisation de la diffusivité thermique de systèmes bicouches. En outre, cette technique a également été sélectionnée pour sa capacité, lors d'une excitation localisée, à fournir des informations tridimensionnelles sur la diffusivité thermique des dépôts YSZ colonnaires caractérisés par une forte anisotropie.

4.1.4.1 Méthodologies de mesure et d'estimation

Différentes expériences d'excitation laser localisées ont donc été menées sur un échantillon colonnaire **13_{25-v}** placé dans une enceinte sous vide, afin d'éviter un éventuel couplage avec l'air [174]. L'évolution spatiale et temporelle de la température observée par la caméra IR peut être simulée par la relation (2. 25) du chapitre 2 et rappelée ici en équation (4. 1).

$$\Theta(a_n, b_n, z=e, p) = \frac{Q(a_n, b_n, t)}{\left[\frac{\tanh(\gamma_s e_s)}{\tanh(\gamma_d e_d)} R_{\gamma, \lambda} + 1 \right] + h \left[R_{\gamma, \lambda}^2 + 2 R_{\gamma, \lambda} \frac{\tanh(\gamma_s e_s)}{\tanh(\gamma_d e_d)} + (1 + R_{\gamma, \lambda}^2) \tanh(\gamma_s e_s) \right] + h^2 \left[\frac{\tanh(\gamma_s e_s)}{\tanh(\gamma_d e_d)} \right]} \quad (4. 1)$$

L'estimation des propriétés thermiques est alors effectuée en 3 étapes qui sont liées au paramètre γ_d décrit en équation (4. 2) :

- **Vérification de la diffusivité transverse ($\alpha_{z,d}$)** : on moyenne chaque image du film thermographique selon x et y afin d'obtenir un thermogramme moyen sur lequel on réalisera l'estimation numérique. Ceci équivaut concrètement à poser $n = m = 0$ dans l'équation (2. 21) présentée dans le Chapitre 2. Dans ce cas, deux paramètres sont estimés : la diffusivité transverse du dépôt $\alpha_{z,d}$ au sein du paramètre $\gamma_d = \sqrt{p/\alpha_{z,d}}$ défini par l'équation (4. 2) et les pertes thermiques h présentes dans l'équation (4. 1). L'estimation numérique de ces deux paramètres est réalisée sur des thermogrammes moyens normalisés par leur maximum d'intensité (estimé également par la suite pour corriger les éventuelles erreurs de pré-normalisation) Cette étape permet de valider le modèle, dans une certaine mesure, par comparaison avec la diffusivité thermique transverse obtenue dans le cadre des mesures 1D ;
- **Estimation de la diffusivité selon la direction x ($\alpha_{x,d}$)** : on moyenne chaque image du film thermographique dans la direction y (équation (4. 3)). On obtient alors un profil de température moyen selon x sur lequel est appliquée la transformée intégrale en cosinus. Ceci équivaut concrètement à poser $m = 0$ dans l'équation (2. 21) présentée dans le Chapitre 2. Il est ensuite possible de réaliser une estimation de la diffusivité $\alpha_{x,d}$ indépendamment de $\alpha_{y,d}$ sur les harmoniques n au travers du paramètre $\gamma_d = \sqrt{a_n^2 \left(\frac{\alpha_{x,d}}{\alpha_{z,d}}\right) + \left(\frac{p}{\alpha_{z,d}}\right)}$ défini par l'équation (4. 2), où $\alpha_{z,d}$ est à présent connue. L'estimation numérique de $\alpha_{x,d}$ est réalisée sur des harmoniques n, normalisés par leur maximum d'intensité (estimé également par la suite pour corriger les éventuelles erreurs de pré-normalisation) ;
- **Estimation de la diffusivité selon la direction y ($\alpha_{y,d}$)** : on moyenne chaque image du film thermographique dans la direction x (équation (4. 4)). On obtient alors un profil de température moyen selon x sur lequel est appliqué la transformée intégrale en cosinus. Ceci équivaut concrètement à poser $n = 0$ dans l'équation (2. 21) présentée dans le Chapitre 2. Il est ensuite possible de réaliser une estimation de la diffusivité $\alpha_{y,d}$ indépendamment de $\alpha_{x,d}$ sur les harmoniques m au travers du paramètre $\gamma_d = \sqrt{b_m^2 \left(\frac{\alpha_{y,d}}{\alpha_{z,d}}\right) + \left(\frac{p}{\alpha_{z,d}}\right)}$ défini par l'équation (4. 2), où $\alpha_{z,d}$ est maintenant connue. L'estimation numérique de $\alpha_{y,d}$ est réalisée sur les harmoniques m, normalisés par leur maximum d'intensité (estimé également par la suite pour corriger les éventuelles erreurs de pré-normalisation).

$$\gamma_d = \sqrt{a_n^2 \left(\frac{\alpha_{x,d}}{\alpha_{z,d}} \right) + b_m^2 \left(\frac{\alpha_{y,d}}{\alpha_{z,d}} \right) + \left(\frac{p}{\alpha_{z,d}} \right)} \quad (4.2)$$

$$T_x = \frac{1}{L_y} \int_0^{L_y} T \, dy \quad (4.3)$$

$$T_y = \frac{1}{L_x} \int_0^{L_x} T \, dx \quad (4.4)$$

La focalisation de la tâche laser au centre de l'échantillon induit une différence d'amplitude entre les harmoniques pairs (non nuls) et impairs (nuls). En effet, les valeurs des $\cos(a_n x)$, $\cos(a_n y)$, $\cos(b_m x)$ et $\cos(b_m y)$, générées par la transformée de Fourier-cosinus, sont nulles lorsque que m et n sont impairs et que la tâche laser est centrée (on rappelle que $a_n = n \pi / L_x$ et $b_m = m \pi / L_y$). De plus, si l'excitation localisée induit la génération d'une infinité d'harmoniques n et m dans l'espace, seuls les premiers sont réellement porteurs d'informations car peu bruités [174]. Pour cette raison, nous réaliserons l'estimation sur les trois premiers harmoniques n et m non nuls ($n = 2, 4, 6$ et $m = 2, 4, 6$). L'estimation numérique, par la méthode des moindres carrés non linéaire [205,206], est effectuée sur les 3 harmoniques simultanément. La méthode des moindres carrés ordinaire prend naturellement en compte le rapport signal sur bruit des harmoniques et la sensibilité des paramètres à ces différents harmoniques. Ceci équivaut à réaliser une moyenne de Gauss-Markov si l'estimation avait été faite harmonique par harmonique.

4.1.4.2 Validation de la diffusivité transverse

L'estimation de la diffusivité transverse par le modèle bicouche 3D a été effectuée à 300 °C, 600 °C et 900 °C. Les thermogrammes moyens ($n = m = 0$) expérimentaux ainsi que les reconstructions numériques sont donnés en Figure 4. 16. Encore une fois, la qualité des reconstructions peut être appréciée à la vue des résidus extrêmement faibles.

La comparaison des diffusivités thermiques associées aux mesures 3D avec celles obtenues pour l'échantillon colonnaire SPS **13_{25-v}** (Tableau 4. 4) ne met pas en évidence de différence significative. En effet, l'estimation numérique de la diffusivité transverse $\alpha_{z,d}$, par la méthodologie décrite précédemment ($n = m = 0$), suppose de se placer dans le cas d'un transfert unidirectionnel (hypothèse 1D). L'expérience, de par sa nature, n'est pas unidirectionnelle et le thermogramme moyen ne décrit pas uniquement l'évolution de la température au travers de l'épaisseur. Ceci explique notamment pourquoi, à 300 °C, la différence est relevée à 8,3 %. Il est important de noter que l'objectif de cette étape d'estimation est de fournir les données nécessaires au modèle pour déterminer ensuite les

valeurs de diffusivité dans le plan du dépôt, qui elles, présentent un intérêt nouveau par rapport à la configuration expérimentale 1D. Quoiqu'il en soit, à la vue des faibles écarts, la validité de notre modèle se trouve confortée.

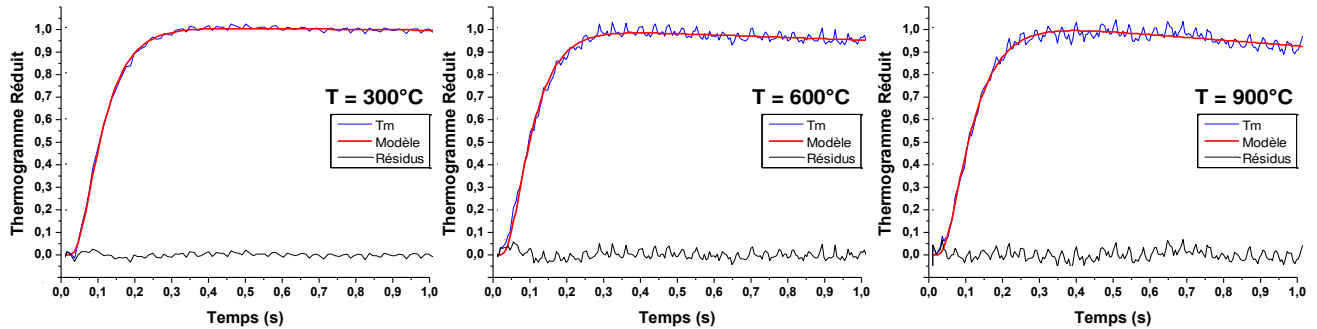


Figure 4. 16 : Thermogrammes moyens (T_m) enregistrés lors d'essais flash 3D (laser focalisé) et reconstructions numériques associées pour l'échantillon 13_{25-v}

Tableau 4. 4 : Comparaison des valeurs de diffusivité transverse $\alpha_{z,d}$ obtenues sous vide par mesures flash 1D et 3D sur l'échantillon YSZ colonnaire SPS 13_{25-v}. (l'incertitude représente l'écart type entre 3 mesures)

T (°C)	Diffusivité thermique transverse		Différence relative
	$\alpha_{z,d}$ ($\times 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)		
	Modèle 1D	Modèle 3D	
300	$3,1 \pm 0,1$	$2,8 \pm 0,4$	8,3 %
600	$3,7 \pm 0,2$	$3,8 \pm 0,2$	1,9 %
900	$3,2 \pm 0,1$	$3,0 \pm 0,3$	5,0 %

4.1.4.3 Limites du modèle

Dans un second temps, le profil de température est calculé à la surface des échantillons en utilisant les données du film thermographique. Les profils de température selon x et y sont présentés en Figure 4. 17 pour l'échantillon SPS colonnaire 13_{25-v} et sont calculés par les relations (4. 3) et (4. 4). Les harmoniques, sur lesquels seront effectuées les estimations numériques, sont obtenus en appliquant une transformation de Fourier-cosinus sur les profils. L'intensité des harmoniques est également présentée en Figure 4. 17.

Le flash étant centré sur l'échantillon, les harmoniques impairs présentent une intensité nulle. L'information est donc entièrement portée par les harmoniques pairs ce qui justifie de n'utiliser que ces derniers pour l'estimation. On remarque en Figure 4. 17 que certains harmoniques n impairs ne présentent pas une intensité nulle. Ceci provient d'un défaut de

centrage de la tâche laser selon x. Ceci illustre l'importance du centrage de la tâche laser pour ne considérer que les harmoniques n et m pairs utiles à l'estimation de $\alpha_{x,d}$ et de $\alpha_{y,d}$. Ce problème a été résolu pour les estimations suivantes en recentrant la zone d'impact du faisceau laser.

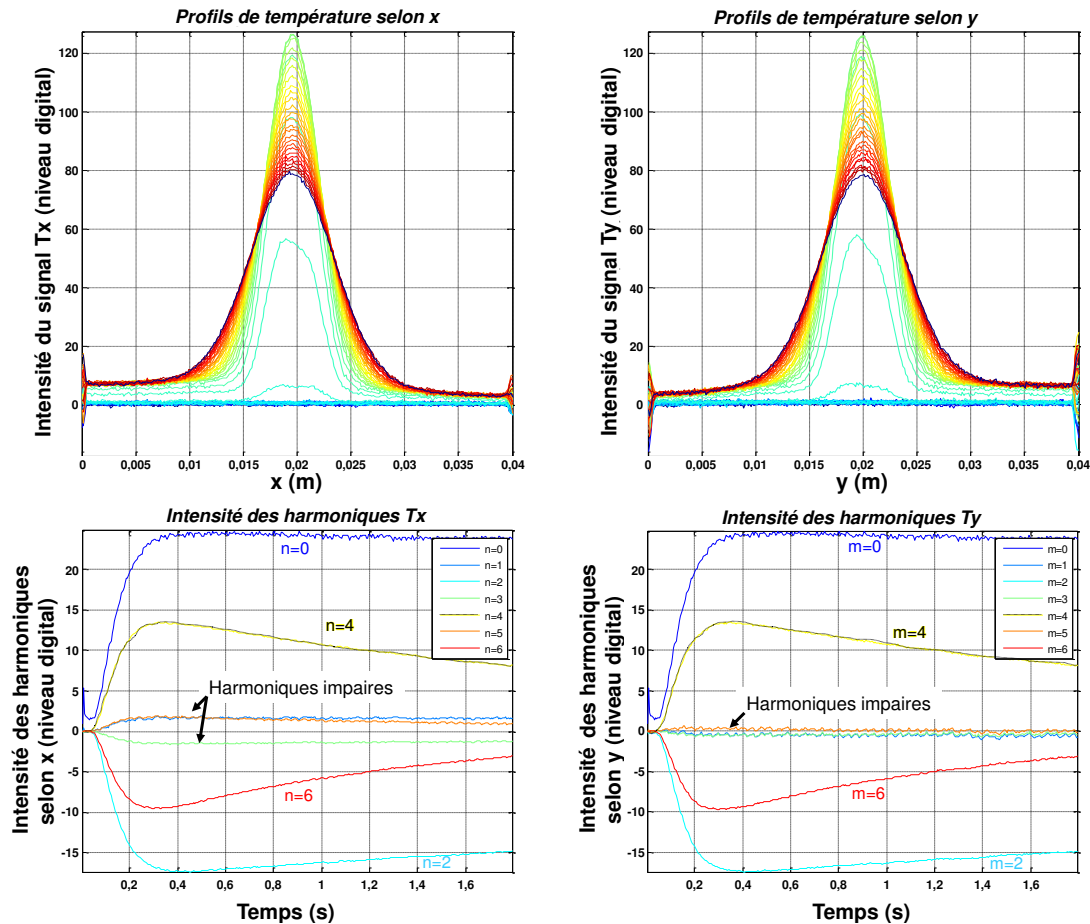


Figure 4. 17 : Profil de température selon x et y et intensités des harmoniques associées suite à la transformation de Fourier-cosinus (T = 25 °C)

Après l'estimation de la diffusivité transverse ainsi que la détermination de pertes, les diffusivités thermiques dans le plan du dépôt ont été estimées en employant le modèle bicouche 3D sur les 3 premiers harmoniques pairs contenant l'information. Les résultats expérimentaux et les reconstructions numériques sont présentés en Figure 4. 18. Dans tous les cas, les reconstructions numériques présentent des résidus acceptables à la vue des conditions de mesure et de la sensibilité à la variation de température dans le plan. L'augmentation de la température jusqu'à 900 °C induit notamment un bruit de mesure important.

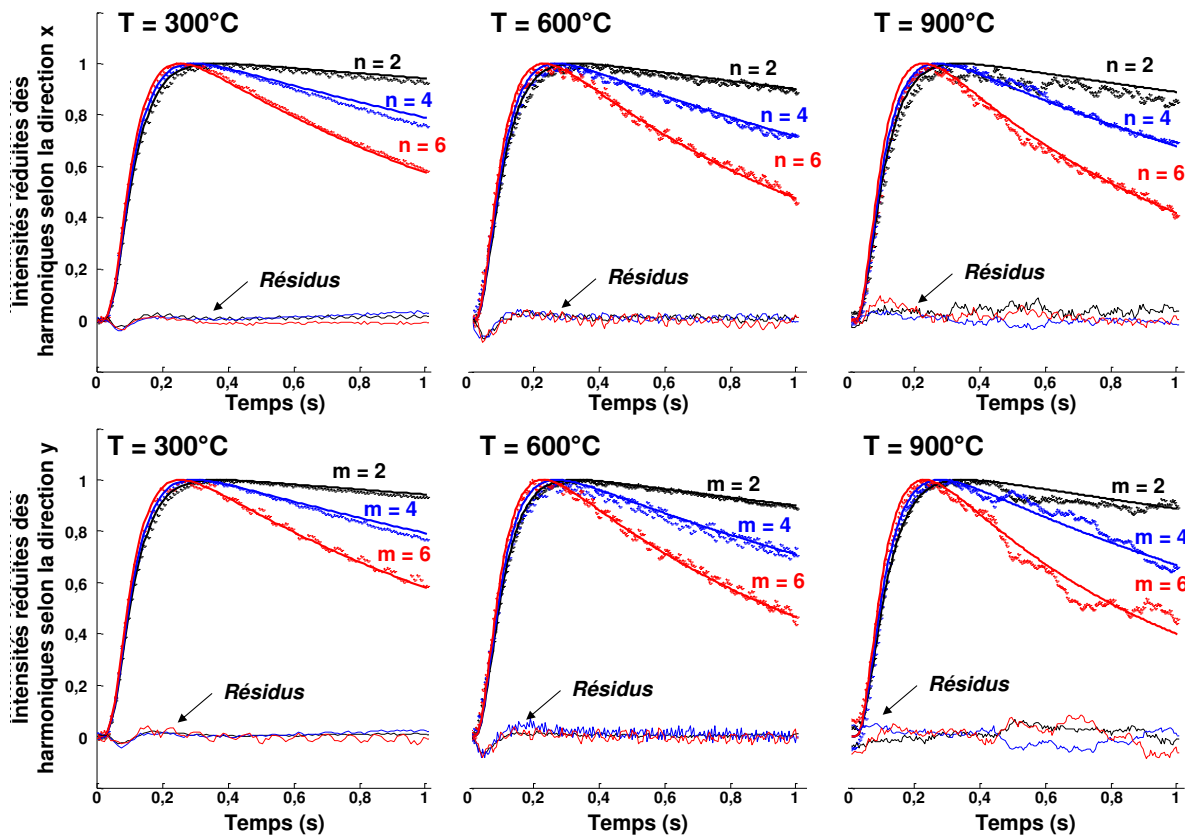


Figure 4. 18 : Résultats de la reconstruction numérique des 3 premiers harmoniques pairs selon x et y obtenue par minimisation des moindres carrés entre les résultats expérimentaux (point) et la simulation obtenue par le modèle bicouche 3D (lignes pleines)

Si les reconstructions numériques sont de qualité satisfaisante, les résultats obtenus semblent cependant grandement surestimés (Tableau 4. 5). En effet les valeurs obtenues pour $\alpha_{x,d}$ ou $\alpha_{y,d}$ présentent un ordre de grandeur proche de celui du substrat métallique ($10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). La structure colonnaire, alternant entre lame d'air et couche céramique poreuse devrait présenter, selon toute attente, une diffusivité thermique plus faible dans le plan du dépôt par rapport au sens transverse. Cette surestimation peut provenir d'un défaut de sensibilité aux diffusivités thermiques dans le plan du dépôt devant la sensibilité à la diffusivité thermique du substrat. En revanche, ces estimations mettent en évidence une isotropie de la diffusivité thermique du dépôt dans le plan avec des valeurs $\alpha_{x,d}$ et $\alpha_{y,d}$ proches (Tableau 4. 5).

Tableau 4. 5 : Diffusivité thermique axiale du dépôt SPS après estimation numérique. (l'incertitude représente l'écart type entre 3 mesures)

Température (°C)	Diffusivité thermique ($\times 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	
	Selon x ($\alpha_{x,d}$)	Selon y ($\alpha_{y,d}$)
300	29 ± 4	32 ± 8
600	32 ± 6	34 ± 7
900	83 ± 6	80 ± 5

Une étude de sensibilité relative à la diffusivité thermique du substrat ($\alpha_{z,s}$) et la diffusivité thermique du dépôt SPS dans le plan selon x ($\alpha_{x,d}$) a été menée. Ici, l'étude est théorique et utilise pour la simulation les valeurs de diffusivité thermique obtenues par mesure flash 1D. La diffusivité thermique axiale du dépôt ($\alpha_{x,d}$) est prise comme étant égale à la diffusivité transverse afin de conserver un ordre de grandeur cohérent. L'isotropie de la diffusivité thermique dans le plan du dépôt, mise en évidence précédemment, ne nécessite pas l'étude de sensibilité à $\alpha_{y,d}$ qui sera identique à celle de $\alpha_{x,d}$. La Figure 4. 19 présente l'évolution de la sensibilité à α_s (substrat) et à $\alpha_{x,d}$ (dépôt) pour les profils de température relatifs aux harmoniques $n = 2, 4, 6, 8, 10$.

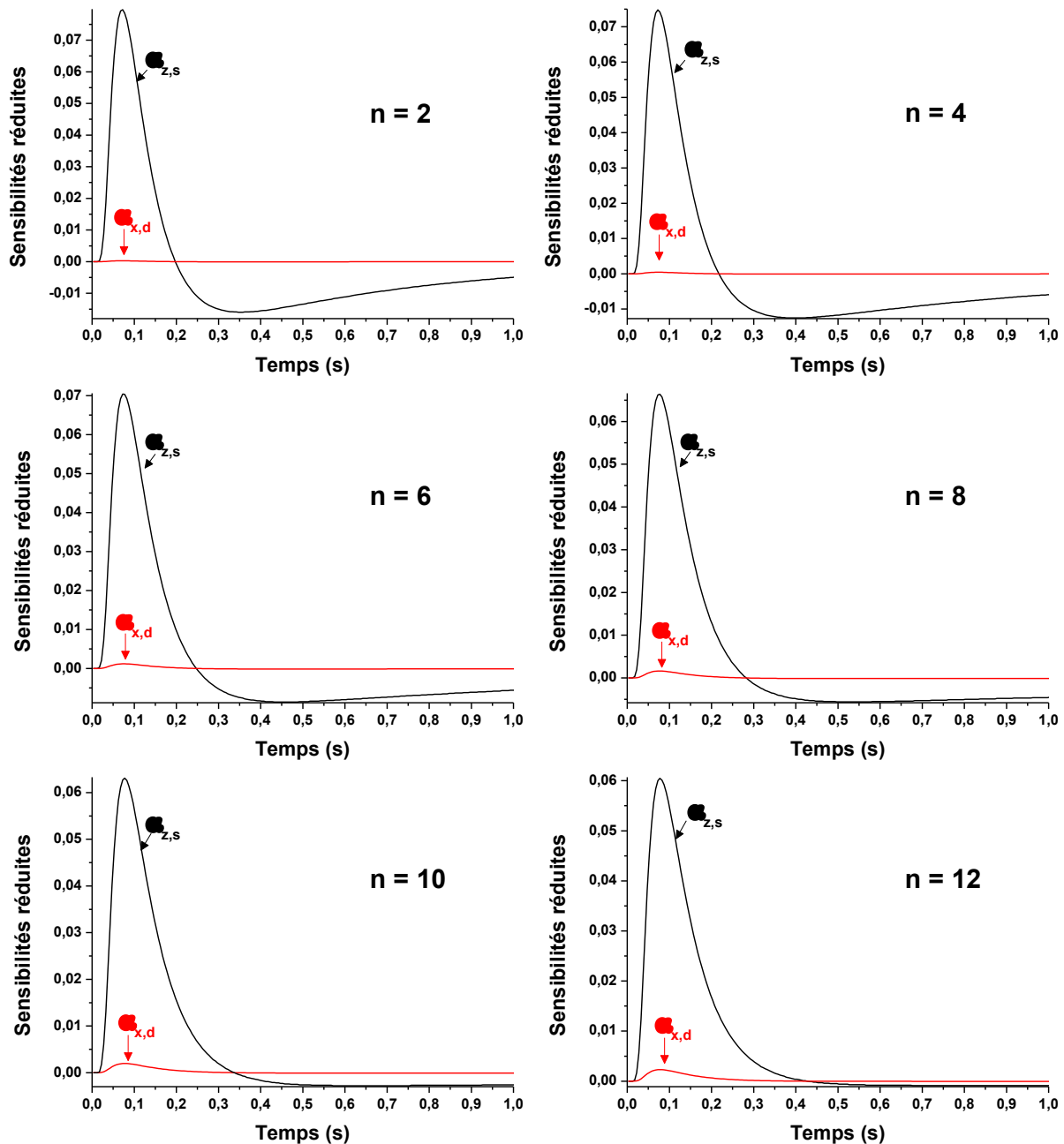


Figure 4. 19 : Tracés des sensibilités réduites théoriques liées aux paramètres $\alpha_{z,s}$ et $\alpha_{x,d}$ sur différents harmoniques $n = 2, 4, 6, 8, 10, 12$. $T = 300$ °C

La sensibilité du modèle à la diffusivité thermique du dépôt dans le plan selon la direction x ($\alpha_{x,d}$) est bien plus faible que la sensibilité à la diffusivité thermique du substrat ($\alpha_{z,s}$). Ceci est dommageable car une erreur sur la diffusivité thermique du substrat risque d'induire une forte erreur sur la diffusivité thermique axiale du dépôt.

Pour vérifier cette hypothèse, des erreurs sur la valeur de diffusivité thermique α_s du substrat ont été intégrées au modèle avant estimation sur les thermogrammes expérimentaux. Une erreur variant de - 10 % à + 10 % a été ajoutée à la valeur de diffusivité thermique du substrat HastelloyX obtenue par méthode flash 1D (partie 4.1.1.3) avant de réaliser l'estimation de la diffusivité thermique $\alpha_{x,d}$ pour les harmoniques $n = 2, 4, 6$. Ceci permet de tracer en Figure 4. 20 l'évolution de $\alpha_{x,d}$ estimée par le modèle bicouche 3D en fonction de l'erreur commise sur la diffusivité thermique du substrat.

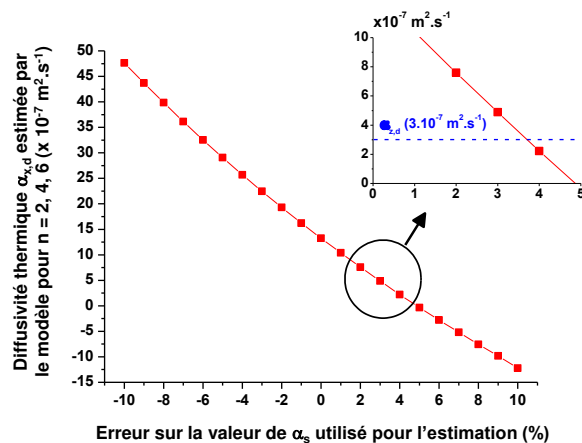


Figure 4. 20 : Résultats de l'estimation de la diffusivité thermique selon x du dépôt SPS en fonction de l'erreur commise sur la valeur de diffusivité thermique du substrat. $T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$

Les résultats, sans équivoque, montrent qu'une erreur de seulement $\pm 3 \%$ sur la diffusivité thermique du substrat induit déjà une différence de plus de 60 % sur la valeur de $\alpha_{x,d}$. Il est à noter qu'une erreur comprise entre + 3 et + 4 %, permet de se rapprocher de la valeur de $\alpha_{z,d}$. Il apparaît donc évident qu'aucune estimation de la diffusivité thermique dans le plan du dépôt n'est possible dans ces conditions puisque l'erreur associée à la méthode flash 1D (environ 3-4 %) nécessaire pour déterminer les propriétés thermiques du substrat propage une erreur sur la détermination des propriétés axiales du dépôt trop importante.

On peut également observer sur la Figure 4. 19, que la sensibilité à $\alpha_{x,d}$ augmente pour les harmoniques élevés. Il est probable que réaliser l'estimation de $\alpha_{x,d}$ sur ces harmoniques élevés permettrait de réduire l'erreur commise. La configuration expérimentale, avec détection du signal en face arrière n'est cependant pas adaptée à ce genre de mesure. En effet, les harmoniques élevés correspondent aux temps courts, c'est-à-dire aux premiers instants après le flash. Dans le cas de mesure en face arrière, le signal enregistré aux temps

courts est presque nul et va induire des harmoniques d'ordre élevé trop peu intenses pour réaliser une estimation numérique. En revanche, il pourrait être intéressant à l'avenir de réaliser ces mêmes expériences en enregistrant le film thermographique en face avant (c'est-à-dire du même côté que le flash). Les harmoniques caractéristiques des temps courts seraient alors très intenses et pourraient permettre d'obtenir la diffusivité thermique dans le plan du dépôt pour un tel système bicouche.

Une autre solution, pour obtenir la diffusivité axiale du revêtement SPS, serait de réaliser un dépôt autoporté SPS. Dans ce cas, un modèle monocouche considérant un transfert de chaleur dans les trois directions de l'espace pourrait être utilisé [174]. L'obtention de dépôts autoportés par SPS, bien que possible par dissolution de l'interface céramique/métal dans un mélange d'acide, résulterait néanmoins en un dépôt relativement fragile rendant son maniement délicat.

Tous ces résultats montrent que le caractère isolant de la couche céramique dans le plan intervient aux temps très courts, c'est-à-dire quelques instants après l'élévation localisée de température suite au flash. En pratique, ceci signifie que la chaleur diffuse rapidement dans le plan du substrat. D'un point de vue fonctionnel ceci est extrêmement intéressant car le dépôt YSZ SPS colonnaire ne va pas empêcher le substrat d'évacuer, dans le plan, la chaleur de points chauds éventuels en surface de la pièce.

4.1.5 Bilan sur l'étude de la conductivité thermique

Cette première partie nous a permis de démontrer l'intérêt du procédé SPS pour la diminution de la conductivité thermique des barrières thermiques YSZ. Les principaux résultats sont les suivants :

- La conductivité thermique transverse des dépôts SPS peut être modulée dans une gamme de valeurs allant de **0,7 à 1,25 W.m⁻¹.K⁻¹**, à température ambiante, en faisant varier la compacité des colonnes. Les dépôts YSZ réalisés par les techniques APS et EB-PVD présentent de valeurs de conductivité thermique transverse à température ambiante de 0,9 et 1,5 W.m⁻¹.K⁻¹, respectivement ;
- La conductivité thermique transverse des dépôts YSZ SPS évolue peu entre 25 °C et 1100 °C et présente, à 1100 °C, une **diminution comprise entre 27 % et 37 %** par rapport à un dépôt YSZ EB-PVD ;
- La conductivité axiale du dépôt SPS colonnaire, non atteinte avec la configuration expérimentale employée, pourrait être caractérisée en enregistrant un thermogramme en face avant après un flash focalisé. Les résultats ont néanmoins montré que la couche céramique SPS n'était pas un frein à l'évacuation, dans le plan, de la chaleur de points chauds éventuels.

4.2 Etude de la durée de vie

La durée de vie des dépôts SPS a été évaluée par cyclage thermique selon le protocole décrit dans le Chapitre 2. Les conditions de projection permettant la réalisation de structures colonnaires (**13_{25-v}**) ou colonnaires compactes (**12₄₄**) optimisées ont été employées pour la réalisation des revêtements. Les résultats de cyclage sont comparés à ceux obtenus avec des dépôts EB-PVD classiques.

La durée de vie des dépôts colonnaires SPS a été évaluée au sein d'un système comprenant un substrat AM1. Deux types de sous-couches de liaison, initialement développées et optimisées pour un dépôt céramique YSZ EB-PVD, ont été évalués :

- **β -(Ni,Pt)Al** : sous-couche classiquement utilisée dans l'industrie aéronautique ;
- **γ -Ni/ γ' -Ni₃Al dans laquelle du platine est diffusé** (par la suite notée Pt- γ/γ') : sous-couche de liaison permettant la formation d'une TGO par réaction de la phase γ' -Ni₃Al et induisant un effet de déformation de l'interface (« *rumpling* ») moins important que la sous-couche β -(Ni,Pt)Al [101].

La rugosité, paramètre impactant notamment la morphologie des revêtements SPS, a également été étudiée. Pour chacune des deux sous-couches, deux rugosités différentes seront évaluées :

- **Sur β -(Ni,Pt)Al** : une rugosité faible ($R_a = 0,6 \mu\text{m}$) a été obtenue par un sablage modéré (corindon AVB 150) tandis qu'une rugosité plus élevée ($R_a = 1,5 \mu\text{m}$) a été obtenue par un sablage avec du corindon AVB 46 ;
- **Sur Pt- γ/γ'** : la sous-couche, présentant naturellement une rugosité compatible du procédé SPS ($R_a = 1 \mu\text{m}$), n'a reçu, dans un premier temps, aucun sablage. Dans un second temps, un sablage modéré a été effectué avec du corindon AVB 150 pour obtenir une rugosité plus élevée ($R_a = 1,5 \mu\text{m}$).

Enfin, en parallèle de la variation de la rugosité, l'effet d'un traitement thermique préalable, effectué à 1100 °C pendant 1 h sous air, a été évalué. Celui-ci avait pour objectif de favoriser la formation d'une TGO stable, préalablement à l'application des dépôts. Dans le cas des systèmes barrières thermiques comprenant un dépôt YSZ réalisé par EB-PVD, un tel traitement thermique permet notamment d'augmenter la durée de vie [31].

Les résultats des cyclages thermiques sont représentés pour chacune des sous-couches en Figure 4. 21 et seront discutés dans les parties suivantes. La dispersion observée dans cette étude, au cours du cyclage de 3 pions identiques, est d'environ 200 cycles. Il est remarquable que la majorité des dépôts SPS remplissent le critère fixé initialement, sur la base des études rapportées dans la littérature, à savoir une durée de vie de l'ordre de 500 cycles. A noter cependant, par exemple, la performance de 1800 cycles de revêtements YSZ, réalisés par EB-PVD sur une sous-couche Pt- γ/γ' obtenue par frittage flash [219]. Selon les conditions de test utilisées dans le cadre de cette thèse, des revêtements YSZ obtenus par EB-PVD sur β -(Ni,Pt)Al ont résisté pendant 1000 cycles.

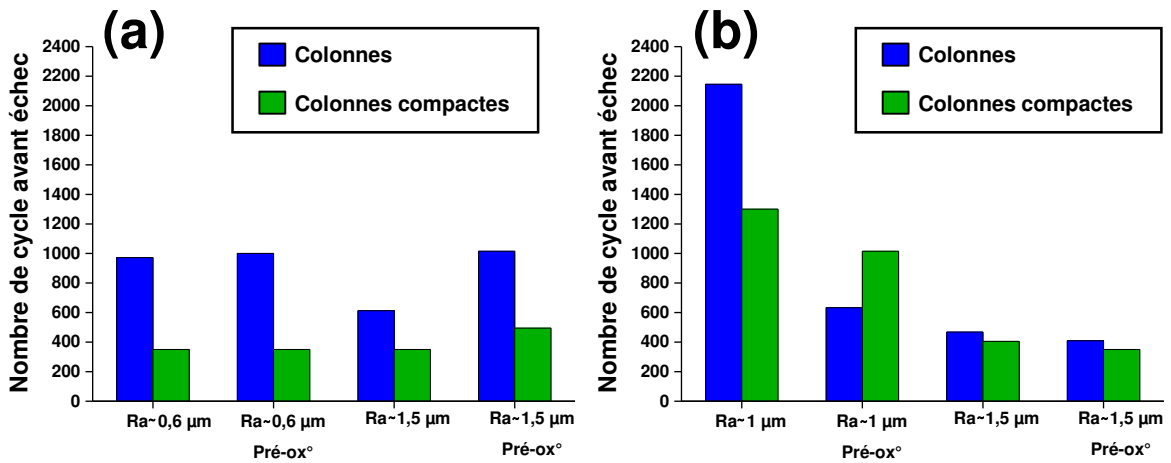


Figure 4. 21 : Résultats des essais de cyclage thermique sur β -(Ni,Pt)Al (a) et Pt- γ/γ' (b). La dispersion des résultats est de ± 200 cycles

4.2.1 Impact de la microstructure SPS

Il apparait évident que la morphologie colonnaire SPS, obtenue avec la condition de projection **13_{25-v}**, offre une meilleure accommodation des contraintes thermomécaniques. En effet, les durées de vie obtenues sont en général supérieures aux dépôts colonnaires compacts (**12₄₄**). Les observations MEB, réalisées sur des échantillons, après rupture du système, mais pour lesquels un dépôt SPS est encore présent en surface, sont présentées en Figure 4. 22.

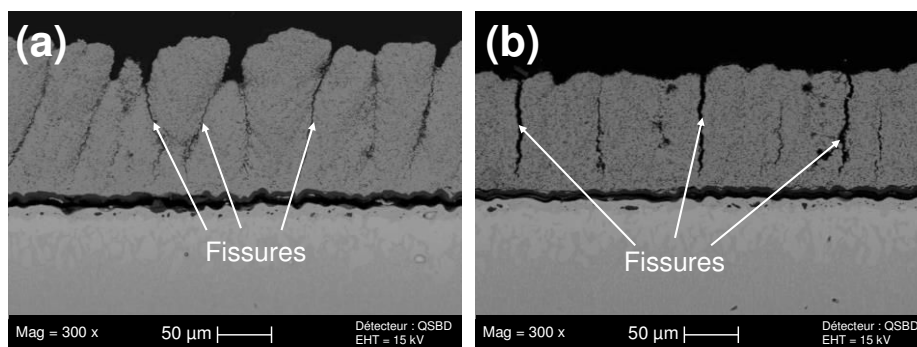


Figure 4. 22 : Dépôts SPS après cyclage thermique présentant une morphologie colonnaire (a) et colonnaire compacte (b). Substrat : Pt- γ/γ' pré-oxydé 1h à 1100 °C et Ra = 1 μm

Un mécanisme, permettant d'expliquer la meilleure résistance des dépôts colonnaires par rapport aux dépôts colonnaires compacts, est proposé en Figure 4. 23. Il est supposé que les structures colonnaires bien définies, possèdent une capacité à relaxer les contraintes thermomécaniques de façon intrinsèque, comme un dépôt EB-PVD. Par ailleurs, l'apparition de fissures pendant le cyclage, également aptes à relaxer les contraintes, permet d'accroître le degré d'accommodation et d'améliorer *in situ* la résistance au cyclage thermique.

Dans le cas du dépôt colonnaire compact, en début de cyclage, aucun espace colonnaire bien défini et aucune fissure ne sont présents. La capacité d'accommodation est alors très faible. La morphologie spécifique des dépôts colonnaires compacts laisse néanmoins la possibilité au dépôt de se fissurer de façon importante entre les colonnes, à travers l'épaisseur. Ceci permet d'augmenter la capacité à relaxer les contraintes pendant le cyclage, mais pas de façon aussi efficace que les dépôts colonnaires.

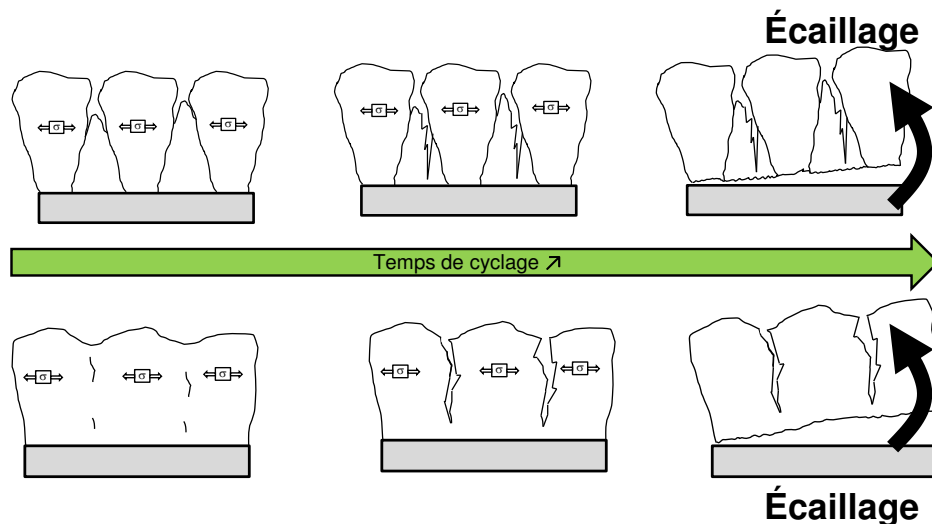


Figure 4. 23 : Mécanisme de rupture pour les différentes morphologies SPS évaluées

Les résultats sur Pt- γ/γ' sont particulièrement intéressants puisque les durées de vie obtenues pour les dépôts colonnaires et colonnaires compacts caractérisés par des valeurs de Ra de 1 μm sont supérieures à celles des dépôts EB-PVD. Dans le cas de la structure colonnaire, les espaces inter-colonnaires plus larges qu'en EB-PVD peuvent expliquer à eux seuls la plus forte capacité à accommoder les contraintes. Ceci n'est pas vrai pour les dépôts colonnaires compacts. En effet, seules les fissurations générées *in situ* pendant le test peuvent prétendre jouer ce rôle. Cependant, on vient de conclure que leur effet était inférieur à des espaces inter-colonnaires. Dans ce cas, la porosité générée par SPS pourrait peut-être contribuer à ces résultats. On sait que, dans une certaine mesure, la porosité permet au dépôt APS de relaxer une partie des contraintes thermomécaniques [220]. Dans

le cas des dépôts SPS présentant une porosité plus fine et plus importante que par APS, l'effet de relaxation doit être renforcé offrant une résistance au cyclage supplémentaire.

Une étude récente a étudié la capacité d'accommodation des structures colonnaires au travers de mesures par ICP (« *In-situ Coating Properties* ») [210]. Il est notamment montré que les plus grandes tolérances thermomécaniques sont obtenues pour les dépôts colonnaires bien définis. Il est également démontré qu'une structure colonnaire compacte présente une capacité moindre à relaxer les contraintes thermomécaniques comparativement aux dépôts colonnaires voire colonnaires compacts fissurés. Cela explique pourquoi les dépôts se fissurent durant le cyclage (probablement assez rapidement pendant le test) pour obtenir une capacité d'accommodation suffisante.

4.2.2 Impact de la sous-couche de liaison

La sous-couche de liaison joue un rôle prépondérant sur la résistance au cyclage et a toujours nécessité un développement conjoint avec le type de dépôt YSZ. On peut noter le développement de couches de type MCrAlY pour les barrières thermiques YSZ par APS ou les aluminures modifiés pour les dépôts YSZ EB-PVD. Dans notre cas, des performances accrues sont obtenues sur les sous-couches Pt- γ/γ' , sur lesquelles des dépôts SPS dépassent les 1000 cycles. En effet, les dépôts colonnaires et colonnaires compacts, réalisés sur cette sous-couche sans aucune préparation de surface, atteignent respectivement 2145 et 1300 cycles avant rupture. Dans les deux cas, il est probable que la résistance accrue de la sous-couche à l'oxydation, notamment en impliquant des déformations de l'interface moins prononcées, permette d'augmenter la durée de vie du système [17].

Bien que la structure colonnaire compacte n'atteigne pas les niveaux de résistance au cyclage de la structure colonnaire, elle a néanmoins des performances sur Pt- γ/γ' proches de celles de dépôts EB-PVD relevés dans la littérature [219], ce qui n'était pas le cas avec les sous-couches β -(Ni,Pt)Al. La plus forte rugosité (sans sablage préalable) de la sous couche Pt- γ/γ' doit permettre de générer une couche plus apte à relaxer les contraintes. On a démontré dans le Chapitre 3 qu'une augmentation de rugosité pour ce type de structure permettait de favoriser la formation de colonnes mieux définies. Sans pour autant créer une structure colonnaire présentant des espaces inter-colonnaires prononcés, l'augmentation de rugosité peut, dans notre cas, permettre une fissuration facilitée. On rappelle que la fissuration du dépôt dans son épaisseur a été décrite comme le facteur prépondérant pour l'accommodation des contraintes thermomécaniques dans le cas des dépôts colonnaires compacts.

4.2.3 Impact de la préparation de surface

Deux paramètres, relatifs à la préparation de surface de la sous-couche de liaison, ont été évalués dans cette étude de durée de vie : la rugosité et la pré-oxydation préalable. À la vue de la dispersion observée sur les essais de cyclage, seuls les effets d'un changement de préparation de surface induisant un écart supérieur à 200 cycles en durée de vie sont considérés.

4.2.3.1 Effet de la rugosité

Une augmentation de rugosité ne semble pas favorable à l'accroissement des performances en termes de cyclage thermique. Les tendances observées semblent identiques pour les deux sous-couches et les deux microstructures (Figure 4. 24).

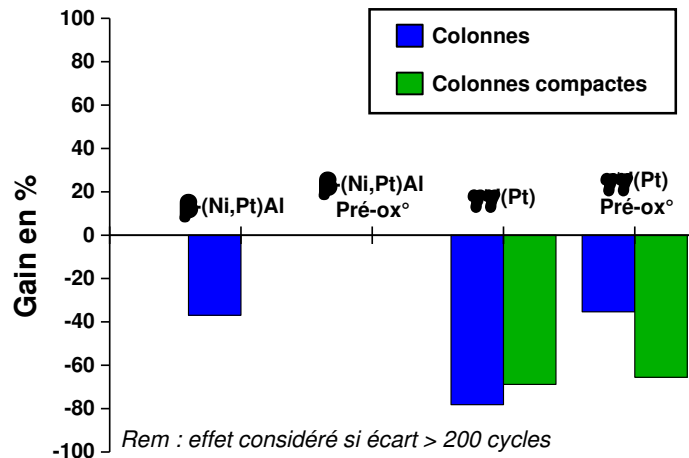


Figure 4. 24 : Effet de la rugosité du substrat sur les performances en cyclage thermique des dépôts YSZ SPS

Le Chapitre 3 a montré que l'augmentation de rugosité induisait une diminution du degré d'organisation des colonnes entre elles (Figure 3. 14). En particulier, la distribution en taille des colonnes se trouve élargie. La morphologie comprend alors de gros agglomérats, entourés de petites colonnes secondaires et de colonnes plus ou moins masquées. Tout ceci induit des différences locales en termes de capacité à relaxer les contraintes thermomécaniques. La présence de colonnes plus larges peut notamment mener à une zone où les contraintes thermomécaniques seront plus importantes et fournira un site privilégié pour l'écaillage futur. Une illustration de la microstructure entre un dépôt réalisé sur β -(Ni,Pt)Al sur deux types de rugosité est présentée en Figure 4. 25. Dans le cas de la sous-couche la plus rugueuse, la structure est moins homogène en tailles de colonnes.

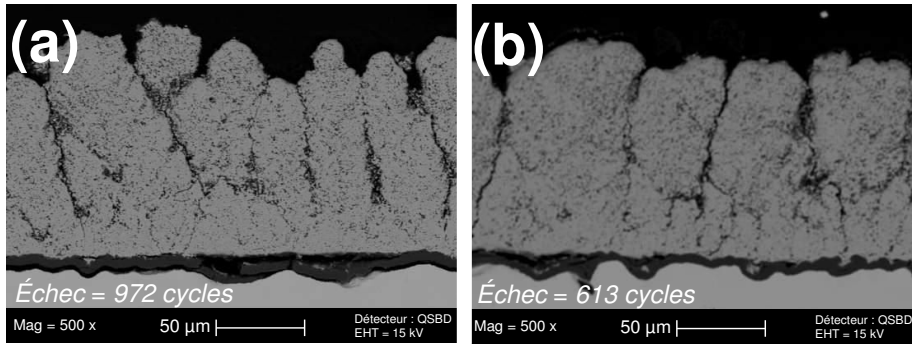


Figure 4. 25 : Évolution microstructurale des dépôts SPS colonnaires 13_{25-V} réalisés sur β-(Ni,Pt)Al présentant une rugosité de 0,6 μm (a) et 1,5 μm (b)

4.2.3.2 Effet de la pré-oxydation de la sous-couche de liaison

L'effet de la pré-oxydation sur la durée de vie est présenté en Figure 4. 26 et est clairement relié à la nature de la sous-couche de liaison.

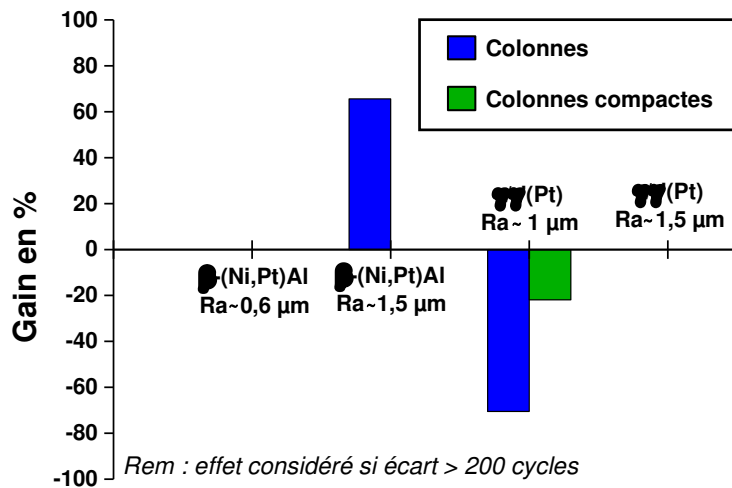


Figure 4. 26 : Effet de la pré-oxydation sur les performances en cyclage thermique des dépôts YSZ SPS

Dans le cas de la sous-couche β-(Ni,Pt)Al, la durée de vie augmente de plus de 50 %. Par l'expérience acquise sur les systèmes EB-PVD, nous savons que la pré-oxydation de telles sous-couches permet d'augmenter la durée de vie du système en cyclage thermique [31]. Dans ce cas, l'oxydation de la sous-couche, avant la réalisation du dépôt YSZ, permet très certainement de stabiliser une TGO stable composée de α-Al₂O₃. L'effet de « *rumpling* » est alors moins néfaste pour la durée de vie du dépôt YSZ (ici réalisé par SPS).

Dans le cas de la sous-couche Pt-γ/γ', l'effet est défavorable et induit jusqu'à plus de 60 % de perte en termes de résistance au cyclage thermique. Le mécanisme à l'origine de la formation de la TGO est vraisemblablement différent car la phase β-NiAl n'est pas présente.

Ce sont les phases γ' -Ni₃Al qui permettent la formation d'alumine. À la différence de β -(Ni,Pt)Al où le réservoir d'aluminium est proche de l'interface, la formation d'alumine dans le cas de la sous-couche Pt- γ/γ' nécessite de faire « remonter » de l'aluminium provenant de l'AM1 lui-même. Dans ces conditions, il est probable que la pré-oxydation soit insuffisante pour obtenir une phase d'alumine α -Al₂O₃. Plus problématique, il est envisageable que d'autres éléments du superalliage s'oxydent pour former une TGO composée d'oxydes de transition (notamment du Cr₂O₃). Les analyses de composition de la TGO, réalisées post-cyclage par pointés EDS, ne montrent cependant pas la formation de telles phases, qui sont probablement masquées par la formation de α -Al₂O₃ pendant le cyclage. Dans tous les cas, les conditions de préchauffage employées ne sont pas aptes à la formation d'une TGO stable et chimiquement compatible avec la couche YSZ par SPS déposée au-dessus.

4.2.4 Mécanisme de délamination en cyclage thermique

Le mécanisme qui mène à la rupture des dépôts SPS en cyclage semble identique quelles que soient la structure, la sous-couche de liaison ou les conditions de préparation évaluées. Ce mécanisme d'échec peut être qualifié de « tout ou rien ». Avant rupture, la surface du dépôt est inaltérée et aucun écaillage n'est observé. Dès lors qu'un cycle supplémentaire est effectué, l'intégralité du dépôt se décolle du substrat laissant celui-ci à nu.

La Figure 4. 27 illustre les principales configurations de rupture. Celle-ci peut intervenir en-dessous de la TGO, ce qui indique que les contraintes issues de la croissance de l'oxyde ainsi que sa trop forte épaisseur (épaisseur limite dépassée) induisent un décollement de la sous-couche de liaison. Elle peut également être observée au-dessus de la TGO, à l'interface YSZ/TGO. Les mêmes causes que précédemment peuvent alors être avancées. En règle générale, la rupture présente un mode mixte entre ces deux types de localisation.

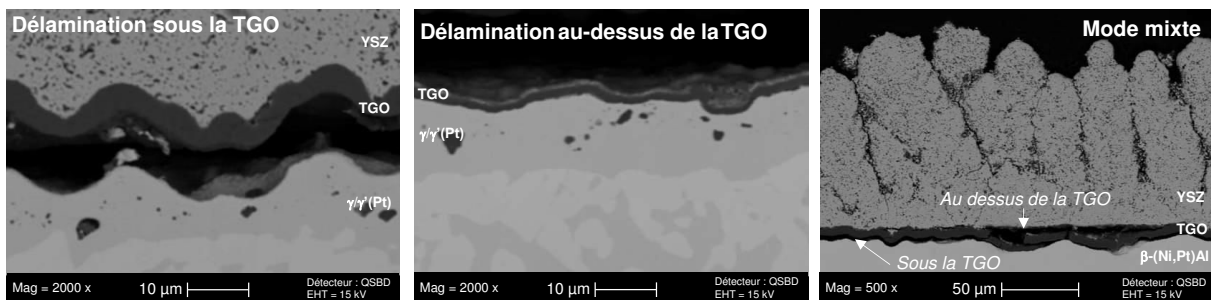


Figure 4. 27 : Principaux modes de rupture observés suite au cyclage thermique menant à une délamination du dépôt SPS

Il est probable que le « *rumpling* », induit lors de la croissance de la TGO (observé pour les deux sous-couches en Figure 4. 28), joue un rôle dans la délamination du système. Dans notre cas, le mécanisme « *tout ou rien* » peut également suggérer une perte de cohésion (décrite par le terme anglophone « *edge delamination* », i.e. « délamination par les bords » dans la littérature). Enfin, il est probable que la TGO formée lors des cyclages ait atteint une épaisseur critique menant à l'écaillage du système. Celle-ci n'a cependant pas été déterminée.

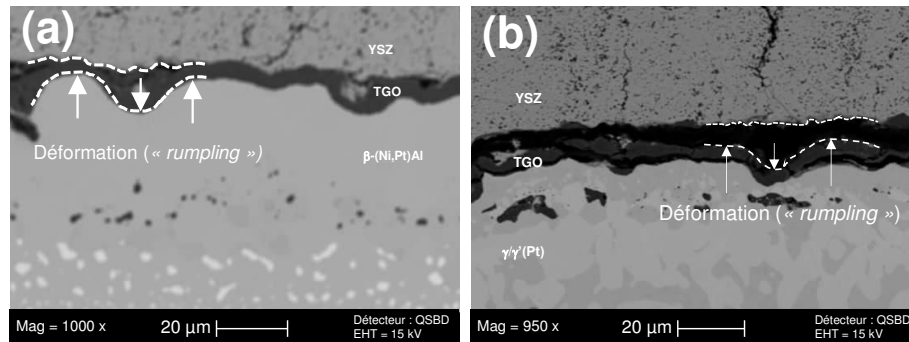


Figure 4. 28 : Dommages pouvant être attribués à une déformation de l'interface (« *Rumpling* ») pour un dépôt SPS YSZ sur AM1 revêtu β -(Ni,Pt)Al (a) et Pt- γ' / γ' (b) après cyclage thermique

Il est évident que ce mode de rupture, bien que pouvant intervenir à des durées de vie bien plus élevées que pour les dépôts YSZ réalisés par EB-PVD, est extrêmement dommageable. Tout ceci résulte en effet en une perte soudaine de la protection thermique du substrat ainsi que la génération de débris de taille relativement importante au sein du turboréacteur en fonctionnement. Il sera important de déterminer précisément les étapes de ce mécanisme d'échec pour les dépôts SPS. Les données, obtenues lors de ces tests de durée de vie, ne permettent pas de statuer sur l'origine précise de l'écaillage de ce type de dépôts. Une étude, en cours lors de la rédaction de ce manuscrit, entend répondre à cette interrogation en prélevant tous les 300 cycles des échantillons SPS supposés résister plus de 1000 cycles. Ceci permettra notamment de voir :

- L'évolution de la microstructure dans le temps ;
- Le délai nécessaire à la fissuration des dépôts ;
- Les défauts générés pendant le cyclage ;
- Le mécanisme de délamination.

4.2.5 Bilan sur les résultats de cyclage thermique

Ces essais de cyclage thermique avaient pour but de démontrer la capacité d'accommodation des contraintes thermomécaniques des dépôts colonnaires SPS. Bien que la capacité de relaxation soit, sans équivoque, supérieure dans le cas d'un dépôt colonnaire comparé à un dépôt colonnaire compact, il est possible avec ces deux microstructures SPS d'atteindre des durées de vie élevées, de niveau au moins équivalent au niveau d'un dépôt YSZ par EB-PVD.

Si les mécanismes liés à la rupture de cohésion à l'interface avec le substrat restent à étayer, l'importance de la nature ou de la préparation de la sous-couche de liaison sur les propriétés a été mise en évidence. En effet, l'utilisation d'une sous-couche de type Pt- γ/γ' permet notamment d'atteindre respectivement **2145 et 1300 cycles** de durée de vie pour des dépôts SPS colonnaires et colonnaires compacts.

4.3 Faisabilité sur pièces rebutées

La capacité de réalisation des dépôts SPS à caractère colonnaire sur pièces de forme a également été étudiée. L'objectif est d'évaluer les points durs dans une perspective d'évolution du procédé en termes de maturité industrielle. La réalisation de dépôts sur des formes complexes va permettre d'évaluer l'effet de l'angle ou de la distance de projection ainsi que la courbure du substrat sur la microstructure obtenue. Enfin, la capacité du procédé à conserver les trous d'évent, nécessaires au refroidissement interne de la pièce lors du fonctionnement du turboréacteur, a également été vérifiée.

Deux pièces rebutées, fournies par Safran, ont été évaluées et sont issues d'une turbine haute pression :

- Un distributeur haute pression (DHP) : pièce fixe en sortie de chambre de combustion ;
- Une aube mobile (MHP) : pièce mobile, intégrant le premier étage de la turbine, permettant la rotation de l'arbre du moteur.

Afin de faciliter la discussion, la dénomination de certaines zones, présentes sur l'aube de turbine ou sur les pâles du distributeur, sont décrites en Figure 4. 29. On notera principalement les termes : extrados, intrados, bord de fuite et bord d'attaque. Dans le cas d'un DHP, les deux pâles sont solidaires l'une de l'autre. Ceci induit un masquage naturel d'une partie du bord de fuite côté intrados et d'une partie du bord d'attaque côté extrados lors de la projection.

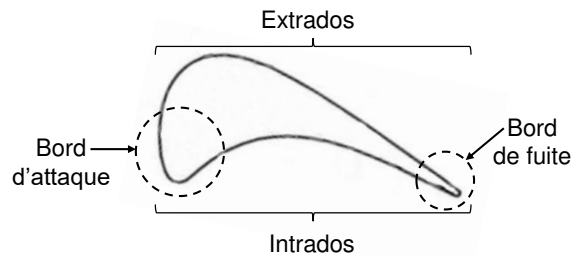


Figure 4. 29 : Schéma en coupe d'une MHP avec identification des zones d'intérêt

4.3.1 Distributeur de turbine haute pression

Un dépôt SPS a été réalisé sur la partie extrados du DHP (partie convexe de la pièce). La pièce est présentée en Figure 4. 30 après réalisation du revêtement YSZ. La pièce a été préalablement sablée avec du corindon AVB 150 menant à une rugosité de l'ordre de $0,6 \mu\text{m}$ compatible avec un dépôt SPS.

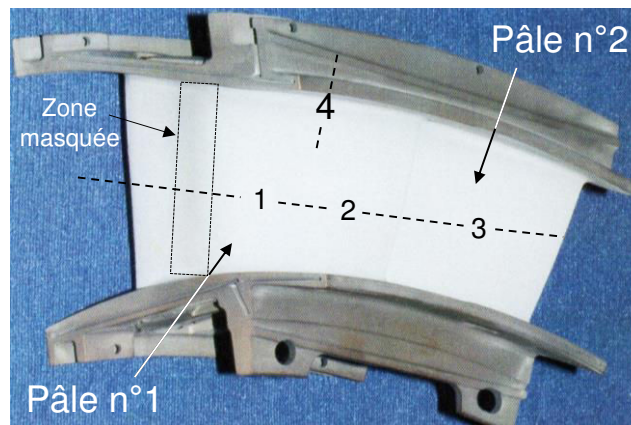


Figure 4. 30 : Photographie d'un DHP revêtu d'un dépôt SPS colonnaire en YSZ

Le dépôt SPS recouvre l'intégralité de l'extrados sans mise en évidence de phénomènes de délamination dans la zone d'intérêt. Les différentes zones, identifiées de 1 à 4, ont fait l'objet d'analyses micrographiques réalisées par Safran Aircraft and Engines (Châtelleraut) et présentées en Figure 4. 31. Les zones numérotées de 1 à 3 présentent toutes des microstructures colonnaires SPS comparables à celles obtenues sur substrat plan. Les coupes 1 et 2 représentent en particulier l'évolution de la microstructure sur la première pale du DHP. L'orientation des colonnes est différente et peut être attribuée à la forme complexe de la pale induisant une surface de dépôt de moins en moins perpendiculaire à la torche lorsque l'on se rapproche du bord d'attaque.

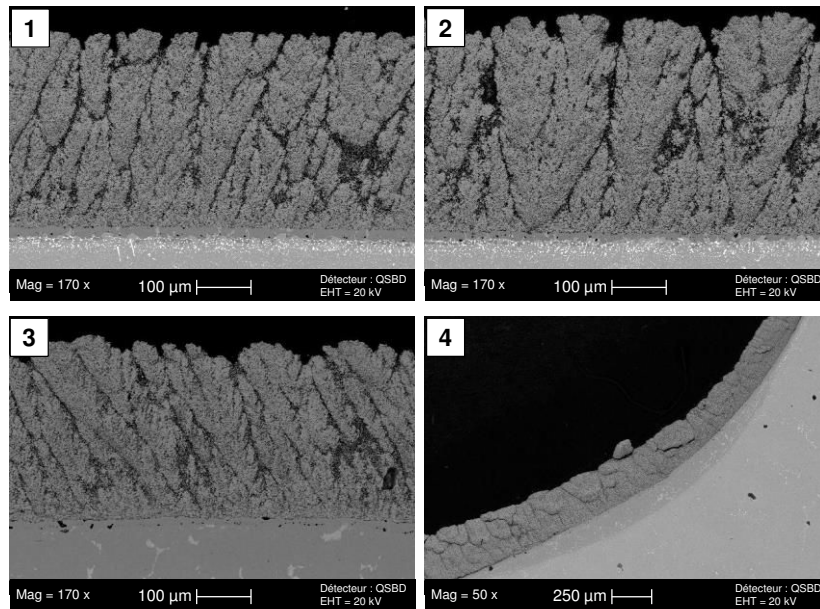


Figure 4. 31 : Coupes micrographiques du DHP revêtu YSZ par SPS dans les zones 1 à 4 identifiées en Figure 4. 30

La zone 4 décrit le rayon de raccordement entre la pôle et la plateforme du distributeur. Il est toléré, pour cette zone bien spécifique, un changement microstructural. Ici, l'angle de projection n'est plus direct et induit une microstructure dégradée. Sur le premier millimètre de ce rayon de raccordement aucune décohésion n'est observée. Au-delà, des délaminations peuvent apparaître, probablement dues à un manque de sablage.

L'épaisseur déposée est d'environ 350 µm sur les parties planes des deux pâles. L'emboîtement des deux pâles du distributeur induit une zone de masquage dans l'inter-pôle qui est donc non revêtue. L'emploi d'un cache métallique, placé sur la pôle n°1 lors de la projection SPS, a permis de reproduire la zone de masquage (Figure 4. 30).

Enfin, les trous d'évent, permettant le refroidissement de la pièce, ont été observés en coupes micrographiques (Figure 4. 32). Aucun des trous d'évent observés ne présente d'obstruction. Le dépôt pénètre sur environ 1 mm à l'intérieur du trou de façon analogue à un dépôt EB-PVD. L'observation de l'intérieur de la cavité révèle néanmoins la présence de résidus pulvérulents résultant probablement de particules solidifiées qui se sont déposées sur les parois. Il est probable que ce type de résidus ne soit pas adhérent et puisse être détaché de la paroi sous une pression d'air comprimé.

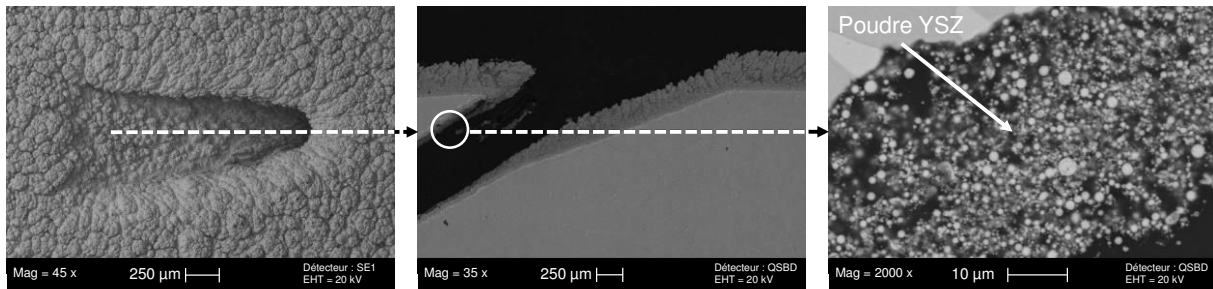


Figure 4. 32 : Observation d'un trou d'évent sur un DHP revêtu d'une couche de YSZ par SPS

4.3.2 Aube de turbine haute pression

Un dépôt de YSZ présentant une structure colonnaire par SPS a également été réalisé sur une aube de turbine. La pièce est présentée en Figure 4. 33. Ici, l'intégralité de l'intrados ainsi qu'une partie de l'extrados ont été revêtus. Ces zones ont été une fois encore, préalablement sablées avec du corindon AVB 150 afin de générer une rugosité de l'ordre de 0,6 μm compatible avec le dépôt SPS.

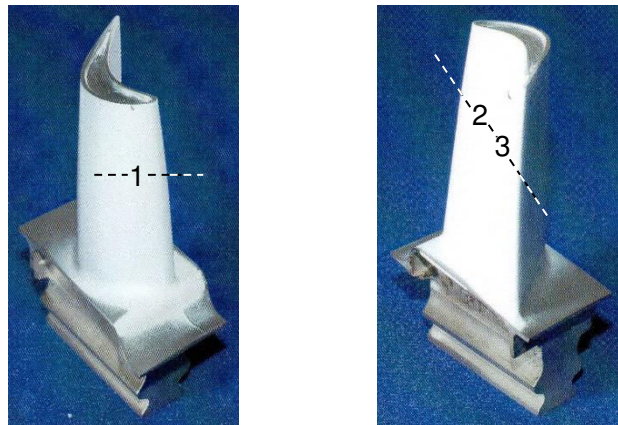


Figure 4. 33 : Photographie d'une MHP revêtu d'un dépôt SPS colonnaire en YSZ

Les différentes zones, identifiées de 1 à 3, ont fait l'objet d'analyses micrographiques réalisées par Safran Aircraft and Engines (Châtelleraut) et sont présentées en Figure 4. 34. Contrairement à la projection sur DHP, les dépôts SPS sur MHP présentent une variabilité microstructurale en fonction de la zone étudiée. Une structure SPS colonnaire est observée sur la partie intrados, tandis qu'une microstructure homogène et fissurée est observée en zone 1. La forme complexe de la pièce induit des angles ou des distances de projection variables sur tout le profil ce qui affecte la microstructure. Il sera important d'évaluer la tenue de ces pièces revêtues en cyclage thermique, car la microstructure fissurée obtenue permet également de relaxer les contraintes thermomécaniques [111,210].

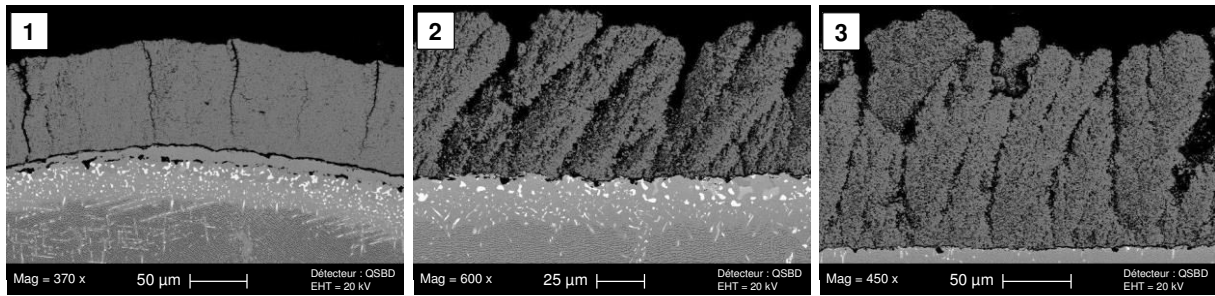


Figure 4. 34 : Coupes micrographiques d'une MHP revêtu YSZ par SPS dans les zones 1 à 3 identifiées en Figure 4. 33

La Figure 4. 35 décrit le comportement observé sur le rayon de raccordement entre l'aube et la plateforme de la pièce. Comme pour le DHP, la microstructure évolue et ne présente plus un aspect colonnaire. La couche semble de surcroît extrêmement poreuse et principalement composée de particules mal, voire non fondues, peu adhérentes au substrat. Ici, l'angle de projection, proche de 180° , entre la torche et la plateforme, ne permet pas l'accroche du dépôt SPS YSZ. Le manque de sablage doit également être à l'origine de la délamination observée en région 4.

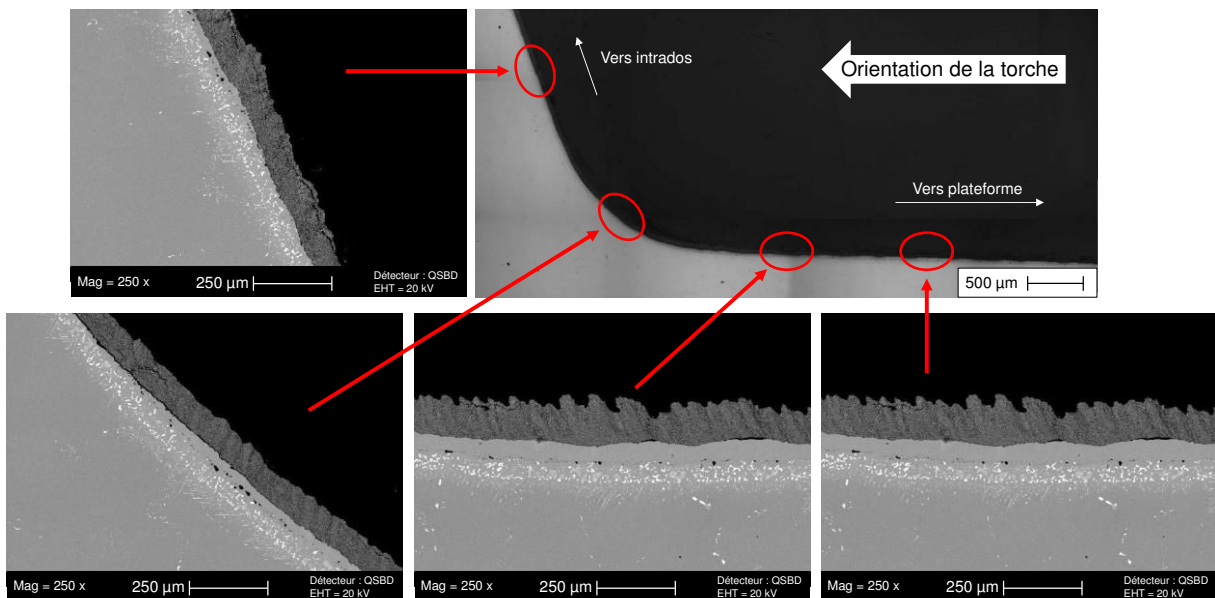


Figure 4. 35 : Observation du rayon de raccordement sur MHP CFM56 après un dépôt YSZ SPS

Comme dans le cas du dépôt YSZ SPS sur DHP, les trous d'évent ont été observés sur MHP sans mettre en évidence d'obstruction (Figure 4. 36). Le dépôt pénètre, une fois encore, sur environ 1 mm à l'intérieur du trou. L'observation de l'intérieur de la cavité révèle toujours la présence de résidus pulvérulents résultant de particules solidifiées qui se sont déposées sur les parois.

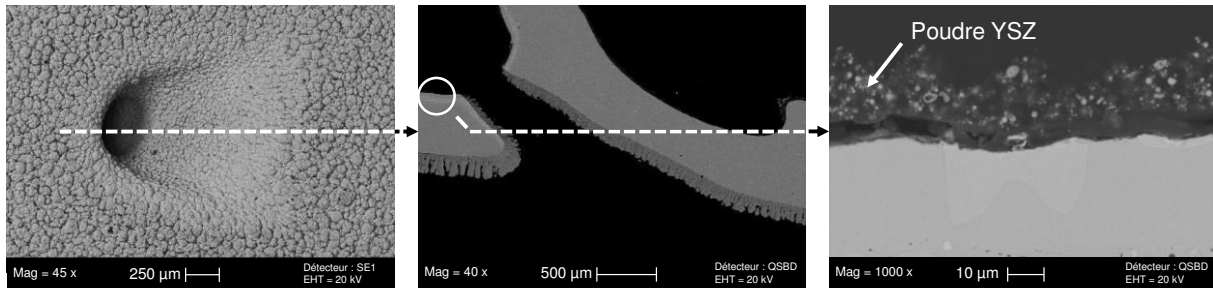


Figure 4. 36 : Observation d'un trou d'évent sur une aube MHP revêtue d'une couche de YSZ par SPS

4.3.3 Bilan sur la faisabilité industrielle

Le bilan sur cette étude de faisabilité est prometteur puisqu'elle montre :

- La possibilité de réaliser des dépôts adhérents sur DHP et MHP ;
- **La possibilité de ne pas obstruer les événements d'aération ;**

L'étude a également permis d'identifier des points d'amélioration concernant :

- La variation de microstructure sur les profils complexes qu'il sera nécessaire d'évaluer, voire de corriger via l'emploi d'une cinématique de projection adaptée ;
- La présence de résidus de projection (poudres mal fondues ou resolidifiées) au sein des cavités internes des pièces.

Conclusion

En utilisant des conditions de projection adaptées à la formation de couches SPS colonnaires ou colonnaires compactes optimisées, il est possible d'augmenter les performances des systèmes barrières thermiques.

En effet, la réalisation de dépôts poreux présentant différentes compacités de colonnes induit une nette diminution de la conductivité thermique. Celle-ci est **comprise entre 0,6 et 0,9 W.m⁻¹.K⁻¹** pour les dépôts YSZ SPS optimisés à 1100 °C contre 1,36 W.m⁻¹.K⁻¹ à la même température pour YSZ EB-PVD. L'importance d'optimiser la compacité des colonnes, sans pour autant faire disparaître l'espace inter-colonnaire, a été identifiée comme un paramètre clé pour l'amélioration de l'isolation thermique. Il est notamment possible de limiter l'augmentation de la diffusivité thermique observée pour un dépôt colonnaire SPS YSZ non optimisé ou un dépôt YSZ EB-PVD. Si l'espace inter-colonnaire est un paramètre important, c'est la capacité du procédé à former des porosités fines et multi-échelles réparties de façon homogène au sein du dépôt qui importe. En effet, ceci permet *in fine* d'atteindre des conductivités thermiques pour des couches SPS YSZ plus faibles que celles mesurées pour les systèmes EB-PVD ou APS.

Ces mêmes conditions de projection optimisées permettent aux dépôts YSZ par SPS d'atteindre, voire de dépasser, la résistance au cyclage thermique observée dans cette étude pour YSZ par EB-PVD, à savoir 1000 cycles. Si la capacité à accommoder les contraintes thermomécaniques est exacerbée pour les dépôts colonnaires présentant des espaces inter-colonnaires, les deux structures (colonnaire et colonnaire compacte) présentent des durées de vie pouvant dépasser les 1000 cycles. L'importance de la préparation de surface ainsi que de la sous-couche de liaison sont soulignées. Les meilleurs résultats sont obtenus sur la sous-couche de liaison Pt- γ -Ni/ γ' -Ni₃Al :

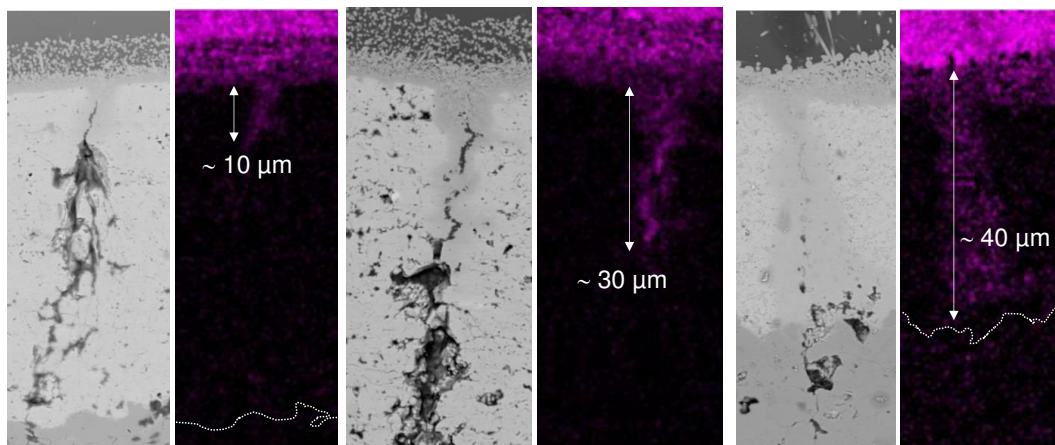
- Dépôt YSZ colonnaire par SPS : **2145 cycles** ;
- Dépôt YSZ colonnaire compact par SPS : **1300 cycles**.

La capacité du procédé SPS à transposer de telles structures sur pièces opérationnelles a également été évaluée. L'accroche du dépôt SPS est validée tout comme la conservation des trous d'évents. La microstructure présente bien évidemment une variabilité inhérente à la réalisation de dépôts sur pièce. Il reste à vérifier que ces variabilités n'induisent pas une perte de propriétés par rapport à celles déterminées dans ce chapitre. Le cas échéant, une optimisation de la cinématique de dépôt dépassant le cadre de cette thèse, devra être menée.

À la vue de la variation de la microstructure observée sur les pièces opérationnelles (morphologie, angle des colonnes, etc), la détermination la conductivité thermique de la couche YSZ dans les trois directions de l'espace apparaît comme pertinente. Si la

configuration expérimentale employée dans cette étude n'a pas permis d'obtenir la valeur de la diffusivité thermique axiale d'un dépôt SPS, elle a néanmoins montré que le système était apte à diffuser très rapidement la chaleur provenant de points chauds localisés. Les résultats de cette étude ouvrent également des perspectives encourageantes pour l'estimation de la diffusivité thermique axiale d'un revêtement SPS réalisé sur un substrat métallique à partir d'un film thermographique enregistré en face avant (c'est-à-dire du même côté que le flash).

Chapitre 5. Architectures barrières thermiques - anti-CMAS



Réaction entre un contaminant de type CMAS et des dépôts $Gd_2Zr_2O_7$ obtenus par SPS

Introduction

Le Chapitre 4 a montré la capacité du procédé SPS à améliorer les fonctions principales des barrières thermiques YSZ, i.e. la conductivité thermique et la durée de vie, par rapport au standard EB-PVD. L'objectif du présent chapitre est d'évaluer la possibilité de réaliser une fonctionnalisation anti-CMAS en mettant en forme une couche homogène de $Gd_2Zr_2O_7$ (GZ) par SPS au-dessus d'une couche YSZ colonnaire SPS. On rappelle que la revue bibliographique avait démontré l'intérêt de ce matériau pour une application anti-CMAS, mais que son incompatibilité chimique avec la TGO, et ses faibles propriétés mécaniques, imposaient de réaliser un système bicouche incluant une couche sous-jacente en YSZ.

En premier lieu, la réalisation des différentes architectures anti-CMAS sera discutée. La taille des particules injectées permettra notamment de moduler la morphologie de la couche GZ supérieure, avec pour objectif l'obtention de dépôts GZ de microstructure homogène en surface, afin d'empêcher l'infiltration par les CMAS.

Ensuite, la réactivité des dépôts SPS sera évaluée via la réalisation de tests d'infiltration de type CMAS, en employant la composition CAS identifiée dans le Chapitre 1 et le protocole décrit en Chapitre 2. L'effet de la microstructure, lié à la taille des particules injectées, sera discuté. L'importance de la cinétique de réaction sera également démontrée en réalisant des infiltrations à différentes températures.

En dernier lieu, les infiltrations seront réalisées sur le système complet, incluant le substrat métallique. On mettra alors en évidence un comportement différent, où l'effet des contraintes thermomécaniques est prépondérant sur la résistance mécanique du système.

5.1 Réalisation des architectures à caractère anti-CMAS

La réalisation de dépôts bloquants vis-à-vis des infiltrations de types CMAS impose le développement de revêtements GZ présentant des microstructures homogènes. Afin de remplir cet objectif, différentes suspensions de GZ (les références sont données dans le Tableau 2. 2) ont été employées avec un débit d'injection fixé à 44 g/min afin de favoriser la croissance d'un revêtement homogène.

Les suspensions évaluées sont les suivantes :

- Une suspension submicronique dans l'éthanol ($GZ/0,5_{EtOH}$) : considérée comme référence de projection, elle est basée sur le critère de construction des microstructures décrit dans le Chapitre 3 afin de réaliser une couche homogène ;
- Une suspension submicronique dans l'eau ($GZ/0,5_{Eau}$) : elle est également définie à partir du critère de sélection des microstructures afin de réaliser des dépôts homogènes. L'utilisation d'un solvant aqueux devrait permettre de faciliter la formation de telles microstructures [173] ;
- Deux suspensions de GZ dans l'éthanol présentant des tailles de particules plus importantes aux alentours de $1\ \mu m$ ($GZ/1_{EtOH}$) et $3\ \mu m$ ($GZ/3_{EtOH}$) : elles permettront, par l'augmentation de la taille des particules, de diminuer la quantité de particules déviées et donc de favoriser une croissance homogène sans « artéfacts » colonnaires [155,173].

5.1.1 Choix des conditions de dépôt – apport de l'approche empirique des microstructures

Les suspensions submicroniques ont été mises en forme avec la torche F4-VB, en sélectionnant des mélanges plasmagènes s'éloignant de la zone colonnaire d'un diagramme ZC-ZNC recalculé pour cette suspension. Dans le cas de la mise au point de revêtements avec les suspensions $GZ/1_{EtOH}$ et $GZ/3_{EtOH}$ qui présentent des tailles de particules plus importantes, la torche TriplexPro 200 a été utilisée afin de maximiser le traitement thermocinétique. Bien que ces suspensions présentent des tailles de particules peu sujettes à la déviation par le jet plasma, le calcul des nombres St^* et h^* a été effectué afin de sélectionner des mélanges plasmagènes. Dans ce cas, le nombre de St^* est représentatif de la vitesse du plasma et illustre plutôt la vitesse d'impact des particules. L'ensemble des conditions testées est présenté dans le Tableau 5. 1.

Un diagramme de zone est représenté en Figure 5. 1. La zone de croissance ZC, précédemment obtenue pour $YSZ/0,5_{EtOH}$ pour une rugosité de $1,5\ \mu m$ a été reproduite. On rappelle que la rugosité du dépôt YSZ SPS va dépendre de la morphologie des colonnes en

surface. Pour une épaisseur de l'ordre de 100 μm de YSZ, un dépôt SPS colonnaire compact présentera des rugosités comprises entre 2 et 4 μm tandis qu'une structure colonnaire bien définie présentera une rugosité de l'ordre de 4 à 6 μm . En premier lieu, il apparaît clairement que l'augmentation de la taille des particules (d_{50}) nous éloigne de la zone de croissance colonnaire (St^* élevé). Le transfert thermique devient également plus difficile (h^* faible) du fait de la nécessité de fondre de plus grosses particules (équation (3. 4)). En définitive, il semblerait que seuls les dépôts réalisés avec la suspension submicronique puissent générer des colonnes.

Tableau 5. 1 : Condition plasma et calcul des St^* et h^* pour les différentes suspensions

Conditions plasma	Ar (%)	He (%)	H ₂ (%)	Torche	GZ/0,5 _{EtOH}		GZ/0,5 _{Eau}		GZ/1 _{EtOH}		GZ/3 _{EtOH}	
					St*	h* x10 ⁷ (W.m ⁻² .K ⁻¹)	St*	h* x10 ⁷ (W.m ⁻² .K ⁻¹)	St*	h* x10 ⁷ (W.m ⁻² .K ⁻¹)	St*	h* x10 ⁷ (W.m ⁻² .K ⁻¹)
(1)	77	18	5	F4	0,61	0,84	0,40	1,05	2,40	0,43	-	-
(5)	62	38	0	F4	0,91	0,40	0,59	0,49	3,57	0,20	-	-
(9)	56	38	6	F4	-	-	0,61	1,27	-	-	-	-
(14)	35	59	6	F4	-	-	0,57	1,53	-	-	-	-
(15)	93	7	0	Triplex	-	-	-	-	2,20	0,38	-	-
(16)	80	20	0	Triplex	-	-	-	-	3,67	0,35	32,4	0,12
(17)	67	33	0	Triplex	-	-	-	-	2,43	0,47	21,5	0,16
(18)	33	67	0	Triplex	-	-	-	-	3,86	0,55	34,1	0,19

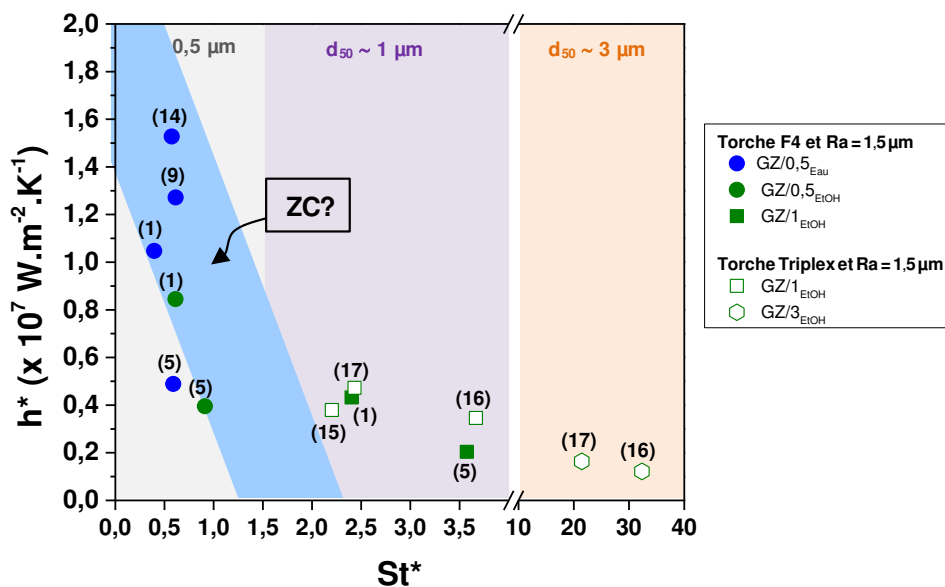


Figure 5. 1 : Diagramme de zone ZC-ZNC dans le cas des suspensions GZ

5.1.2 Architectures bicouches : emploi des suspensions $Gd_2Zr_2O_7$ submicroniques

La capacité à former des couches homogènes de GZ au-dessus de revêtements YSZ a été évaluée pour la suspension $GZ/0,5_{EtOH}$. Les microstructures présentées en Figure 5. 2 sont représentatives de celles qui peuvent-être obtenues pour cette suspension sur un substrat en acier inoxydable présentant une rugosité de l'ordre de $1,5 \mu m$. On observe que pour deux conditions plasma situées en limite de la ZC (retracée en Figure 5. 3), la microstructure peut évoluer drastiquement entre un dépôt colonnaire bien défini (condition (1)) et un dépôt colonnaire compact (condition (5)). Seule la microstructure colonnaire compacte est plus en accord avec une application anti-CMAS.

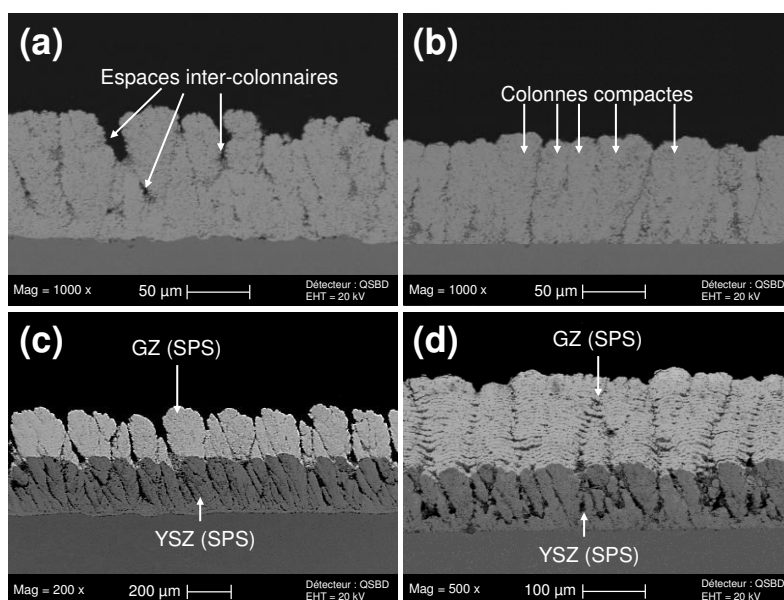


Figure 5. 2 : Microstructures obtenues pour la suspension $GZ/0,5_{EtOH}$ avec la condition (1) (a) et avec la condition (5) sur acier inox (b) ou sur YSZ colonnaire par SPS (c). L'architecture (d) est obtenue avec la condition (5) en employant un taux de charge de la suspension multiplié par 2

La microstructure colonnaire compacte, obtenue avec la suspension $GZ/0,5_{EtOH}$ n'est cependant pas transposable sur une surface YSZ réalisée par SPS. En effet, comme illustré sur la Figure 5. 2 (c), les colonnes bien définies, initiées par le dépôt SPS YSZ se poursuivent au travers de la couche de GZ. Nous rappelons que le Chapitre 3 avait démontré que les « bornes » de la ZC pouvaient s'éloigner lorsque la rugosité augmentait. Dans ce cas, la rugosité plus élevée des dépôts colonnaires SPS par rapport au substrat en acier inoxydable est un frein au développement de bicouches à gradient de microstructures. Cependant, si la rugosité plus forte exalte un caractère colonnaire, une augmentation de la vitesse de croissance, par une augmentation du taux de charge par exemple, permet de « quitter » la ZC (Chapitre 3). Dans cette optique, le dépôt architectural présenté en Figure 5. 2 (d) a été réalisé en employant un taux de charge de la suspension supérieur ($\times 2$). Un revêtement GZ colonnaire compact, pour lequel la vitesse de croissance plus

rapide a permis un recouvrement des colonnes, est alors obtenu. Néanmoins, dans le cas présent, l'augmentation de la vitesse de croissance induit la formation d'inter-passes prononcées qui peuvent être néfastes pour les propriétés de la couche, notamment en termes de durée de vie.

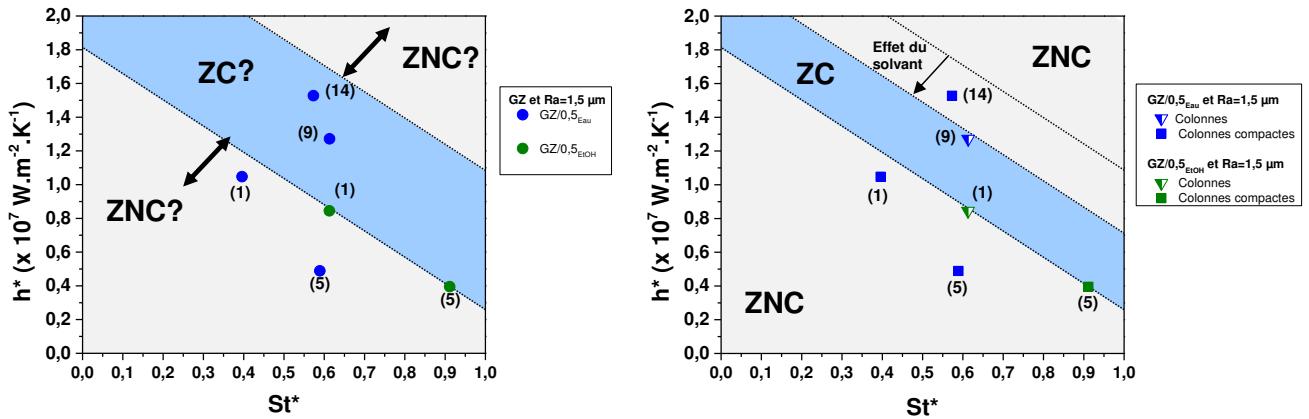


Figure 5. 3 : Visualisation de l'effet du solvant sur la ZC dans le cas de l'emploi de différentes conditions plasma pour la suspension sub-micronique aqueuse

Afin d'améliorer la microstructure des revêtements GZ, une suspension aqueuse a été évaluée (GZ/0,5Eau). Les conditions plasma utilisées pour réaliser les dépôts SPS sont placées sur le diagramme ZC-ZNC de la Figure 5. 3. Deux conditions supplémentaires ont été testées par rapport à la suspension GZ/0,5EtOH, en partie haute de la ZC. L'utilisation d'un solvant aqueux est connue comme étant moins favorable qu'un solvant alcoolique pour la formation de dépôts colonnaires par SPS [173]. Il est probable que la ZC évolue encore une fois en considérant ce paramètre supplémentaire permettant d'atteindre une microstructure homogène. Les différentes microstructures obtenues sont présentées en Figure 5. 4.

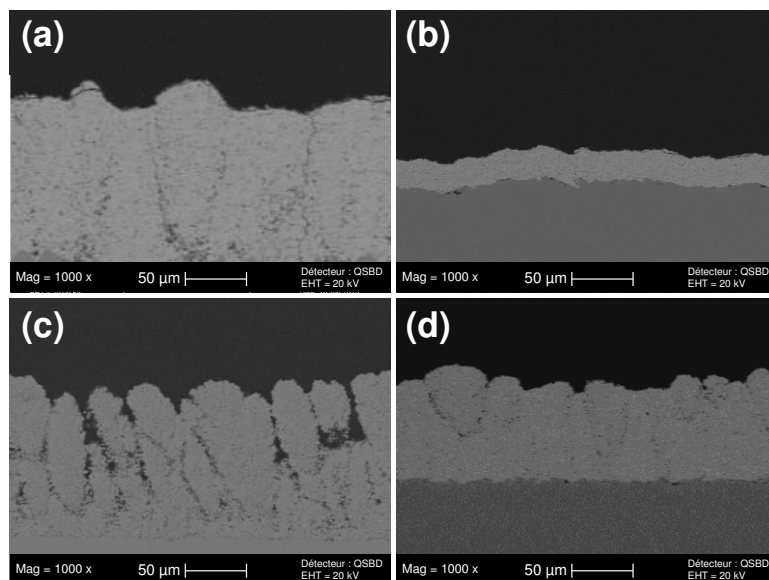


Figure 5. 4 : Microstructures obtenues avec les conditions plasma (1), (5), (9) et (14) sur inox

Le changement de solvant semble favorable à la réduction de la ZC (Figure 5. 3), où la condition **(14)** intègre la ZNC permettant la réalisation d'un revêtement colonnaire compact, relativement dense et fissuré. Ce type de microstructure, également obtenue pour la condition **(1)** ne semble pas optimale pour la réalisation de couche anti-CMAS. On rappelle que l'étude de la résistance au cyclage thermique des dépôts YSZ colonnaires compacts SPS avait montré l'apparition de fissurations importantes et larges pour ce type de dépôts. Ce comportement sera identique pour GZ lors du fonctionnement du turboréacteur. Les fissurations, larges, risquent d'être difficiles à obstruer par les produits de réaction entre GZ et le CMAS.

La microstructure obtenue avec la suspension aqueuse GZ/0,5_{Eau} et la condition **(5)** est singulière. En effet, aucune propagation de « défauts » colonnaires n'est observée. Au contraire, le revêtement apparaît homogène et reproduit parfaitement le profil de rugosité de la surface du substrat. La rugosité, dans ce cas, est comparable à celle de l'acier inoxydable avant projection avec un Ra mesuré entre 1,5 et 2 μm . Cette condition plasma, peu énergétique ($H_g = 8,4 \times 10^6 \text{ J.Kg}^{-1}$) et présentant un coefficient h^* relativement faible, résulte en une vitesse de croissance extrêmement faible (de l'ordre de 0,5 $\mu\text{m}/\text{passe}$). Le dépôt est composé d'un nombre important de particules mal fondues ou mal étalées comme illustré sur l'observation MEB en surface du dépôt (Figure 5. 5 (a)). Ce type de microstructure est intéressant pour la réduction de la conductivité thermique par la porosité fine comme cela est le cas avec les suspensions submicroniques YSZ évaluées dans le Chapitre 4. En revanche, la capacité à bloquer l'infiltration au travers de cette porosité et de cet enchevêtrement de particules mal étalées risque de limiter le caractère anti-CMAS.

De façon identique à la suspension submicronique dans l'éthanol, cette condition ne permet pas de réaliser un gradient de microstructure YSZ colonnaire / GZ homogène (Figure 5. 5 (b)). Une fois encore, la rugosité plus importante des colonnes YSZ obtenues par SPS par rapport à celles obtenues sur substrat en acier inoxydable, est un frein au développement d'une couche homogène.

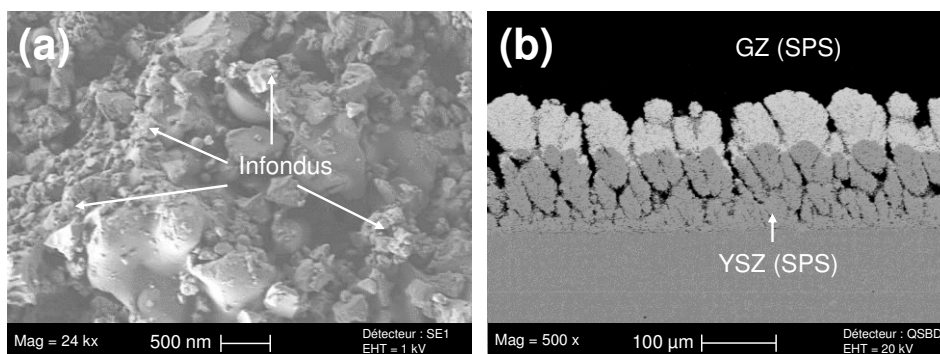


Figure 5. 5 : Observation en surface de l'état de fusion des particules dans la condition de projection (5) pour la suspension GZ/0,5_{Eau} (a) et architecture YSZ/GZ colonnaire par SPS (b)

5.1.3 Architectures bicouches : évaluation des suspensions $Gd_2Zr_2O_7$ microniques

Afin de réaliser un gradient de microstructure sur un revêtement YSZ réalisé par SPS présentant une microstructure colonnaire, des suspensions microniques présentant des tailles moyennes de particules, aux alentours de 1 et 3 μm , ont été évaluées.

5.1.3.1 Particules de $Gd_2Zr_2O_7$ présentant une taille de 1 μm

Deux torches à plasma ont été utilisées afin de réaliser des revêtements architecturés mettant en œuvre la suspension $GZ/1_{\text{EtOH}}$: la torche F4-VB et la TriplexPro 200. Dans le cas de la torche F4-VB, les conditions plasma **(1)** et **(5)** permettant la réalisation de dépôts présentant une microstructure relativement homogène pour $GZ/0,5_{\text{Eau}}$ ont été employées. Dans le cas de la torche Triplex, de nouvelles conditions plasma, numérotées de **(15)** à **(17)** ont été évaluées. Ces conditions ont été reportées dans un diagramme $h^* = f(\text{St}^*)$ afin de comparer la capacité d'échange thermique (h^*) et les vitesses des plasmas (proportionnelles à St^*) en Figure 5. 6. Les valeurs de h^* et de St^* sont données dans le Tableau 5. 1 précédent.

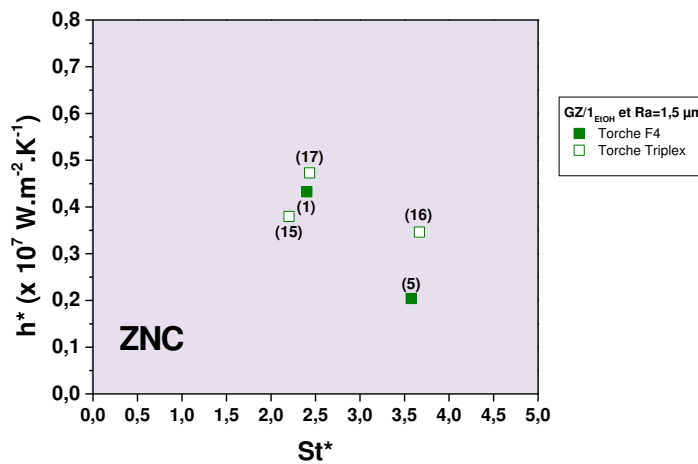


Figure 5. 6 : Diagramme de zone calculé pour la suspension $GZ/1_{\text{EtOH}}$

Les architectures obtenues avec la torche F4-VB et les conditions de projection **(1)** et **(5)** sont données en Figure 5. 7 et Figure 5. 8, respectivement. Dans les deux cas, une microstructure présentant une morphologie relativement homogène est obtenue sur un substrat en acier inoxydable d'une rugosité de l'ordre de 1,5 μm . Dans le cas de la condition **(1)**, la microstructure semble plus poreuse et présente quelques artéfacts colonnaires. Ces artéfacts peuvent résulter du nombre de St^* relevé pour le plasma **(1)**, plus faible que celui du plasma **(5)** permettant alors aux plus petites particules (pour rappel, le d_{10} est donné à 0,29 μm) d'être déviées à l'approche du substrat. Ceci perturbe alors la croissance de la couche. Le St^* plus faible résulte également en une vitesse de plasma plus faible. La vitesse

à l'impact des particules traitées par le plasma **(1)** serait ainsi plus limitée que dans le cas du plasma **(5)**. Il est alors probable que les particules soient moins étalées et compactées, résultant en un dépôt moins dense comme en attestent les micrographies sur substrat en acier inoxydable en Figure 5. 7 (a) et Figure 5. 8 (a).

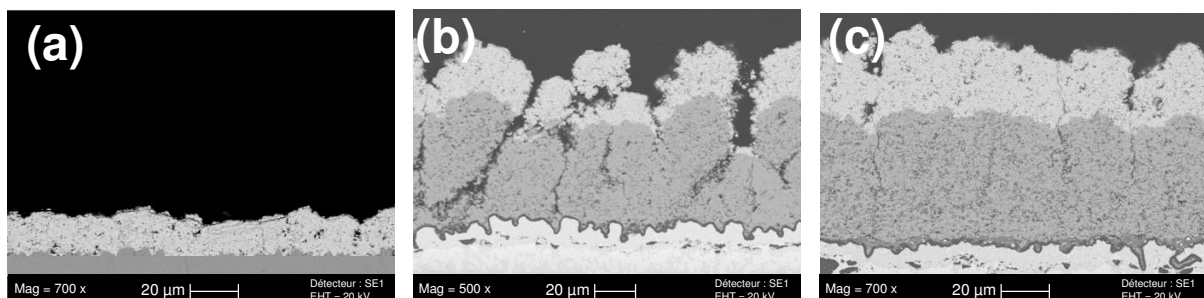


Figure 5. 7 : Microstructures obtenues avec la suspension GZ/1_{EIOH} et la condition plasma **(1) sur acier inox (a), YSZ colonnaire par SPS (b) et YSZ colonnaire compact par SPS (c)**

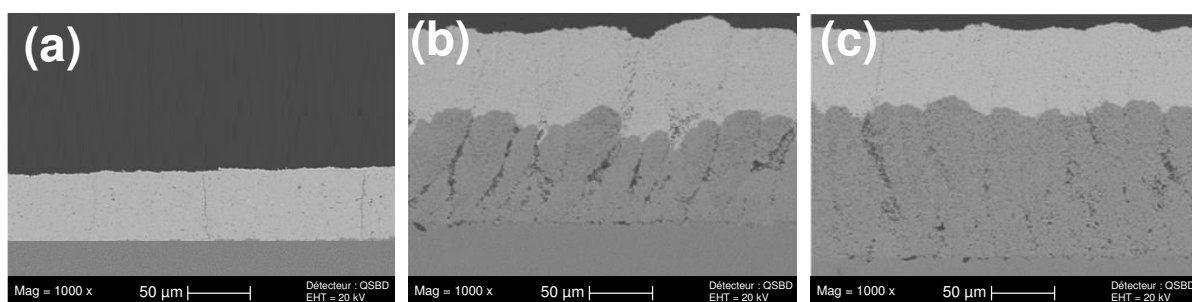


Figure 5. 8 : Microstructures obtenues avec la suspension GZ/1_{EIOH} et la condition plasma **(5) sur acier inox (a), YSZ colonnaire par SPS (b) et YSZ colonnaire compact par SPS (c)**

Il est intéressant de noter que si l'emploi du plasma **(5)** résulte en des dépôts GZ homogènes en surface de revêtements YSZ colonnaires ou colonnaires compacts obtenus par SPS (Figure 5. 8 (b) et (c)), ceci n'est pas vrai pour les dépôts GZ réalisés avec la condition **(1)** (Figure 5. 7 (b) et (c)). La plus faible déviation des particules les plus petites, ainsi que la plus forte vitesse à l'impact permet, dans le cas **(5)**, la fermeture des espaces inter-colonnaires de la couche de YSZ obtenue par SPS.

Si la microstructure est tout à fait compatible avec le rôle de barrière anti-CMAS, que cela soit sur des revêtements YSZ colonnaires ou colonnaires compacts obtenus par SPS, le traitement thermocinétique par la torche F4-VB peut être optimisé. En effet, la fusion de plus grosses particules de GZ au sein du plasma généré par la torche F4-VB semble limitée. Le rendement de projection obtenu pour la condition **(5)** est faible et résulte en des particules présentant un état de fusion limité (Figure 5. 9). Ainsi, la vitesse de croissance de la couche estimée à 0,55 µm/passe, est à peine supérieure à celle obtenue avec le même plasma pour la suspension GZ/0,5_{Eau}. D'une manière générale, le rendement est pourtant amélioré lorsque l'on considère un solvant alcoolique plutôt qu'aqueux [131]. La fluctuation du pied

d'arc dans le cas de la torche F4-VB peut être mise en cause. Celle-ci induit des différences de traitement thermocinétique. Afin de maximiser les transferts de chaleur et de s'affranchir de la fluctuation du pied d'arc, la torche à arc cascade TriplexPro a été utilisée.

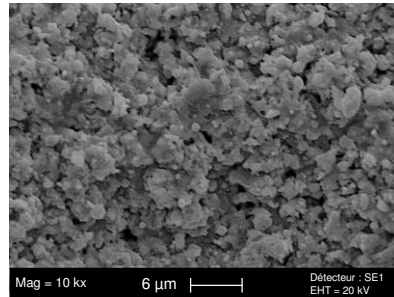


Figure 5. 9 : Observation en surface de l'état de fusion des particules dans la condition de projection (5) pour la suspension GZ/1_{EtOH}

L'étude de la microstructure des revêtements a en premier lieu été réalisée sur des substrats en acier inoxydable présentant une rugosité de l'ordre de 1,5 μm. Trois conditions ont été testées et sont présentées en Figure 5. 10. Dans les trois cas, la morphologie des « splats » en surface est similaire. Comparativement aux dépôts réalisés avec la torche F4-VB, les petites particules sphériques, infondues ou partiellement fondues, apparaissent en quantité plus faible dans le cas des dépôts obtenus avec la torche Triplex. La taille des splats observés apparaît plus grande et semble prometteuse pour éviter une infiltration du CMAS au cœur du revêtement. Aucune différence significative de morphologie de surface n'a été relevée entre les dépôts F4-VB et Triplex. Le rendement est néanmoins grandement amélioré, de 0,55 μm/passe (F4-VB) à 1,5 μm/passe (TriplexPro). La torche à arc cascade permet donc un traitement thermocinétique optimisé et permet d'accroître la quantité de particules traitées.

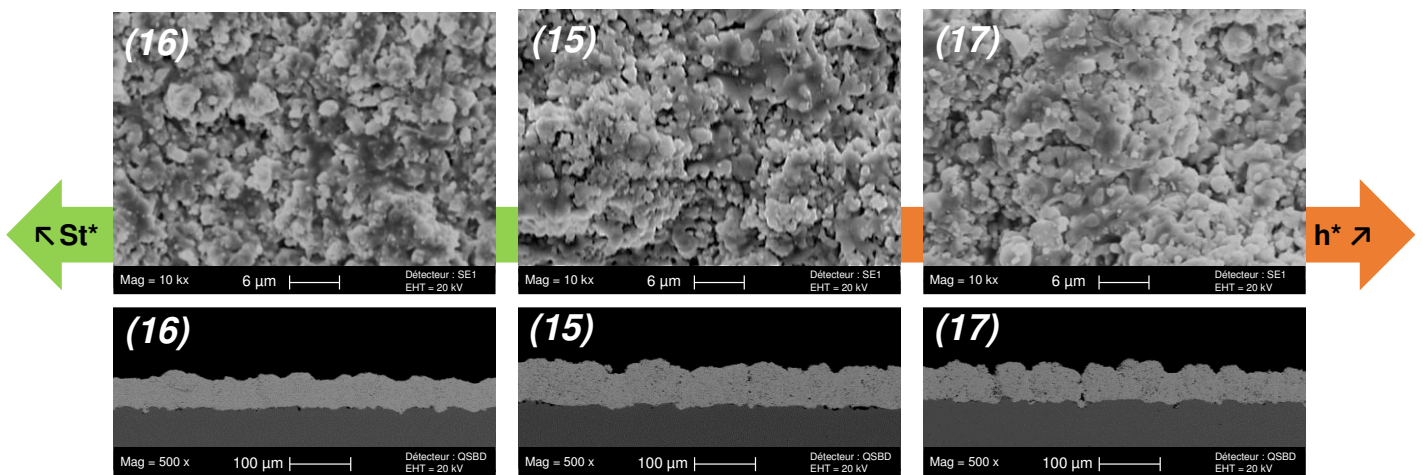


Figure 5. 10 : Microstructures obtenues après projection de la suspension GZ/1_{EtOH} en utilisant les conditions (15), (16) et (17)

Concernant la morphologie des revêtements, des défauts de construction ou des artéfacts colonnaires sont observés dans le cas des conditions **(15)** et **(17)**. Aucune différence significative de morphologie de surface n'a été relevée entre les dépôts F4-VB et Triplex. Le rendement est néanmoins grandement amélioré, de 0,55 $\mu\text{m}/\text{passe}$ (F4-VB) à 1,5 $\mu\text{m}/\text{passe}$ (TriplexPro). La torche à arc cascade permet donc un traitement thermocinétique optimisé et permet d'accroître la quantité de particules traitées. On rappelle que le Chapitre 3 avait conclu sur la nécessité d'un ratio adapté entre la vitesse de croissance normale et latérale de la couche pour la formation de structures colonnaires. Dans le cas du plasma de plus fort h^* **(17)**, ce ratio semble être plus favorable.

Dans tous les cas, une forte vitesse (St^* élevé) est favorable à l'obtention d'une couche homogène de morphologie similaire à celle du dépôt utilisant la condition **(5)**. La compaction du dépôt y est grandement améliorée du fait d'une vitesse à l'impact probablement plus grande et induisant un meilleur étalement des « splats » les uns sur les autres. Ceci est illustré par les coupes micrographiques réalisées à plus fort grandissement en Figure 5. 11.

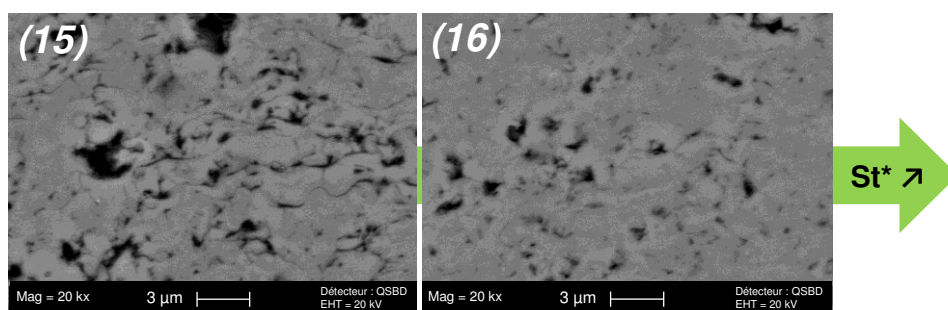


Figure 5. 11 : Différence de compaction des splats, observée en coupe micrographique pour les dépôts réalisés avec la suspension $GZ/1_{EtOH}$ et les conditions plasma **(15) et **(16)****

Des dépôts réalisés avec la condition **(16)** et la suspension $GZ/1_{EtOH}$ ont été réalisés sur des dépôts YSZ colonnaires et colonnaires compacts SPS. Comme dans le cas du dépôt employant la torche F4-VB et la condition plasmagène **(5)**, un gradient de microstructure colonnaire – homogène est observé. Les différentes architectures sont présentées en Figure 5. 12. Il est important de noter, quelle que soit la torche employée, qu'il est nécessaire de réaliser une couche de GZ présentant une épaisseur de l'ordre de 50 μm pour recouvrir efficacement les colonnes de la structure colonnaire bien définie.

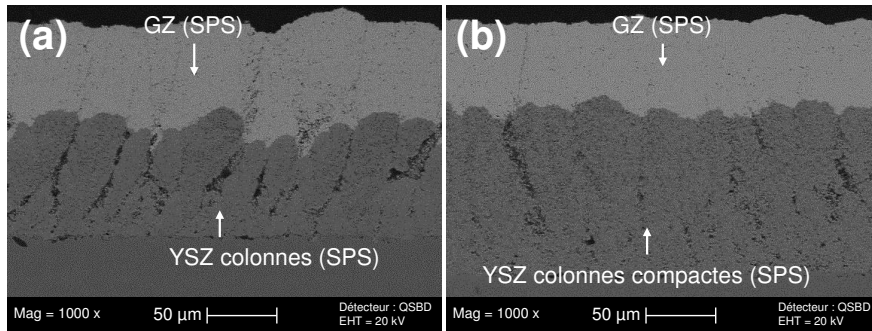


Figure 5. 12 : Architectures bicouche obtenues avec la suspension GZ/1_{EtOH} et la condition plasma (16) sur YSZ colonnaire par SPS (a) et YSZ colonnaire compact (b)

5.1.3.2 Particules de Gd₂Zr₂O₇ présentant une taille de 3 µm

Afin de s'affranchir totalement de la perturbation de croissance induite par les plus petites particules des suspensions GZ/1_{EtOH}, une suspension présentant des tailles de particules aux alentours de 3 µm a été évaluée. Dans ce cas, les conditions plasma (16) et (17) permettant la réalisation de dépôts homogènes, et présentant quelques défauts colonnaires avec la torche TriplexPro 200 et la suspension GZ/1_{EtOH} ont été employés. Les microstructures obtenues sont présentées en Figure 5. 13.

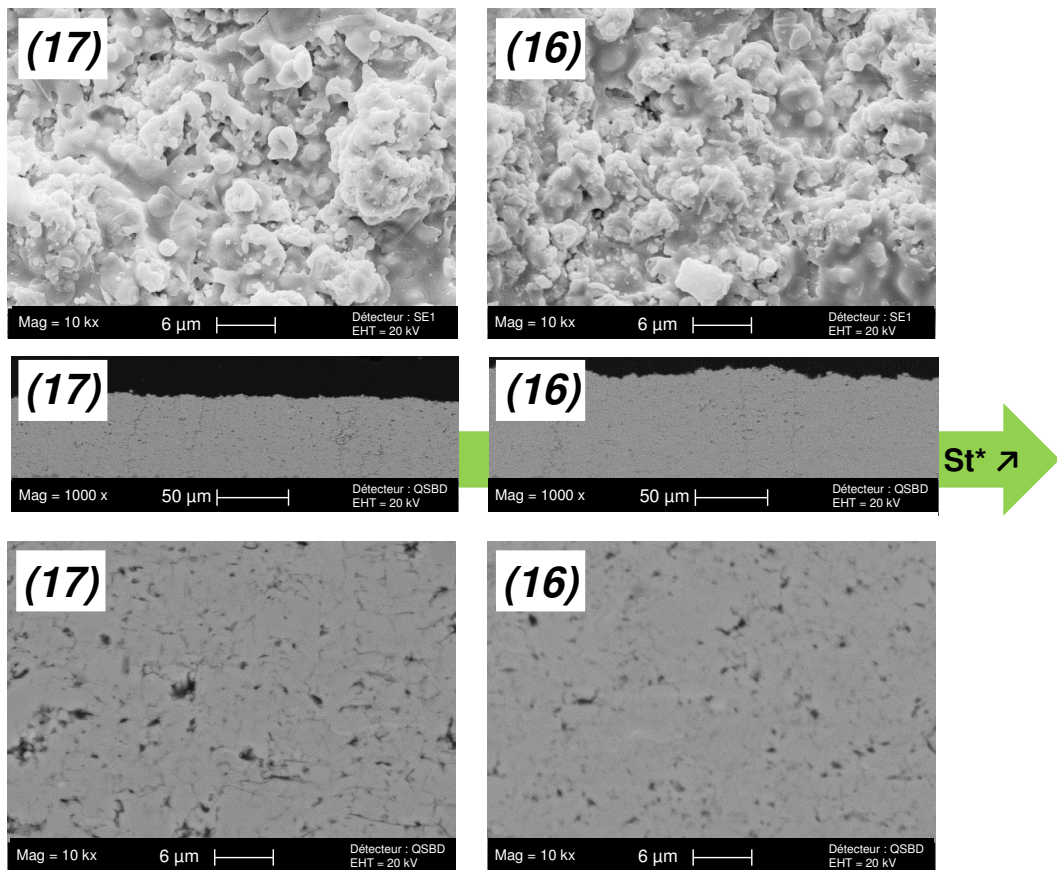


Figure 5. 13 : Microstructures obtenues avec la suspension GZ/3_{EtOH} et les conditions plasma (16) et (17) sur acier inox

Dans les deux cas, des microstructures homogènes sont obtenues sur un substrat en acier inoxydable présentant une rugosité de l'ordre de $1,5 \mu\text{m}$. Le degré de fusion des particules observées en surface est comparable tout comme les vitesses de croissance aux alentours de $1,4 \mu\text{m}/\text{passe}$. La taille des splats observée est bien supérieure à celles des suspensions submicroniques ou microniques présentant un d_{50} proche de $1 \mu\text{m}$. Cet état de surface semble adapté à l'étalement et à la réaction du verre de CMAS liquide en surface sans pénétration trop importante dans la porosité générée par le recouvrement imparfait des splats. Comme dans le cas précédent, la condition (16) conduit à une microstructure plus « compactée » au niveau des splats du fait de la vitesse du plasma plus élevée induisant une grande vitesse d'impact et d'étalement des particules.

Ce type de microstructure peut, de plus, être transposé sur un revêtement YSZ obtenu par SPS et présentant une structure colonnaire ou colonnaire compacte (Figure 5. 14). L'avantage par rapport à la suspension présentant des tailles de particules proches de $1 \mu\text{m}$, est la possibilité de générer un revêtement homogène mais de faible épaisseur. En effet, on observe en Figure 5. 14 qu'une épaisseur de GZ de seulement $30 \mu\text{m}$ est suffisante pour « combler » les espaces inter-colonnaires bien définis de la structure YSZ colonnaire SPS. La rugosité importante du dépôt SPS colonnaire n'est en revanche pas atténuée contrairement au dépôt YSZ colonnaire compact par SPS. En effet, dans ce cas, la rugosité est diminuée de 25 % entre le dépôt colonnaire compact YSZ ($R_a = 3,4 \mu\text{m}$) et le dépôt GZ homogène en surface ($R_a = 2,5 \mu\text{m}$). Cette réduction pourrait être intéressante pour la résistance du système architecturé à l'érosion.

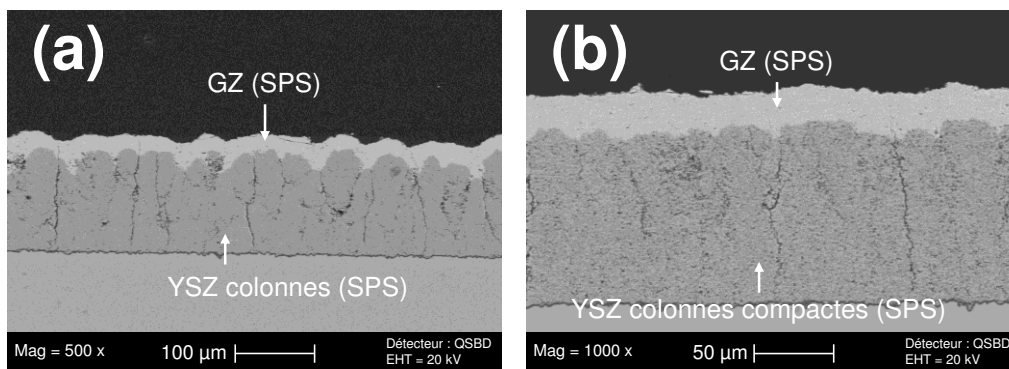


Figure 5. 14 : Architectures bicouches obtenues avec la suspension GZ/3_{EtOH} et la condition plasma (16) sur un dépôt YSZ colonnaire par SPS (a) et YSZ colonnaire compact (b)

5.1.4 Bilan sur le développement de revêtements de Gd₂Zr₂O₇

L'emploi de différentes tailles de particules en suspension a permis la réalisation de microstructures homogènes de GZ sur les revêtements YSZ colonnaires précédemment obtenus par SPS. Si les revêtements présentent une morphologie globale semblable, la microstructure évolue lorsque la taille des particules diminue.

En premier lieu, les dépôts présentent une porosité affinée, tortueuse. Cet aspect « tortueux » s'illustre par la présence de « petits splats » plus ou moins bien empilés qui peuvent être limitants pour bloquer l'infiltration par contaminant liquide. Le revêtement se comporte alors comme une « éponge ». Cet effet de la microstructure sur la capacité bloquante sera notamment détaillé par la suite. Ensuite, une diminution trop importante de la taille des particules génère des architectures totalement colonnaires. La fonction anti-CMAS risque alors d'être limitée.

Les microstructures, envisagées pour une application anti-CMAS, présentent une microstructure homogène et sont obtenues avec les conditions plasma **(5)** et **(16)**. Les suspensions de tailles microniques (1 ou 3 μm) sont particulièrement intéressantes car elles permettent de produire une couche de GZ homogène au-dessus d'un dépôt SPS YSZ colonnaire.

5.2 Évaluation des propriétés des revêtements $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

5.2.1 Analyse DRX

La phase cristallographique, des dépôts GZ obtenus par SPS, a été déterminée par diffraction des rayons X (Figure 5. 15). Les revêtements présentent une phase cubique, caractéristique de la phase fluorite désordonnée. Dans aucun cas la phase pyrochlore n'est obtenue.

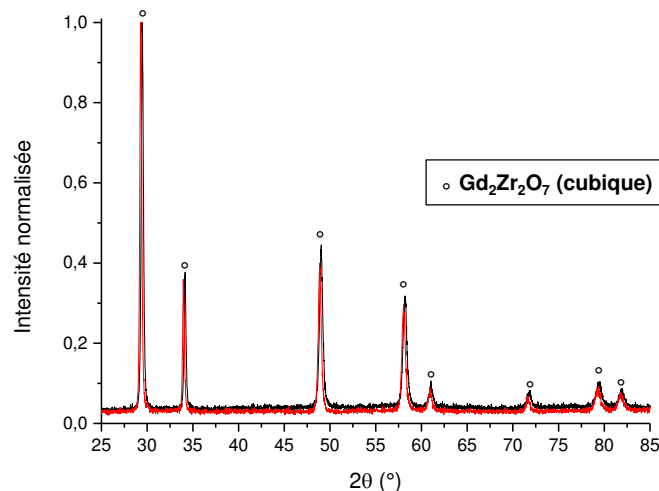


Figure 5. 15 : Analyses DRX de deux dépôts GZ représentatifs réalisés par SPS

De telles observations ont déjà été faites dans la littérature pour des dépôts pyrochlores réalisés par projection thermique [119,221]. Dans ce cas, la solidification rapide des particules lors de leur étalement sur le substrat (trempe) ne permet pas au dépôt d'atteindre la phase pyrochlore. Si l'origine de ce changement de phase lors de dépôts par projection

thermique est connue, l'effet de la réactivité de la phase (pyrochlore ou fluorite) n'est pas réellement abordé dans la littérature. Le mécanisme de réaction entre le CMAS et le matériau semble principalement lié à la composition de ce-dernier, permettant ou non la formation de phases apatite à partir des éléments terres rares composant la céramique. Les couches, présentant la phase fluorite désordonnée, ont donc été testées après dépôt SPS.

5.2.2 Résistance des revêtements GZ vis-à-vis des agressions de type CMAS

5.2.2.1 Mise en évidence de la réactivité

En premier lieu, la condition plasma (16) employant la torche TriplexPro 200 et la suspension GZ/3_{EIOH} permettant d'obtenir une microstructure homogène ont été évaluées. Afin de s'affranchir de l'effet de dilatation thermique induit par un substrat métallique, le dépôt a été réalisé sur un substrat YSZ obtenu par plasma-formage. Le test d'infiltration, décrit dans le Chapitre 2, a été réalisé à 1300 °C afin de s'assurer de la fusion complète du CAS employé. La Figure 5. 16 décrit une zone de dépôt présentant une microstructure homogène comparable à celle obtenue sur acier inoxydable après infiltration chimique.

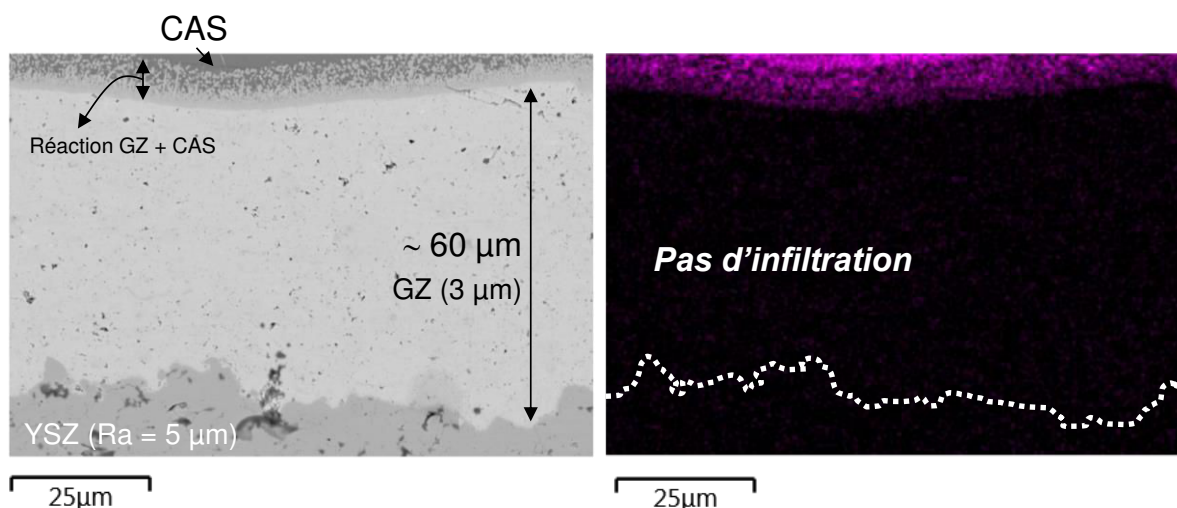


Figure 5. 16 : Micrographie MEB obtenue après infiltration CAS de 1h à 1300 °C sur un dépôt réalisé avec la condition (16) et la suspension GZ/3_{EIOH} (à gauche) et cartographie EDS du silicium (à droite)

Après le test, une goutte de CAS vitrifié s'est formée en surface de l'échantillon. Sur la micrographie, une zone réactive d'environ 5 µm est présente à la surface du dépôt GZ en contact avec le CAS. Cette zone, observée à plus fort grandissement en Figure 5. 17, présente notamment des globules qui sont décrits dans la littérature comme étant des phases de zirconie recristallisées.

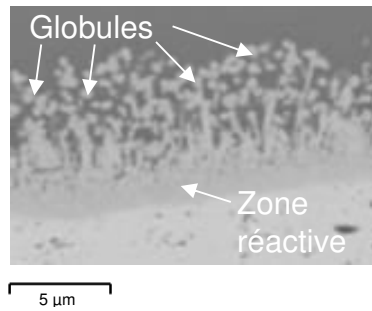


Figure 5. 17 : Observation MEB à fort grandissement de la zone de réaction avec le CAS

La réaction décrite dans la littérature entre GZ et le CAS induit la dissolution de GZ dans le verre qui précipite notamment sous la forme d'apatite (type $\text{Ca}_2\text{RE}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$) tandis que le zirconium restant re-précipite sous la forme de phases zircone appauvries en éléments terre rare [86]. Des pointés EDS ont été réalisés au sein du revêtement $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ainsi que dans la zone réactive (Figure 5. 18). Le spectre EDS de la zone réactive est caractérisé par l'apparition de pics relatifs au calcium, au silicium et à l'aluminium. Les deux premiers signaux pourraient être attribués à la formation d'une phase apatite du type $\text{Ca}_2\text{Gd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$.

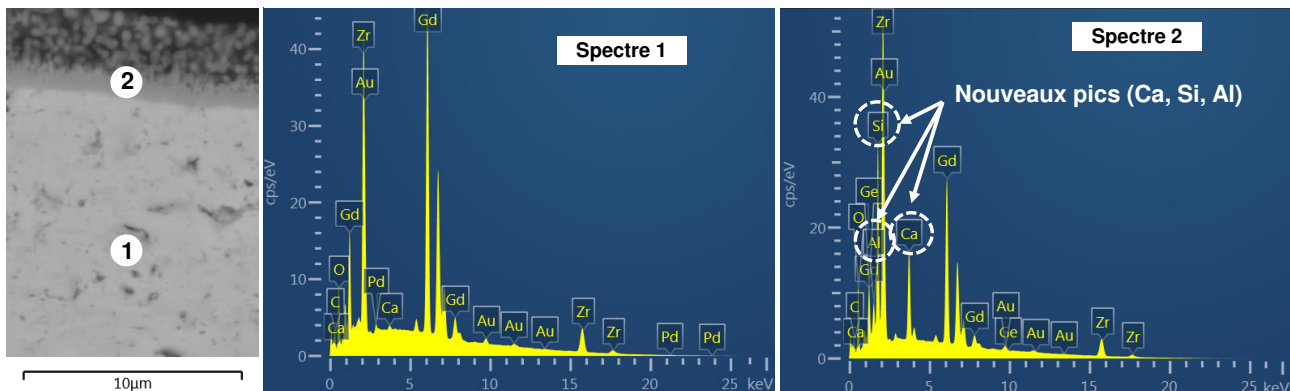


Figure 5. 18 : Pointés EDS réalisés dans le revêtement GZ ainsi que dans la zone réactive après infiltration CAS à 1300 °C. Les spectres EDS correspondent aux deux pointés réalisés.

Une analyse par diffraction des rayons X a également été réalisée. La mesure a été réalisée sur l'échantillon infiltré au travers du CAS vitrifié (Figure 5. 19 (a)). Afin d'indexer plus facilement les phases en présence, la ligne de base a été modifiée afin de supprimer la « bosse » amorphe, représentant la réponse du CAS en surface de l'échantillon (Figure 5. 19(b)). Une phase apatite $\text{Ca}_2\text{Gd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ainsi qu'une phase zircone quadratique sont observées. Cette dernière pourrait être caractéristique des zones globulaires observées précédemment en Figure 5. 17 qui sont similaires aux observations de la littérature [86].

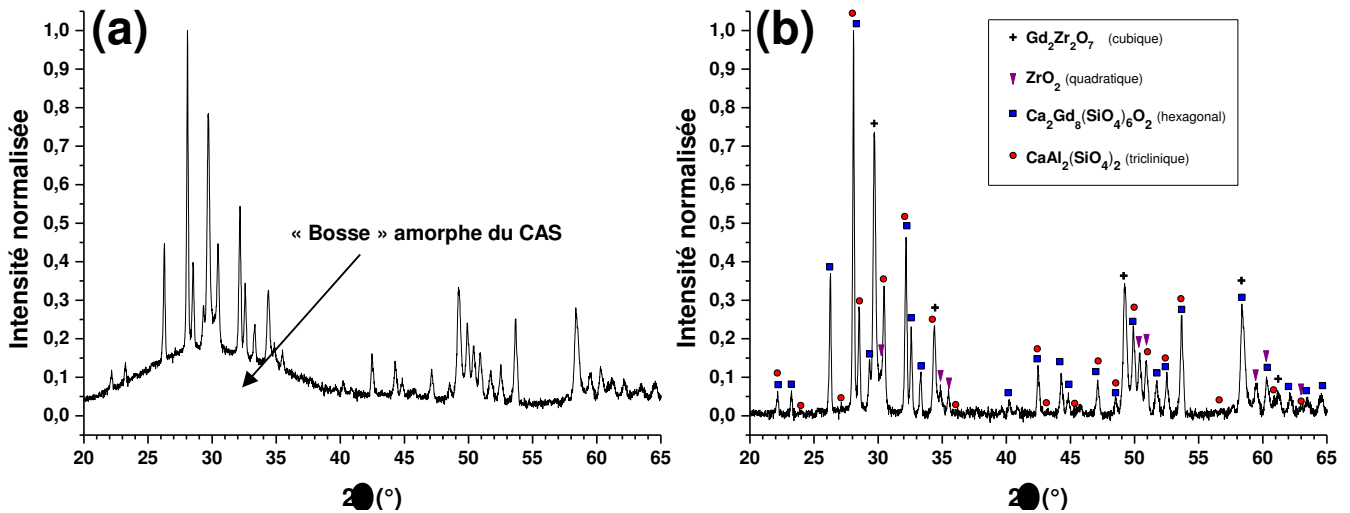


Figure 5. 19 : Diffractogramme brut d'analyse (a) et dont la ligne de base a été modifiée (b) dans la zone réactive d'un échantillon GZ/3_{EtOH} infiltré par du CAS à 1300 °C pendant 1 h

Une phase anorthite $\text{CaAl}_2(\text{SiO}_4)_2$ est également détectée sur le diffractogramme de la Figure 5. 19 et explique l'apparition d'un signal attribué à l'aluminium sur le spectre EDS de la Figure 5. 18. La présence d'une telle phase a également été observée dans la littérature suite à des infiltrations CAS utilisant cette composition spécifique [196]. Il est possible que la formation de l'apatite modifie localement la composition du CAS et induise la formation de $\text{CaAl}_2(\text{SiO}_4)_2$ au sein de celui-ci. Un cliché MEB, montre la présence de zones sombres au sein du CAS qui pourraient correspondre à l'anorthite détectée par DRX (Figure 5. 20).

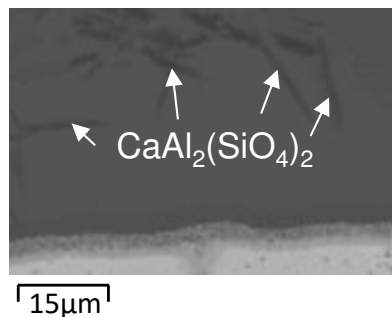


Figure 5. 20 : Visualisation de phases anorthite $\text{CaAl}_2(\text{SiO}_4)_2$ au sein du CAS après infiltration à 1300 °C pendant 1 h avec un échantillon GZ/3_{EtOH}

Si la nature exacte des phases formées ne pourra être confirmée qu'avec des analyses plus poussées par microscopie électronique en transmission, l'effet anti-CMAS, attribué à la phase apatite dans la littérature, est quant à lui démontré. Lorsque l'on observe le cliché EDS présenté en Figure 5. 16, on n'observe pas la présence de silicium provenant du CAS au-delà de la zone réactive. La porosité débouchant en surface dans le cas de dépôts SPS, plus importante que celle rencontrée par APS, ne semble pas freiner l'effet anti-CMAS et permet d'obtenir une protection au moins équivalente à un revêtement GZ par APS [88].

La réalisation du dépôt sur un substrat YSZ obtenu par plasma-formage a également généré des zones fissurées. Ces fissurations peuvent provenir de la plus forte rugosité du substrat induisant notamment des défauts de construction. La présence de ces fissures est intéressante pour l'évaluation du caractère anti-CMAS de nos revêtements. Un cliché MEB d'une zone fissurée ainsi que l'analyse EDS (silicium) correspondant sont donnés en Figure 5. 21. On observe que l'infiltration au sein de la fissure se propage sur 10 μm au-delà de la zone réactive en surface. Il en résulte une infiltration partielle du dépôt sur environ 15 μm à partir de la surface de l'échantillon.

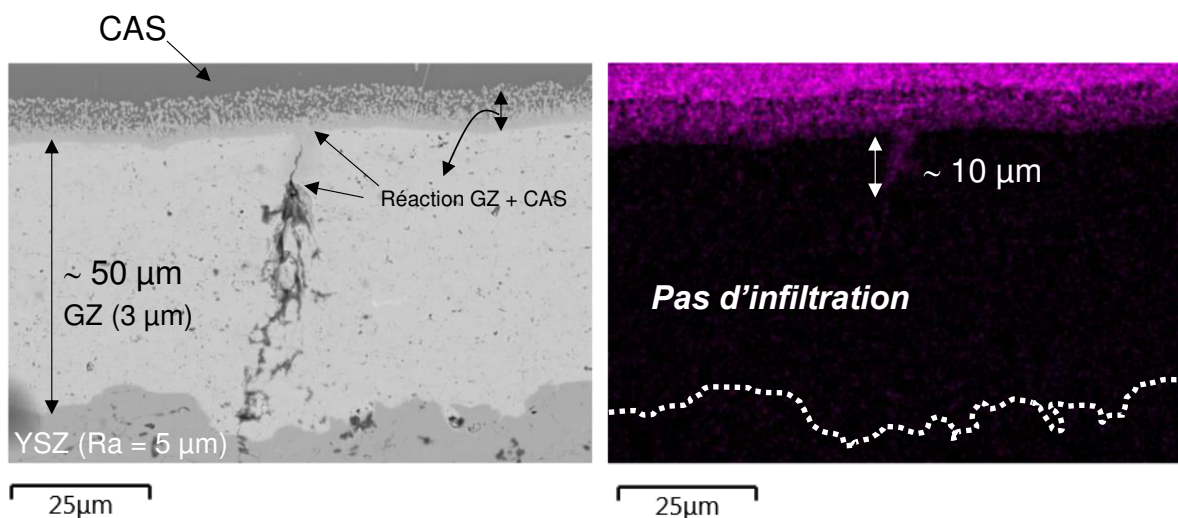


Figure 5. 21 : Zone fissurée obtenue après infiltration CAS de 1h à 1300 °C sur un dépôt réalisé avec la condition (16) et la suspension GZ/3_{E₁O_H} (Micrographie MEB à gauche) et cartographie EDS du silicium (à droite)

Il est important de noter que la réactivité est suffisamment importante pour créer des produits de réaction entre GZ et le CAS permettant l'obstruction de la fissure et donc l'arrêt de l'infiltration, comme cela a été démontré pour GZ réalisé par EB-PVD [86]. Cette observation est importante d'un point de vue opérationnel. En effet, en fonctionnement, la couche GZ initialement homogène et peu ou pas fissurée risque de subir des contraintes thermomécaniques induisant sa fissuration. De ce fait, la possibilité d'obstruer rapidement les fissures à la suite d'infiltration CMAS permettra à la fois d'assurer une protection chimique sans pour autant empêcher la relaxation des contraintes thermomécaniques.

5.2.2.2 Effet de la microstructure

L'influence de la microstructure poreuse, au travers de l'emploi de suspensions GZ présentant des tailles de particules injectées différentes, a également été vérifiée. Les résultats d'infiltration CAS à 1300 °C sur des dépôts obtenus via la condition de projection (16) pour les suspensions GZ/3_{E₁O_H} et GZ/1_{E₁O_H} ainsi qu'avec la condition (5) pour la suspension GZ/0,5_{E₁O}, sont présentés en Figure 5. 22.

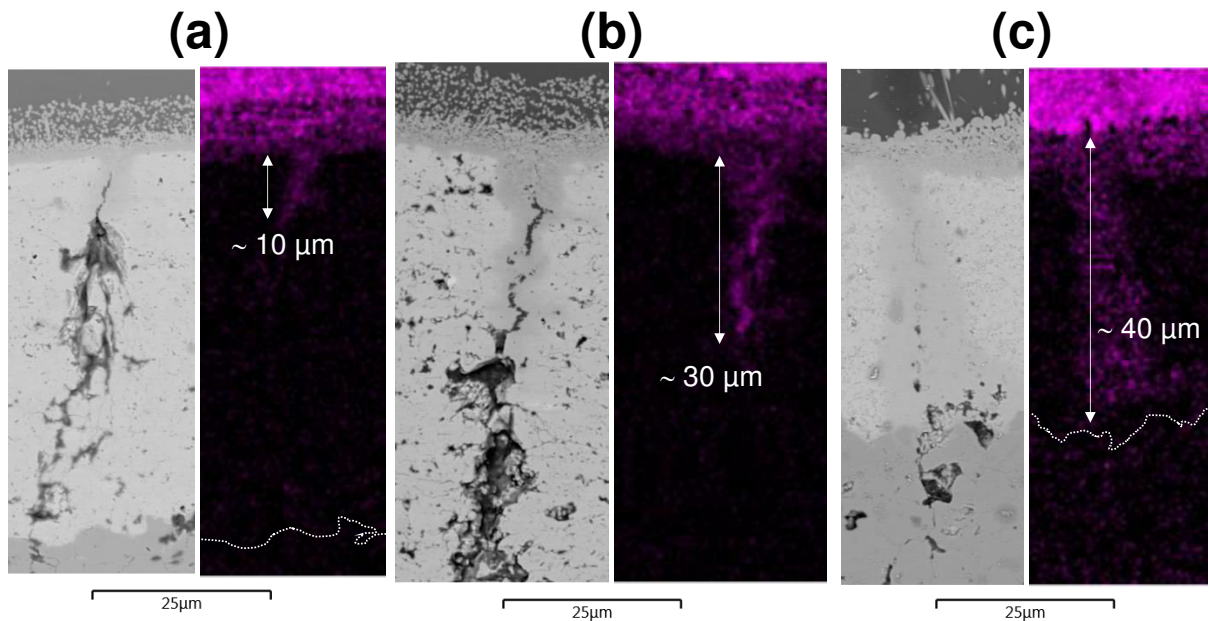


Figure 5. 22 : Différence d'infiltration au travers d'une fissuration pour un revêtement homogène obtenu à partir de la suspension GZ/3_{EtOH} (a), GZ/1_{EtOH} (b) et GZ/0,5_{Eau} (a),

Les clichés EDS (silicium) révèlent le degré de pénétration au sein du revêtement. On observe que plus la taille des particules déposées est faible, plus l'infiltration est sévère (profondeur de pénétration). La porosité générée résulte en des taux comparables aux alentours de 10 % pour tous les dépôts mais peut présenter néanmoins des différences microstructurales. L'utilisation d'une poudre en suspension plus fine, va induire plus de chemins de conduction pour le CAS liquide par les défauts d'empilement générés entre chaque particule étalée. Ceci résulte au final en une plus grande diffusion par capillarité du CAS liquide au sein du revêtement, notamment dans la zone fissurée.

5.2.2.3 Importance de la température du test sur la cinétique de réaction

En dernier lieu, l'effet de la température d'infiltration a été évalué. La température est fixée à 1200 °C, et représente la température du test standard sur les systèmes complets. La microstructure GZ sélectionnée est obtenue avec la condition plasma **(16)** et la suspension GZ/1_{EtOH}. On rappelle que cette microstructure possède une capacité modérée à bloquer la pénétration au sein du dépôt. Ceci permettra de mettre en avant une accentuation du phénomène ou à l'inverse une amélioration du caractère bloquant. Les résultats de l'infiltration sont présentés en Figure 5. 23.

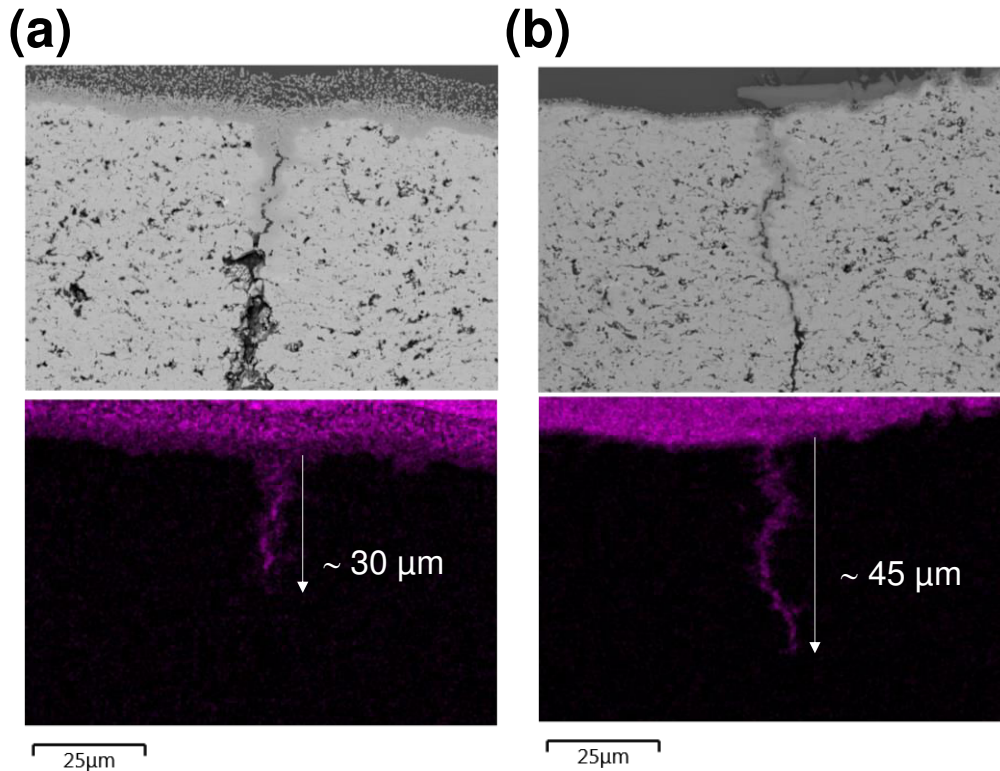


Figure 5. 23 : Différence d'infiltration CAS au sein de revêtements GZ/1_{EtOH} mis en forme par SPS avec la condition (16) après 1 h à 1300 °C (a) et 1 h à 1200 °C (b)

Après la même durée, le dépôt infiltré à 1200 °C présente une pénétration du CAS plus prononcée que celui traité à 1300 °C. La réaction de blocage est probablement cinétiquement plus favorable dans le cas d'un recuit à 1300 °C. Cet aspect cinétique est extrêmement marqué lorsque l'on compare les zones de réaction en surface du revêtement GZ. À 1300 °C la zone de réaction présente une épaisseur de l'ordre de 5 – 10 μm, là où à 1200 °C la zone réactive est limitée à 2 – 4 μm. De plus, la présence de phases globulaires semble accentuée à 1300 °C.

5.2.3 Bilan sur les propriétés des revêtements anti-CMAS

Les revêtements GZ obtenus par SPS présentent tous, après projection, une phase fluorite désordonnée résultant de la solidification rapide des particules. La réactivité des dépôts GZ avec un CAS de synthèse a néanmoins permis de démontrer leur efficacité pour une application anti-CMAS.

Les principales observations sont :

- La formation de phases présentant une forme de globule ou d'aiguille associée à la formation de phases zircons et apatites ;
- La possibilité de **bloquer l'infiltration CAS au sein des fissurations** ;

- L'importance de la microstructure via la taille des particules injectées au sein du plasma sur le caractère anti-CMAS ;
- La **différence de réactivité en fonction de la température** du test.

Ce dernier point est extrêmement important, car il démontre que la cinétique de réaction est probablement aussi importante que la nature du matériau anti-CMAS. En effet, il pourrait être intéressant de déterminer quelle composition anti-CMAS (connue ou à venir) possède la plus grande réactivité pour les températures visées au sein de turboréacteurs futurs. Ceci permettrait en outre d'optimiser le caractère anti-CMAS des revêtements.

5.3 Évaluation des systèmes architecturés

Différents systèmes complets ont été évalués en résistance à l'infiltration CAS à 1200 °C sur substrat AM1 revêtu d'une sous-couche β -(Ni,Pt)Al ou Pt- γ/γ' . Le revêtement YSZ présente une épaisseur de 100 - 120 μm réalisé par SPS. Une microstructure homogène de GZ SPS est réalisée en surface tout en limitant l'épaisseur à 30 – 50 μm . Le choix de limiter en épaisseur la couche de GZ réalisée par SPS est fait afin de minimiser l'impact de la faible ténacité du matériau. Celui-ci peut être néfaste mécaniquement lors du cyclage mais également lors du refroidissement après réaction avec le CAS (formation de phases présentant un volume différent). Les infiltrations réalisées sont résumées dans le Tableau 5. 2.

Tableau 5. 2 : Systèmes architecturés GZ / YSZ SPS testés en infiltration CAS

Référence de l'infiltration	Température d'infiltration	Durée de l'infiltration	Suspension	Condition plasma
CAS1	1200 °C	1 h	GZ/1 _{EiOH}	(1)
CAS2	1200 °C	1 h	GZ/1 _{EiOH}	(16)
CAS3	1200 °C	1 h	GZ/3 _{EiOH}	(16)
CAS4	1250 °C	1 h	GZ/3 _{EiOH}	(16)

5.3.1 Microstructures après infiltration

Les microstructures, observées après une infiltration CAS, sont présentées en Figure 5. 24. Excepté pour l'infiltration CAS sur YSZ colonnaire, tous les dépôts GZ se sont écaillés après infiltration chimique. Les faciès de rupture sont extrêmement semblables et il semble que la délamination intervient au refroidissement de la couche. En effet, aucun CAS « liquide » n'est observé au-dessus de la zone délaminée. La fine couche GZ restante en surface de YSZ n'indique pas non plus la formation de phases bloquantes, signes d'une réaction à haute température avec le CAS liquide.

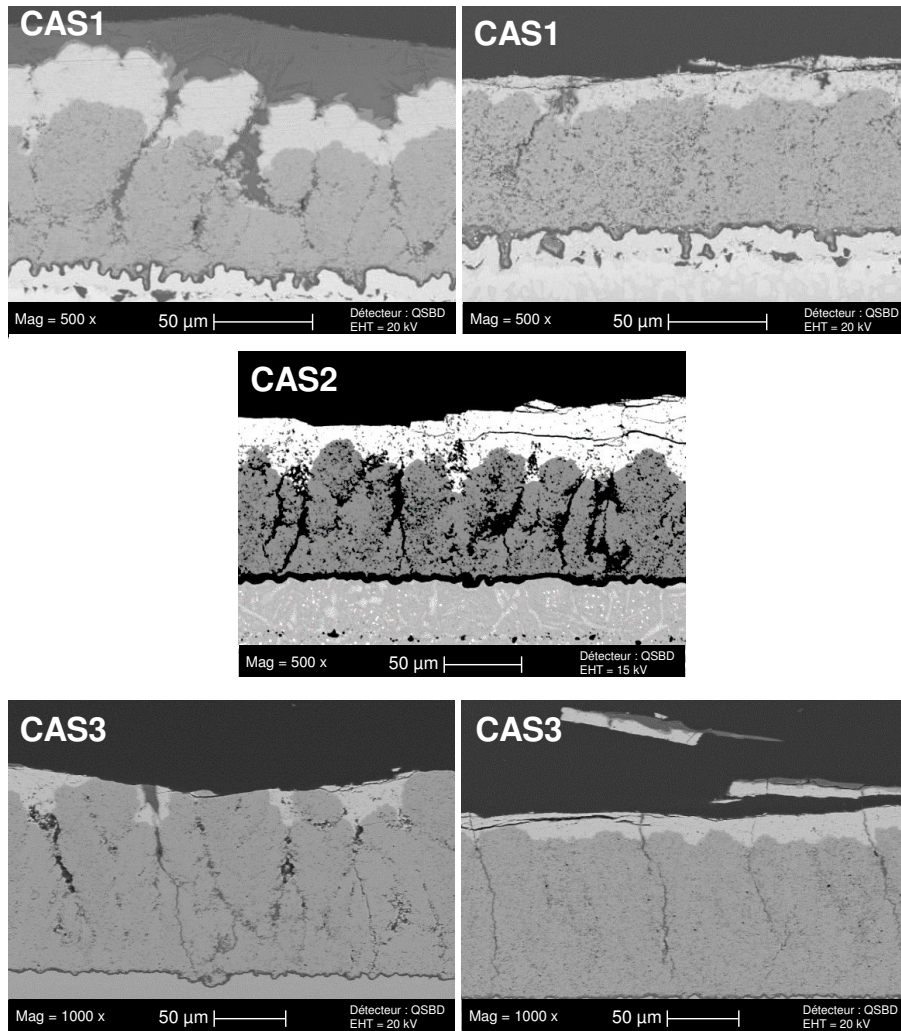


Figure 5. 24 : Observation des architectures bicouches SPS après infiltration CAS

Si aucune zone de réaction n'est observée au-dessus de la zone délaminée, les écailles ou les fissurations ont néanmoins révélé une réactivité lors du test. La Figure 5. 25 laisse apparaître la formation de nouvelles phases (apatite, zircone) qui ont probablement empêché l'infiltration au sein de GZ. On peut cependant observer des zones de fissuration importante au sein de GZ comme de YSZ qui peuvent résulter à la fois de la relaxation de contraintes thermomécaniques et de la rigidification des couches céramiques en température. Ceci est notamment observé pour des dépôts YSZ par EB-PVD lors d'essais d'infiltrations CMAS [78]. Il est probable, après observation micrographique, que ces zones de fissuration aient été des zones d'infiltration privilégiée.

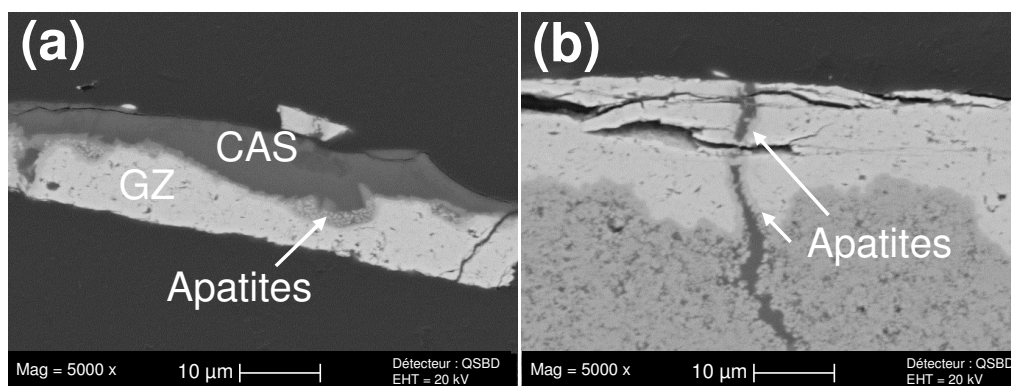


Figure 5. 25 : Réactivité observée entre le CAS et le revêtement GZ SPS en surface (a) ou dans les zones fissurées (b) après infiltration CAS3

L'écaillage de GZ à la fin du test résulte d'une combinaison d'effets entre la rigidification des céramiques, la formation de nouvelles phases et la faible ténacité de GZ. En effet, comme soupçonné par Krämer en 2008, les faibles propriétés mécaniques de GZ risquent de contrebalancer son caractère anti-CMAS [86]. Si l'on se réfère aux coefficients de dilatation thermique ou aux masses volumiques des produits de réaction entre GZ et le CAS, des contraintes thermomécaniques vont s'additionner à celles relevant du système barrière thermique classique. En effet, lorsque l'on regarde les propriétés des phases apatite de type $\text{Ca}_2\text{RE}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, leur coefficient de dilatation thermique est bien plus faible que les phases zircon ou zirconate et sont, de plus, anisotropes (Tableau 5. 3). Les contraintes deviennent trop importantes et le matériau GZ montre alors ses limites.

Tableau 5. 3 : Propriétés relevées dans la littérature pour les phases en présence suite à une réaction entre un polluant de type CMAS et un zirconate

Phase	CTE ($\times 10^6 \text{ K}^{-1}$)	ρ (kg.m^{-3})	Référence
Zircones - Zirconates	9-11,5	6100 - 6900	[37,40,86]
Apatites types $\text{Ca}_2\text{RE}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$	5,1-8,9 (anisotrope)	5150 - 6000	[222,223]
CMAS	9,8	2690	[224]

Il est intéressant de rappeler que seul un dépôt ne montre pas d'écaillage de la couche de GZ. Celui-ci présente une microstructure totalement colonnaire (Figure 5. 24). Des réactions entre le CAS et le GZ sont présentes et mènent notamment à la formation de phases apatite génératrices de contraintes. Dans ce cas, la structure colonnaire permet d'accommoder les contraintes thermomécaniques supplémentaires comme cela serait le cas dans un test de cyclage thermique classique sans infiltration chimique.

5.3.2 Degré d'infiltration

Des analyses EDS ont été menées afin de déterminer la profondeur de pénétration au sein du système architecturé. Les différentes analyses sont présentées en Figure 5. 26.

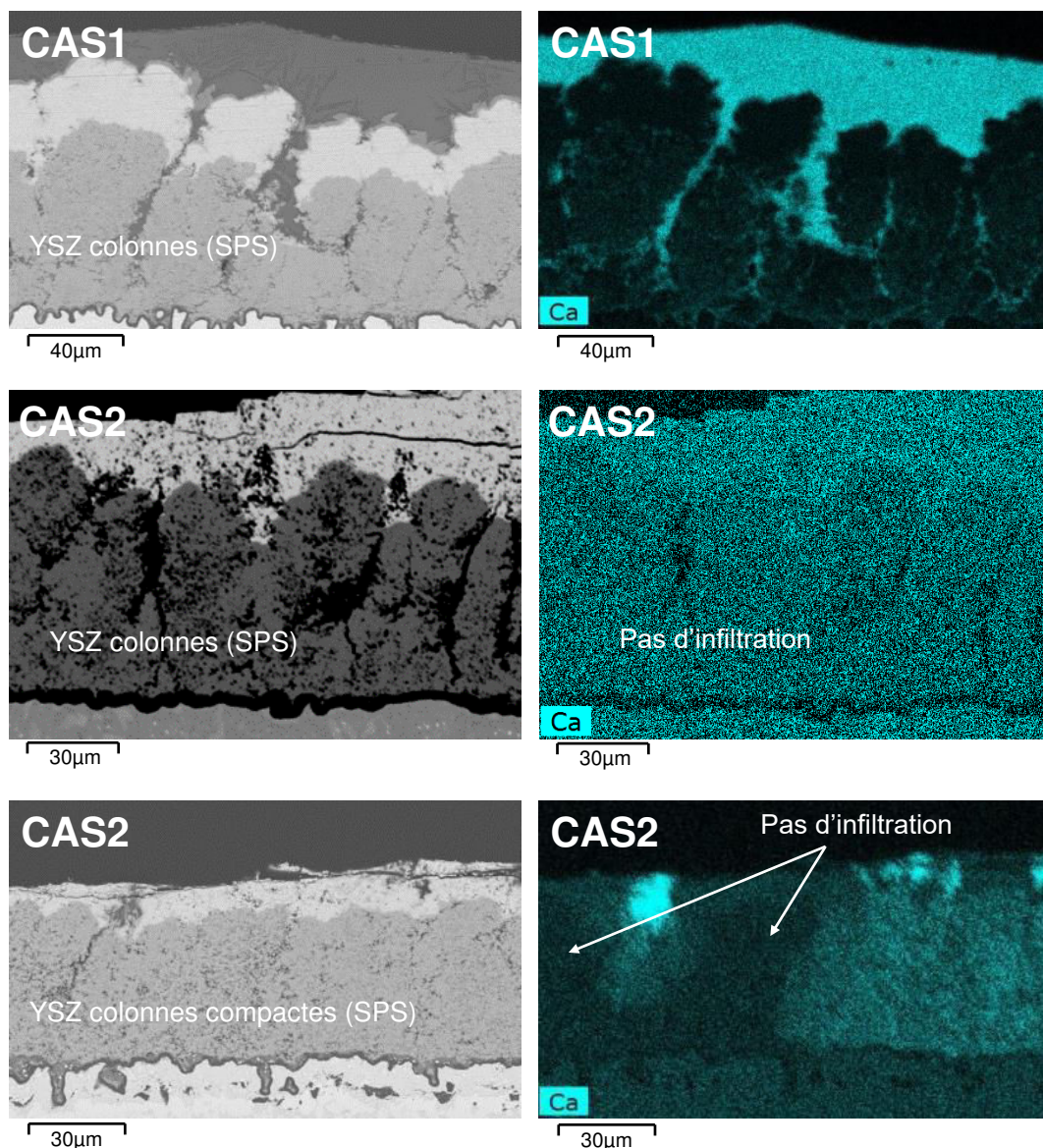


Figure 5. 26 : Réaction entre le CAS et le revêtement GZ observée après l'infiltration CAS. À gauche, observations micrographiques MEB et à droite, clichés EDS du Calcium

La morphologie de la sous-couche YSZ SPS est primordiale quant à la résistance au CMAS. En premier lieu, l'infiltration CAS1 réalisée sur la structure totalement colonnaire laisse apparaître une infiltration totale. Le CAS s'infiltré dans les espaces inter-colonnaires qui n'offrent aucune résistance à la pénétration du liquide. Si la structure ouverte permet de relaxer les contraintes générées au sein du GZ, l'effet anti-CMAS est totalement inexistant.

La réalisation d'une couche homogène au-dessus de YSZ ne semble pas pour autant offrir une protection à toute épreuve vis-à-vis de l'infiltration. De plus, la sous-couche YSZ semble jouer un rôle primordial dans le degré de pénétration. Dans le cas du bicouche YSZ colonnaire / GZ homogène, bien que la couche GZ ne résiste pas au refroidissement et s'écaille en fin de test, aucune infiltration n'est à déplorer au sein de YSZ. En revanche, dans le cas d'un système YSZ colonnaire compact / GZ homogène, une infiltration partielle de YSZ est observée. Ces infiltrations partielles sont généralement localisées dans des zones présentant de larges fissures au sein de GZ, qui deviennent des zones d'infiltration privilégiées.

Encore une fois, la relaxation des contraintes thermomécaniques joue un rôle important. Comme déterminé dans le chapitre précédent, les structures colonnaires SPS présentent une plus grande capacité à relaxer ce type de contraintes que les dépôts colonnaires compacts. Ici, l'architecture comprenant la structure YSZ colonnaire va friter et subir des contraintes thermomécaniques tout comme son homologue comprenant une structure colonnaire compacte en YSZ. La différence majeure réside dans l'importance et la « largeur » des fissurations résultant de ces phénomènes. Dans le cas de YSZ colonnaire, la plus grande capacité d'accommodation limite la taille des fissures qui vont se propager au sein de GZ. Dans ce cas, le mécanisme de blocage au sein des fissures, observé dans la partie précédente, est efficace et protège la couche YSZ sous-jacente.

Il est important de noter que l'épaisseur du dépôt GZ joue également un rôle dans le caractère protecteur. On rappelle que la suspension $GZ/3_{EtOH}$ offre la possibilité de réaliser un dépôt GZ homogène de faible épaisseur au-dessus de colonnes YSZ. La Figure 5. 27, montre dans ce cas une infiltration au sein d'un système GZ homogène ($GZ/3_{EtOH}$) / YSZ colonnaire. Il apparaît ici que la trop faible épaisseur de GZ est problématique en termes de tenue à l'infiltration. En effet, il est probable que celle-ci facilite la fissuration verticale au sein de GZ résultant en des fissures éventuellement plus larges ou qui ne seront pas bloquées assez rapidement. Dans ce cas, le CAS infiltre et peut se reprendre facilement dans les espaces inter-colonnaires du revêtement YSZ SPS. Il serait intéressant à l'avenir d'évaluer un revêtement plus épais déposé avec cette suspension.

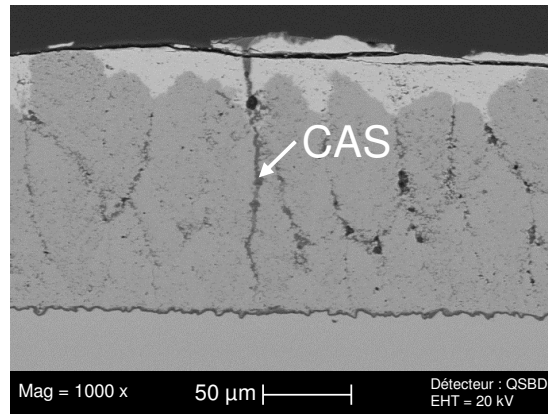


Figure 5. 27 : Infiltration du CAS au sein de YSZ après infiltration CAS3

5.3.3 Importance de la température d'infiltration

On rappelle que la température d'infiltration joue un rôle sur la cinétique de réaction entre le GZ et le CAS. Un essai d'infiltration a été réalisé à 1250 °C sur un échantillon bicouche comprenant un dépôt SPS colonnaire YSZ et un dépôt SPS de GZ/3_{EIOH} employant la condition plasma (16). À la fin du test, la goutte de CAS s'est solidifiée en surface et est toujours présente. La couche de GZ n'est pas écaillée contrairement au même dépôt infiltré à 1200 °C (Figure 5. 28).

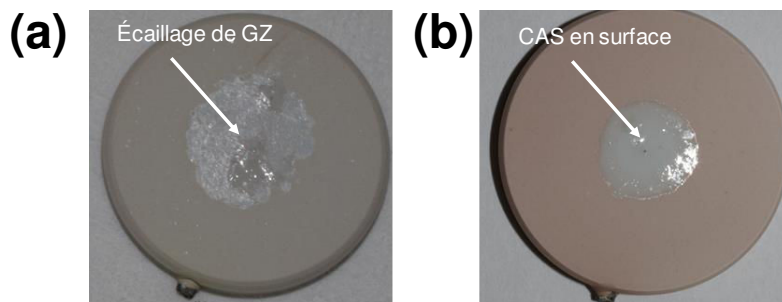


Figure 5. 28 : Observation en surface d'un dépôt GZ après une infiltration CAS. Condition d'infiltration CAS3 à 1200 °C (a) et CAS4 à 1250 °C (b)

Malgré la présence du CAS en surface de l'échantillon après l'essai, la couche YSZ colonnaire se trouve être infiltrée (Figure 5. 29). Comme précédemment, les fissures les plus larges, apparues au sein du revêtement GZ pendant le test, ont permis au CAS liquide de s'infiltrer en profondeur dans le revêtement. En revanche, la plus grande réactivité de la couche à 1250 °C a probablement limité l'infiltration du CAS au sein des plus petites fissures. Ainsi, moins de contraintes sont générées lors du refroidissement ce qui permet de conserver l'intégrité de la couche de GZ.

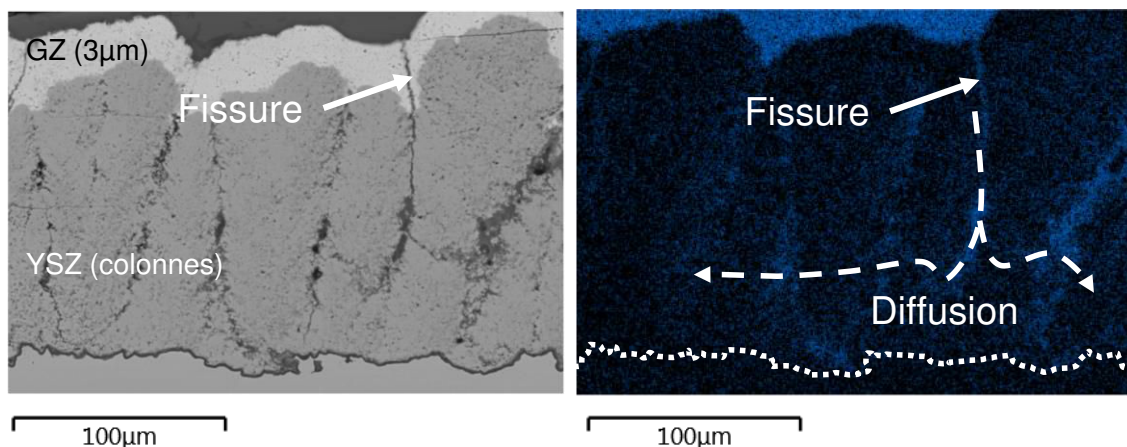


Figure 5. 29 : Réaction entre le CAS et le revêtement GZ observée après l'infiltration CAS4. À gauche, observations micrographiques MEB et à droite, clichés EDS du Calcium

5.3.4 Bilan sur les systèmes barrières thermiques anti-CMAS

L'ajout, dans le système, d'un élément métallique induit des contraintes thermomécaniques qu'il est difficile de supporter pour le matériau anti-CMAS sélectionné. Des écaillages sont le plus souvent à déplorer dès lors que l'échantillon est infiltré par un contaminant de type CMAS. On observe néanmoins une plus grande résistance à la fois mécanique et chimique lorsque la sous-couche YSZ SPS sous-jacente présente une microstructure colonnaire bien définie. La température d'infiltration joue également un rôle prépondérant sur la tenue du système permettant ou non de conserver l'intégrité du dépôt GZ.

Un mécanisme, permettant d'expliquer les résultats obtenus pour une barrière thermique anti-CMAS comprenant un système bicouche YSZ colonnaire / GZ homogène réalisé par SPS, est donné en Figure 5. 30. Il comprend les étapes suivantes :

- (1) Le CAS est déposé solide en surface de l'échantillon et se liquéfie lorsque la température dépasse son point de fusion ;
- (2) En parallèle, la couche de GZ subit des contraintes lors de la montée en température menant à sa fissuration. Cette fissuration peut trouver son origine dans la relaxation de contraintes de trempe générées pendant le dépôt, dans la différence d'accommodation et de relaxation des contraintes entre la couche YSZ SPS et la couche GZ, ainsi que dans le frittage des céramiques [78] ;
- (3) Les fissures présentant une ouverture importante (3 – 5 µm) sont complètement infiltrées par le CAS qui pénètre la couche YSZ sous-jacente. Les réactions bloquantes ont lieu et sont observées, mais ne sont pas suffisamment efficaces pour obstruer les fissures générées *in situ* ;

- (4) Réaction entre le CAS et le revêtement GZ pour former des nouvelles phases (apatite et zirconne par exemple) ;
- (5) À 1200 °C, la cinétique de réaction ne permet pas de limiter l'infiltration des plus petites fissures. La croissance de nouvelles phases apatite et zirconne continue néanmoins. Ces dernières, présentant un volume différent, vont générer des contraintes supplémentaires qui vont s'ajouter aux contraintes thermomécaniques subies par le système lors du refroidissement [86] ;
- (6) L'accumulation de ces contraintes, additionnée à la faible ténacité intrinsèque de GZ, va mener à la propagation de fissures parallèles à l'interface avec YSZ. Le dépôt GZ s'écaille alors après une infiltration à 1200 °C ;
- (7) Dans le cas d'une infiltration à 1250 °C, la cinétique de réaction permet de diminuer le degré d'infiltration du CAS au sein du revêtement GZ et limite ainsi la formation de zones réactives au cœur du revêtement. Les contraintes, générées par la formation de nouvelles phases n'induisent plus d'écaillage de la couche.

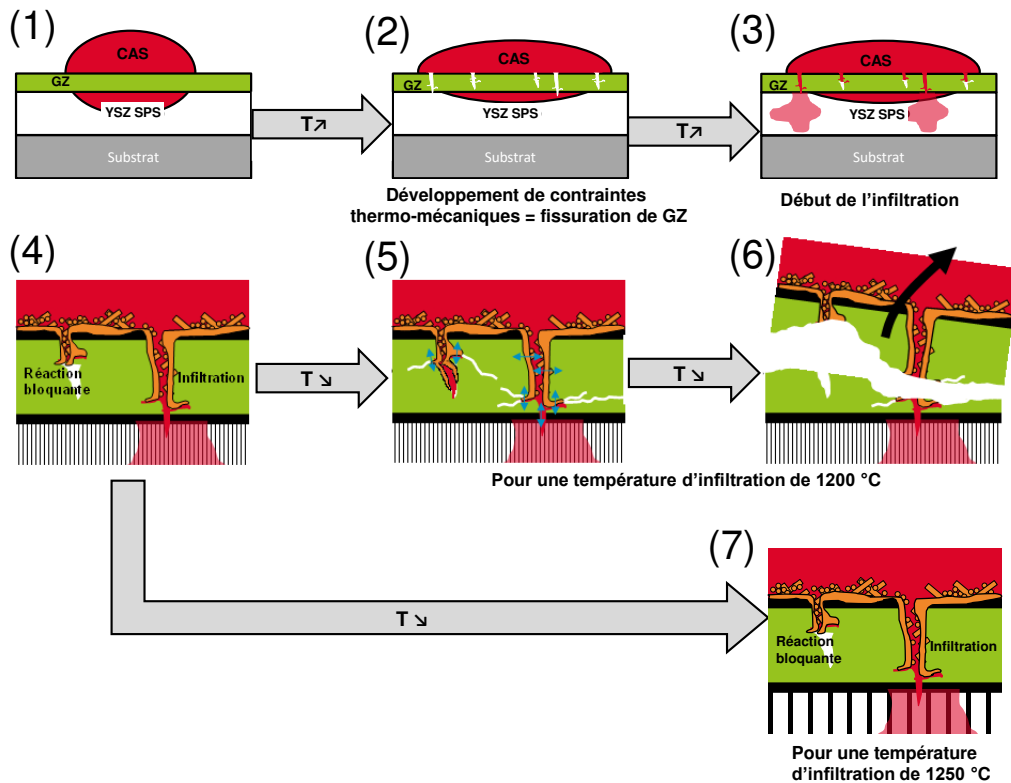


Figure 5. 30 : Mécanisme d'infiltration CAS d'un revêtement bicouche GZ/YSZ réalisé par SPS

Conclusion

La réalisation d'un revêtement SPS, présentant une microstructure homogène, peut être obtenue à la surface de dépôts YSZ colonnaires ou colonnaires compacts réalisés par SPS. La versatilité du procédé SPS en termes de taille de particules injectées au sein du jet autorise une grande variété d'architectures accessibles : colonnaire/colonnaire, colonnaire/colonnaire compact, ou colonnaire/homogène. En effet, en augmentant la taille des particules, on s'affranchit des problèmes de déviation au sein du plasma qui sont à l'origine des microstructures colonnaires obtenues. Ainsi, toujours en employant le procédé SPS, on peut se rapprocher des revêtements obtenus par APS et ainsi **réaliser des gradients de microstructures colonnaire/homogène** et ce quelle que soit la rugosité de la sous-couche en YSZ. Cette architecture présente un intérêt pour une application anti-CMAS.

Le matériau GZ mis en forme par SPS réagit avec le contaminant testé, et permet la formation d'une phase bloquante apatite ($\text{Ca}_2\text{Gd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$) identifiée par DRX. Celle-ci permet de prévenir de l'infiltration en profondeur dans le matériau. **La cinétique d'infiltration a été identifiée comme prépondérante sur l'action anti-CMAS.** En premier lieu, la taille des particules injectées au sein du jet plasma va générer une tortuosité de la porosité différente. Il apparaît que l'utilisation de plus grosses particules en suspension permet de limiter l'infiltration du matériau en diminuant les chemins de conduction pour le CAS liquide. En second lieu, la température d'infiltration a été évaluée. À plus haute température, le contaminant réagit de façon plus importante avec $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ induisant la formation de phases bloquantes en plus grande quantité et permettant une protection anti-CMAS plus efficace.

L'adjonction d'un substrat métallique au système change néanmoins les propriétés anti-CMAS de notre revêtement GZ obtenu par SPS. Les différences de coefficient de dilatation thermique et de comportement en température des différents éléments du système induisent en premier lieu une fissuration du revêtement $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Ces fissures peuvent être relativement larges (3 – 5 μm), et permettent une infiltration chimique du CAS en profondeur, qui peut dans de nombreux cas atteindre la couche inférieure YSZ. Les réactions entre le CAS et la couche GZ ont lieu et génèrent de nouvelles phases présentant des volumes différents. Tout ceci propage des contraintes supplémentaires lors du refroidissement qui conduisent à un écaillage de $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ après une infiltration à 1200 °C. Cet écaillage peut néanmoins être évité en réalisant l'infiltration à 1250 °C. Il est supposé que la plus grande réactivité permet de limiter l'infiltration en profondeur du CAS dans le revêtement GZ. Les contraintes liées au changement de volume deviennent moins néfastes. La couche sous-jacente en YSZ est néanmoins infiltrée par le biais des plus larges fissures apparues dans le revêtement GZ durant le test.

Dans tous les cas, ces résultats nous permettent de nous interroger sur la pertinence du test d'infiltration réalisé. En effet, le régime d'infiltration isotherme imposé au sein du système rend le test plus sévère, avec un contaminant présentant une phase liquide dans toute l'épaisseur de la barrière. En condition opérationnelle, le système présente un gradient de température dans l'épaisseur de la barrière thermique. La température chute au sein de l'épaisseur et induit une solidification du CAS qui ne peut plus dégrader le système. La réalisation de tests d'infiltration CMAS sur banc de combustion permettant de générer ce genre de gradient, apparaît comme indispensable pour comprendre et évaluer le caractère anti-CMAS de nos revêtements.

Cette étude a également soulevée l'importance de la cinétique de réaction au travers de la température d'infiltration. Si un gradient est présent au sein de l'épaisseur des pièces de la turbine haute pression, une grande différence de température de surface (900 °C – 1300 °C) est également observée en condition opérationnelle. Il apparaît indispensable d'évaluer différentes températures d'infiltration sur banc de combustion pour s'assurer de l'effet anti-CMAS sur une pièce.

En dernier lieu, il est important de noter qu'une seule composition de contaminant a été testée. Il serait intéressant d'évaluer d'autres compositions identifiées par la littérature permettant de faire varier, par exemple l'indice de basicité du CMAS. L'utilisation de CMAS incluant des oxydes supplémentaires de fer, de titane ou de nickel, également observés sur pièces, serait également d'intérêt.

Conclusion générale

Le travail présenté dans ce manuscrit s'inscrit dans le cadre de l'amélioration des performances de la céramique réfractaire utilisée dans les barrières thermiques pour une application de propulsion aéronautique au sein des turboréacteurs. La capacité qu'offre la projection plasma de suspensions (SPS) d'améliorer l'ensemble des propriétés a motivé ce travail de thèse. L'objectif premier était d'améliorer les propriétés principales de la couche céramique, à savoir sa conductivité thermique et sa durée de vie opérationnelle. En second lieu, la possibilité offerte par le procédé en termes de fonctionnalisation a été évaluée. Dans ce cas, c'est la résistance à l'érosion chimique par des polluants fondus de type CMAS (CaO , MgO , Al_2O_3 et SiO_2) qui a été évaluée.

L'étude s'est portée sur la possibilité offerte par le procédé d'améliorer les performances des barrières thermiques, tout en conservant la zircone yttrée (YSZ). La revue bibliographique a montré qu'aucune composition à l'étude, permettant notamment la réduction de la conductivité thermique, ne permettait d'atteindre une résistance suffisante en termes de durée de vie opérationnelle. En revanche, la littérature fait état de nombreux avantages pour la mise en forme de YSZ par le procédé de projection plasma d'intrants liquides (solutions ou suspensions). La porosité générée par les techniques de projection thermique permet en particulier de diminuer la conductivité thermique. La variété, très large, de microstructures accessibles par ce procédé de projection plasma d'intrants liquides permet, de plus, de générer des revêtements plus résistants en termes de durée de vie comparés à leurs homologues obtenus par projection plasma conventionnelle de poudre. La formation de microstructures à caractère colonnaire par le biais du procédé semble toute indiquée pour une application barrière thermique. La littérature fait également état de développements de systèmes duplex YSZ et $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (GZ), ce dernier devant apporter une fonction anti-CMAS. La résistance aux agressions CMAS de tels systèmes reste cependant à démontrer.

L'étude a permis, au travers d'un contrôle rigoureux des microstructures obtenues, de déterminer un critère de formation permettant, par projection plasma de suspensions, la réalisation de dépôts à caractère colonnaire. La formation des colonnes trouve son origine dans la déviation des petites particules au sein du jet plasma. Celles-ci, acquérant une composante de vitesse parallèle au substrat, peuvent alors permettre à la couche SPS de se développer de façons normale et latérale aux abords d'aspérités présentes à la surface du substrat. Le critère décrit dans l'étude consiste à calculer un nombre de Stokes (St^*) et un coefficient d'échange thermique approché (h^*) permettant de « prédire » ces composantes

de vitesse. Les mélanges plasma peuvent alors être comparés au sein d'un diagramme de zones $h^* = f(St^*)$. L'étude conclut qu'un **ratio adapté entre les deux vitesses est nécessaire à la formation de colonnes bien définies formant une zone colonnaire au sein du diagramme**. En effet, dans le cas contraire, la couche aura une tendance à un recouvrement prématuré des colonnes ou à un développement préférentiel dans l'épaisseur du dépôt.

L'étude microstructurale a permis de déterminer une méthodologie simple pour calculer les vitesses de croissance latérale et normale des colonnes par le biais d'analyses d'images MEB en surface des colonnes. L'observation de l'organisation des colonnes a permis de mettre en évidence les paramètres-clés liés au contrôle de la microstructure. Les paramètres influençant de façon notable la structure colonnaire sont les suivants :

- **Le mélange plasma** : celui-ci va générer des vitesses et des échanges thermiques uniques qui créeront un ratio entre vitesse de croissance latérale et normale, permettant ou non la création d'espaces inter-colonnaires ;
- **La vitesse de croissance de la couche** : celle-ci aura un impact sur la rapidité d'apparition des perturbations de croissance que généreront les colonnes entre elles. Favoriser des vitesses de croissance faibles permet à la fois de s'assurer de la présence d'espaces inter-colonnaires pour un mélange plasmagène adapté, mais aussi d'un degré d'organisation des colonnes optimal. Trois voies pour modifier cette vitesse de croissance ont été évaluées (le débit d'injection, le taux de charge de la suspension et la vitesse d'éclairement) et mènent aux mêmes conclusions. Il est important de noter que l'utilisation d'une vitesse de croissance trop élevée peut induire la formation d'inter-passes composées de résidus de projection (particules peu/mal fondues incorporées entre chaque passage de torche) ;
- **La rugosité du substrat** : celle-ci permet de moduler la taille des colonnes obtenues au sein du revêtement final. Privilégier une rugosité relativement faible permet d'accroître le degré d'organisation des colonnes, en ne favorisant pas de façon précoce des perturbations entre des colonnes qui seraient plus massives. L'emploi d'une rugosité faible réduit néanmoins la variété des mélanges plasmagènes permettant la réalisation de dépôts colonnaires présentant des espaces inter-colonnaires.

Ce travail relatif à la maîtrise du procédé SPS au travers des microstructures permet de définir un protocole d'optimisation de la microstructure décrit par l'illustration C. 1. La sélection d'un mélange plasmagène d'intérêt est obtenue au travers du diagramme de zone ZC-ZNC (zone colonnaire – zone non colonnaire). Ensuite, en fonction des besoins, la taille des colonnes, leur organisation et leur compaction peuvent être modulées à la demande. Des microstructures colonnaires et colonnaires compactes en YSZ présentant des morphologies optimisées (schématisées en Illustration C. 2) ont été obtenues puis évaluées comme barrières thermiques.

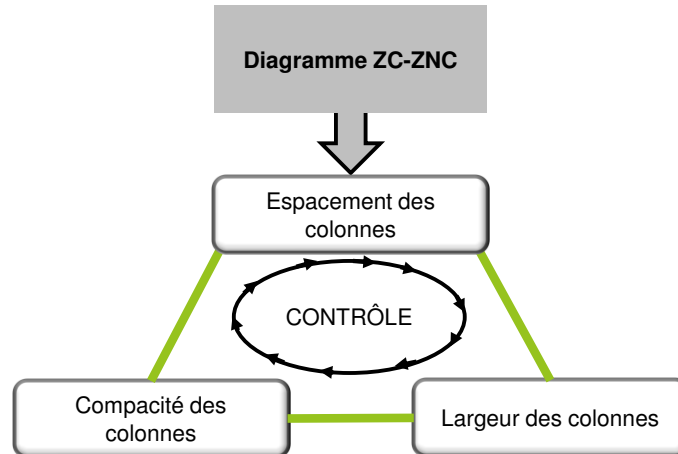


Illustration C. 1 : Protocole de modulation des dépôts colonnaires obtenus par SPS

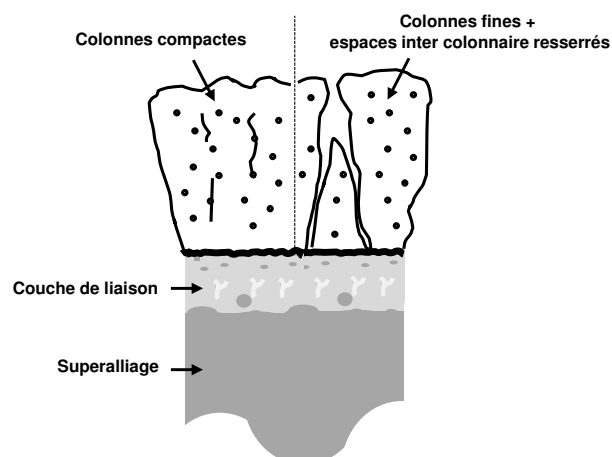


Illustration C. 2 : Barrière thermique optimisée comprenant une couche YSZ colonnaire ou colonnaire compacte par SPS

En premier lieu, il a été montré que **la conductivité thermique des dépôts colonnaires YSZ par SPS peut être modulée par l'espace inter-colonnaire**. La gamme de conductivité thermique à température ambiante est comprise entre 0,7 et 1,25 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. L'espacement entre les colonnes traduit notamment une différence importante en termes de diffusivité thermique obtenue. Le contrôle de la morphologie permet même aux deux dépôts

SPS optimisés (colonnaire et colonnaire compact) de présenter des conductivités thermiques inférieures à $0,8 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Une amélioration notable est alors observée par rapport à l'EB-PVD (mesurée dans cette étude à $1,5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$). Les performances des dépôts SPS, en termes d'isolation thermique, semblent même compétitives par rapport aux dépôts YSZ par APS, dont la conductivité thermique a été mesurée à $0,9 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Dans tous les cas, ces résultats peuvent s'expliquer par la réduction en taille de la porosité et sa dispersion homogène au sein des revêtements SPS. Peu d'évolution de la conductivité thermique sont observées en température pour les dépôts SPS, qui présentent des **valeurs comprises entre $0,6$ et $0,9 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à 1100 °C .**

La configuration expérimentale, utilisée pour les mesures de diffusivité thermique, n'a pas permis la détermination des propriétés axiales de la couche par la réalisation d'un flash focalisé et l'utilisation d'un modèle numérique 3D adapté. En revanche, la capacité de la barrière thermique à diffuser rapidement la chaleur issue des points chauds qui peuvent apparaître localement sur une pièce a été mise en évidence. Les résultats numériques ouvrent de plus des perspectives encourageantes quant à la détermination de la diffusivité axiale du dépôt céramique mis en œuvre dans un système bicouche comprenant un substrat métallique. En particulier, la réalisation d'un essai flash focalisé avec enregistrement du film thermographique en face avant (du même côté que le flash) devrait permettre d'augmenter l'intensité des harmoniques élevés pour lesquelles la sensibilité à la diffusivité thermique axiale du dépôt est plus importante.

Ensuite, la durée de vie opérationnelle de dépôts colonnaires, évaluée par essais de cyclage thermique, démontre également l'opportunité qu'offre le procédé SPS pour l'amélioration des systèmes barrières thermiques. Dans ce cas, la durée de vie a été évaluée sur des sous-couches de liaison optimisées pour un dépôt YSZ par EB-PVD ($\beta\text{-(Ni,Pt)Al}$ et $\text{Pt} - \gamma\text{-Ni}/\gamma'\text{-Ni}_3\text{Al}$). **Dans tous les cas, le critère minimal fixé à 500 cycles avant rupture est atteint pour les dépôts YSZ par SPS.** Les dépôts colonnaires, par leur microstructure, présentent des durées de vie supérieures aux dépôts SPS colonnaires compacts. **Pour les dépôts SPS les plus résistants, la durée de vie peut excéder 2000 cycles avant rupture, ce qui les place au même niveau, voire à un niveau supérieur, que les meilleurs dépôts YSZ par EB-PVD.** En comparaison, le dépôt YSZ réalisé par EB-PVD a résisté 1000 cycles avant de s'écailler. Le mécanisme lié à la rupture brutale des dépôts SPS en cyclage n'est pas totalement compris, et nécessitera une étude approfondie de l'évolution du système au cours du test. Il est probable que la préparation, voire la nature de la sous-couche, soit limitante et nécessite un développement conjoint afin d'accroître la durée de vie à l'avenir.

Des essais sur pièces non opérationnelles (aubes et distributeurs) ont également montré la nécessité d'évaluer d'autres paramètres de projection pour s'assurer que les propriétés déterminées précédemment seront transposables sur pièces. La distance ou l'angle de projection peuvent notamment induire des variations de profils d'épaisseur ou de morphologie qui restent à évaluer. En revanche, **les événements d'aération ne sont pas obstrués après projection SPS**, et confirme l'applicabilité du procédé à la réalisation de barrières thermiques.

Enfin, la versatilité offerte par le procédé de projection plasma d'intrants liquides en termes de compositions ou de tailles de particules dans le cas des suspensions, permet d'entrevoir la capacité de réaliser des dépôts multifonctionnels. La réalisation de systèmes architecturés dans le but d'apporter une fonctionnalité anti-CMAS a été évaluée. Des gradients de microstructures et de compositions ont été réalisés, permettant d'obtenir une couche YSZ colonnaire et un dépôt GZ homogène en surface (Illustration C. 3).

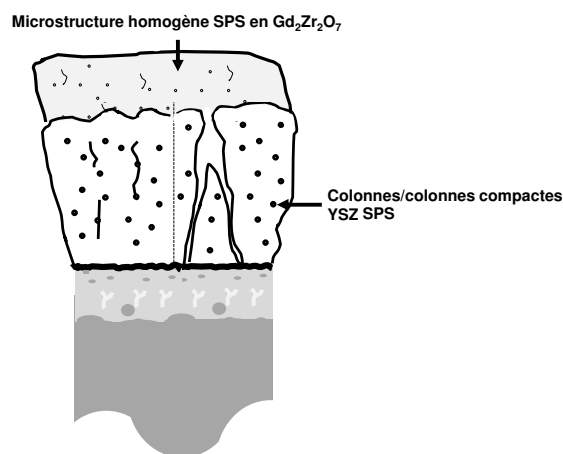


Illustration C. 3 : Exemple d'architectures multifonctionnelles réalisables par SPS

Si les performances du matériau anti-CMAS seul, mis en forme par SPS, ne fait aucun doute, son intégration dans un système complet est plus complexe. En effet, l'ajout d'éléments métalliques (superalliage et couche de liaison) induit des contraintes thermomécaniques au sein de la barrière thermique fonctionnalisée. Celles-ci génèrent des fissures au sein du revêtement GZ obtenu par SPS qui permettent une infiltration importante du CAS au sein du système. Lors du refroidissement, les contraintes thermomécaniques s'ajoutent à celles induites par les variations de volumes générées lors de la formation des nouvelles phases (apatite, zircone). Tout ceci induit la fissuration, voire l'écaillage, de GZ lors de cette phase de refroidissement.

Il a également été montré que la cinétique d'infiltration était prépondérante sur la résistance du système vis-à-vis des infiltrations chimiques. La morphologie de la porosité,

générée par l'utilisation de plus grosses particules injectées au sein du jet plasma, est notamment apte à limiter l'infiltration diffuse du CAS au sein du revêtement. Ensuite, la réalisation du test à plus haute température a montré une accélération de la réaction entre le CAS et le GZ, avec des zones réactives plus développées. La réalisation d'une infiltration sur un système complet à 1250 °C plutôt qu'à 1200 °C a notamment permis d'éviter l'écaillage en surface de la couche de GZ. Lorsque le test est réalisé à plus haute température, l'infiltration est moins sévère au cœur du revêtement GZ ainsi, les contraintes supplémentaires induites par la formation de nouvelles phases sont alors moins néfastes. Tout ceci ne permet cependant pas un blocage de l'infiltration CAS au travers des plus larges fissures générées au sein de GZ, ce qui induit une contamination de la couche YSZ sous-jacente.

Les résultats de cette thèse ouvrent la voie à de nombreuses perspectives de travail qu'il serait intéressant d'explorer. En premier lieu, des essais sur banc de combustion, permettant la réalisation d'un gradient thermique au sein de l'épaisseur du système devraient être réalisés. Ceci permettrait de confirmer les résultats de durée de vie obtenus pour les couches YSZ colonnaires réalisées par SPS. De plus, ce test, plus proche des conditions opérationnelles, permettrait d'en apprendre un peu plus sur les mécanismes à l'œuvre lors du cyclage de la barrière thermique.

Il serait également intéressant d'évaluer nos systèmes bicouche YSZ/GZ par des essais sur banc de combustion avec injection de CMAS dans la flamme. Ceci permettrait de réaliser une infiltration au sein d'un système présentant un gradient de température dans son épaisseur proche des conditions réelles de fonctionnement. Il est probable que les infiltrations soient moins sévères dans ce cas et se révèlent riches en informations. En parallèle de ces essais, différentes compositions CMAS devront être testées. On rappelle que ces dernières peuvent être extrêmement variées, et peuvent éventuellement être plus agressives [197].

Enfin, la résistance des dépôts SPS vis-à-vis de l'érosion devra être évaluée. La rugosité des dépôts YSZ colonnaires obtenus par SPS, plus forte que leurs homologues EB-PVD, pourrait notamment être limitante vis-à-vis de l'érosion. La faible ténacité du matériau GZ, employé quant à lui dans la réalisation des bicouches anti-CMAS, risque également d'être néfaste pour la résistance à érosion. On sait néanmoins que le procédé SPS est apte à réaliser des dépôts denses et fissurés, similaires à des dépôts APS présentant une certaine résistance à l'érosion [34]. Les dépôts SPS fissurés, permettant également la relaxation des contraintes thermomécaniques [210], pourraient être une solution alternative. Il serait intéressant de développer de tels dépôts ainsi que de les intégrer à un système multicouches multifonctionnel réalisé par SPS.

Les résultats de cette thèse montrent la potentialité offerte par le procédé de projection plasma de suspensions pour améliorer les performances des turboréacteurs. Le nombre important de publications chaque année sur le sujet, comme le développement de moyens commerciaux de projection plasma de suspensions (Illustration C. 4), montrent la volonté des différents acteurs de la recherche ou des équipementiers à vouloir gagner la confiance des industriels de l'aéronautique. On notera plus particulièrement le développement de nouvelles gammes de torches à plasma dont le but, plus ou moins avoué, est d'offrir la capacité industrielle à projeter des suspensions. On retiendra en particulier la torche Sinplex (Oerlikon-Metco) ou la torche Axial III (Mettech). En parallèle, des efforts pour commercialiser des dispositifs de stockage et d'injection de suspensions ont été fait avec des produits disponibles ou à l'étude. Tout ceci, combiné aux efforts des fournisseurs de poudres pour fournir des suspensions prêtes à l'emploi (Treibacher Industry AG, Oerlikon-Metco, HC Starck), permet d'assurer une reproductibilité plus grande des résultats.

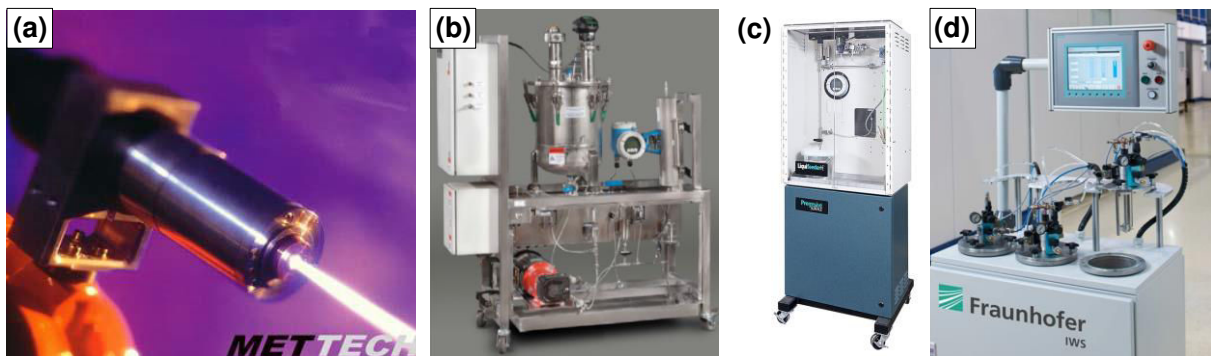
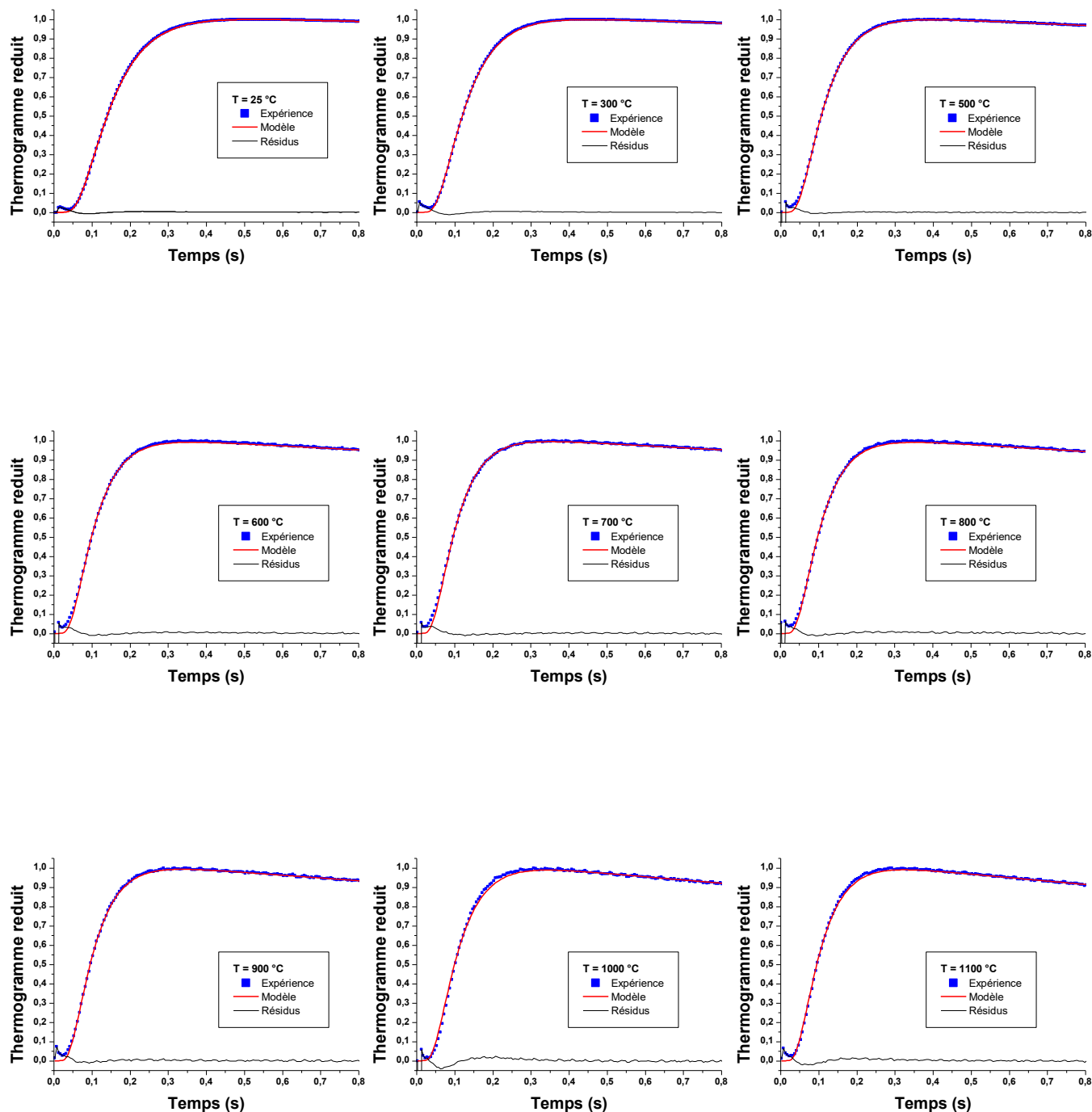


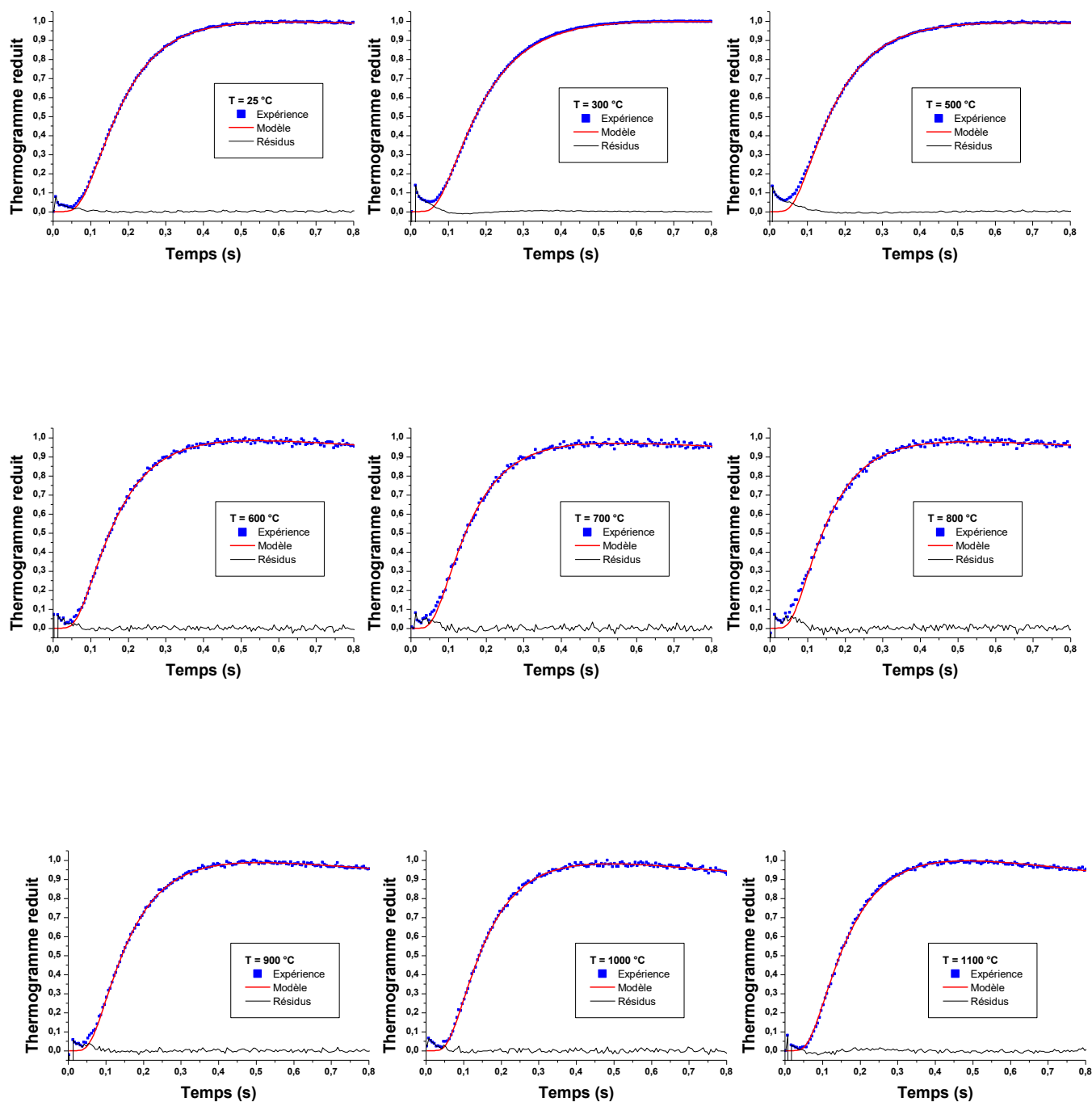
Illustration C. 4 : Exemple de moyens industriels conçus pour un emploi SPS. Torchés Axial III™ de Mettech (a) et dispositifs d'injection de suspensions développés par Mettech (b), Progressive Surface (c) et Fraunhofer Institute (d). Illustrations issues de [225] et des documents techniques de Mettech et Progressive Surface

Annexe : Thermogrammes

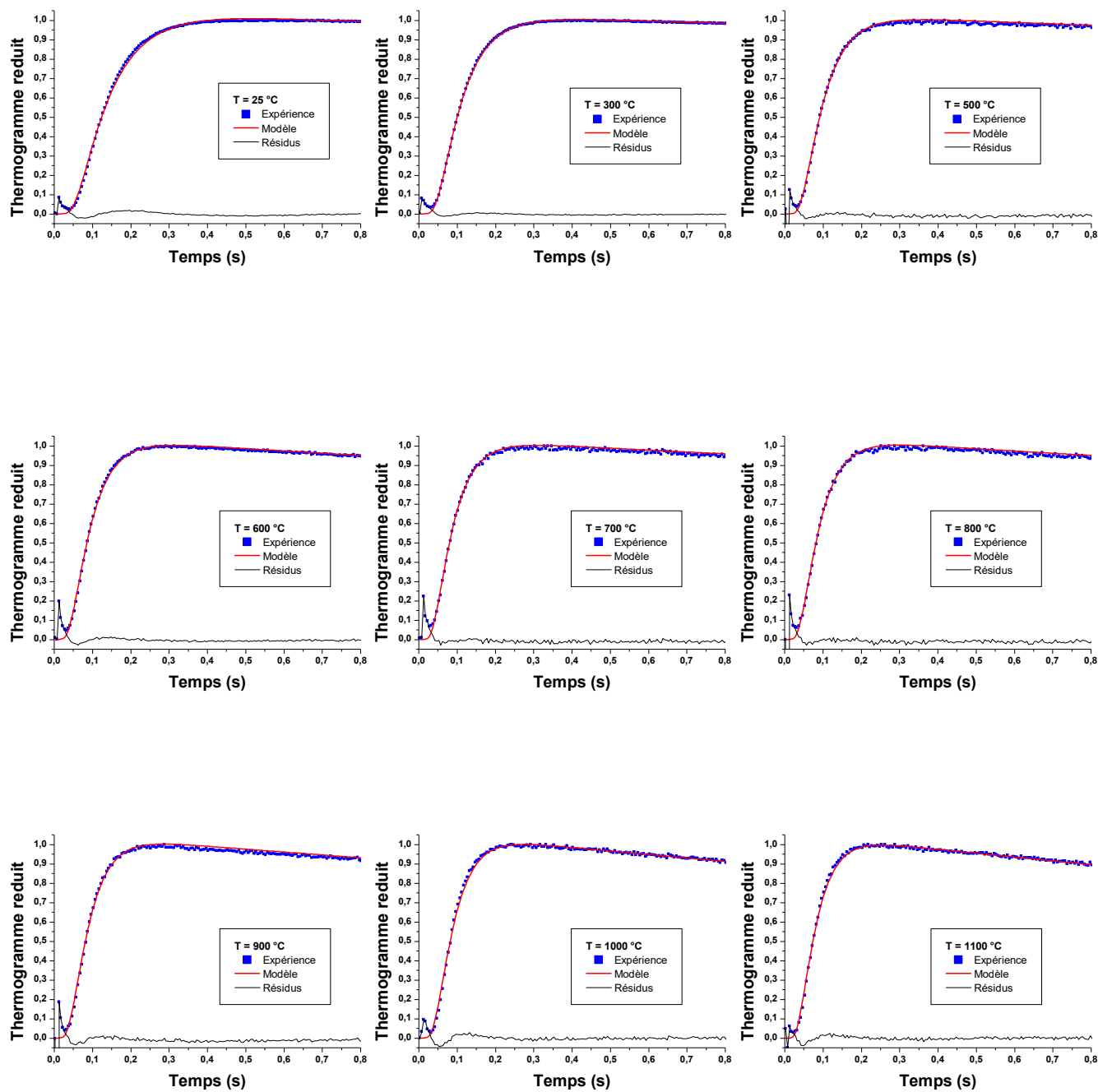
- Thermogrammes expérimentaux et reconstructions numériques de l'échantillon 1325-v



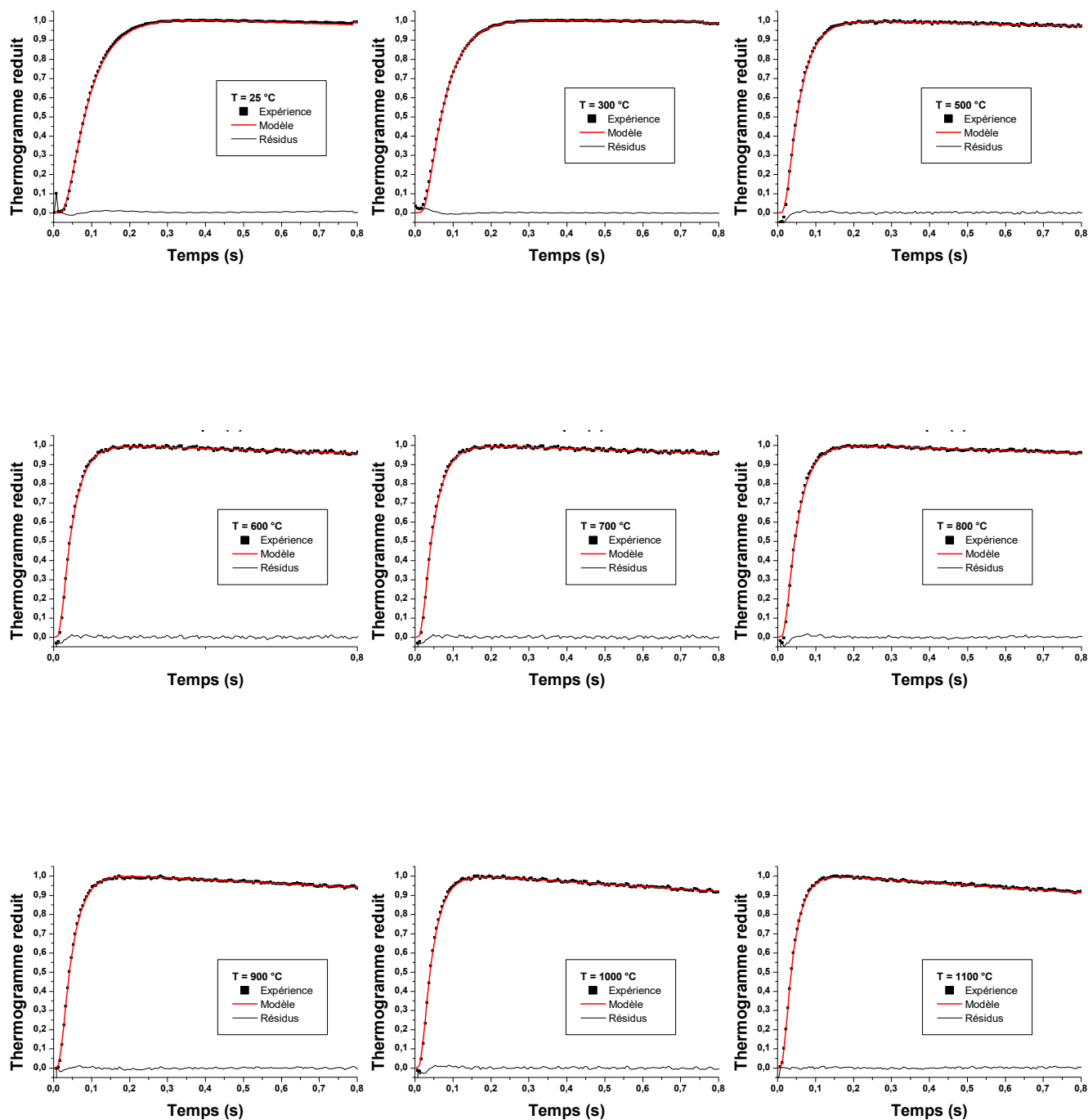
- Thermogrammes expérimentaux et reconstructions numériques de l'échantillon 1244



- Thermogrammes expérimentaux et reconstructions numériques de l'échantillon EB-PVD



- Thermogrammes expérimentaux et reconstructions numériques du **substrat**



Listes des publications et communications

Articles dans des revues internationales avec comité de lecture :

- B. Bernard, L. Bianchi, A. Malie, A. Joulia, B. Remy. Columnar suspension plasma sprayed coating microstructural control for thermal barrier coating application. Journal of the European Ceramic Society, 36, 2016, pp 1081–1089 <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.11.018>
- B. Bernard, A. Quet, L. Bianchi, A. Joulia, A. Malie, V. Schick, B. Remy. Thermal insulation properties of YSZ coatings: suspension plasma spraying (SPS) versus electron beam physical vapor deposition (EB-PVD) and atmospheric plasma spraying (APS). Surface & Coatings Technology, In Press, Corrected Proof <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.06.010>

Communications avec comité de lecture (avec actes) :

- B. Bernard, L. Bianchi, A. Malie, V. Schick, B. Remy. Thermal barrier coatings performed by suspension plasma spraying: development and characterization. International Thermal Spray Conference (ITSC), 11-14 Mai 2015, Long Beach, USA - (*oral en Anglais*)
- B. Bernard, L. Bianchi, V. Schick, A. Degiovanni, B. Remy. Caractérisation thermique de revêtements céramiques réfractaires par projection plasma de suspension : application aux barrières thermiques. Congrès de la Société Française de Thermique (SFT), 26-29 Mai 2015, La Rochelle, France - (*poster en Français présenté par V. Schick et B. Remy*)
- B. Bernard, A. Quet, L. Bianchi, A. Joulia, A. Malie, B. Remy. Analysis of the high cyclic lifetime of suspension plasma sprayed yttria-stabilized zirconia columnar coatings. International Thermal Spray Conference (ITSC), 10-12 Mai 2016, Shanghai, Chine - (*oral en Anglais présenté par L. Bianchi*)
- B. Bernard, V. Schick, B. Remy, A. Quet, L. Bianchi. High temperature thermal properties of columnar yttria stabilized zirconia thermal barrier coating performed by suspension plasma spraying. 7th European Thermal-Science Conference (Eurotherm), 20-23 juin 2016, Cracovie, Pologne – (*poster en Anglais*)

Prix du meilleur poster

Communications (sans actes) :

- B. Bernard, L. Bianchi, A. Malie, V. Schick, B. Remy. 6th International Workshop on Suspension and Solution Plasma Spraying (S2TS), 8-9 octobre **2014**, Tours, France - (*oral en Anglais*)
- B. Bernard, L. Bianchi, A. Malie, V. Schick, A. Degiovanni, B. Remy. Développement et caractérisation de barrières thermiques nanostructurées par projection plasma de suspension. Congrès Matériaux 2014, 24-28 Novembre **2014**, Montpellier, France - (*oral en Français*)
- B. Bernard, L. Bianchi, A. Quet, A. Malie, V. Schick, B. Remy. Thermal insulation properties of YSZ columnar structures performed by suspension plasma spraying (SPS) for thermal barrier coatings (TBCs). Rencontres Internationales de la Projection Thermique (RIPT), 10-11 Décembre **2015**, Limoges, France - (*oral en Anglais*)

Bibliographie

- [1] E. Nygren, K.I Aleklett, M. Höök. Aviation fuel and future oil production scenarios. Energy Policy, 37, **2009**, pp 4003-4010
- [2] D. R. Clarke, M. Oechsner, N. P. Padture. Thermal-Barrier coatings for more efficient gas-turbine engines. MRS Bulletin, 37, **2012**, pp 892-898
- [3] T. Kember. Compositional variations in vapor deposited samarium zirconate coatings. PHD Thesis presented to the faculty of the School of Engineering and Applied Science, University of Virginia (USA), **2011**, pp 5
- [4] R. A. Miller. Thermal barrier coatings for aircraft engines: history and directions. Journal of Thermal Spray Technology 6 (1), **1997**, pp 35-42
- [5] W. N. Harrison, D. G. Moore, J. C. Richmond. Review of an investigation of ceramic coatings for metallic turbine parts and other high temperature applications. NACA TN-1186, **1947**
- [6] R. A Miller. History of thermal barrier coatings for gas turbine engines – emphasizing NASA's role from 1942 to 1990. NASA Technical Memorandum, 215459, **2009**
- [7] S. Stecura. Two layer thermal barrier coating for high temperature components. American Society Bulletin 56, **1977**, pp 1082-1085
- [8] S. Stecura. Effect of compositional changes on the performance of thermal barrier coating system. NASA Technical Memorandum, 78979, **1978**
- [9] U. Schulz, C. Leyens, K. Fritscher, Manfred Peters, B. Saruhan-Brings, O. Lavigne, J. M. Dorvaux, M. Poulain, R. Mévrel, M. Caliez. Some recent trends in research and technology of advanced thermal barrier coatings. Aerospace Science and Technology 7, **2003**, pp73-80
- [10] M.-A. Prevost. Etude de nouvelles céramiques pour barrière thermique. Thèse de l'université Pierre et Marie Curie (Paris VI), France, **2007**
- [11] R. Darolia. Bond coat for a thermal barrier coating system and method therefor.US patent 6,255,001, **2001**
- [12] R. S. Parzuchowski. Gas phase deposition of aluminium on nickel alloys. Thin Solid Films, 45, **1977**, pp 349-355
- [13] Z. Yu, K. P. Dharmasena D. D. Hass, H. N. G. Wadley. Vapor deposition of platinum alloyed nickel aluminide coatings. Surface & Coating Technology, 201, **2006**, pp 2326-2334

-
- [14] W. Y. Lee, Y. Zhang, I. G. Wright, B. A. Pint, P. K. Liaw. Effects of sulfur impurity on the scale adhesion behavior of a desulfurized Ni-based superalloy aluminized by chemical vapor deposition. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 29, **1998**, pp 833-841
- [15] T. M. Pollock, D. M. Lipkin, K. J. Hemker. Multifunctional coating interlayers for thermal-barrier systems. *MRS Bulletin*, 37, **2012**, pp 923-931
- [16] S. Hayashi, W. Wang, D. J. Sordelet, B. Gleeson. Interdiffusion behavior of Pt-modified γ -Ni + γ' -Ni₃Al alloys coupled to Ni-Al-based alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 36, **2005**, pp 1769-1775
- [17] V. Deodeshmukh, N. Mu, B. Li, B. Gleeson. Hot corrosion and oxidation behavior of a novel Pt+Hf-modified γ' -Ni₃Al+ γ -Ni-based coating. *Surface & Coating Technology*, 201, **2006**, pp 3836-3840
- [18] A. Feuerstein, J. Knapp, T. Taylor, A. Ashary, A. Bolcavage, N. Hitchman. Technical and economical aspects of current thermal barrier coating systems for gas turbine engines by thermal spray and EBPVD: a review. *Journal of Thermal Spray Technology*, 17, **2008**, 199-213
- [19] R. Mévrel. Les systèmes barrières thermiques pour aubes de turbines. *PlastOx*, 2007, **2009**, pp 255-264
- [20] H. G. Scott. Phase relationships in the zirconia-yttria system. *Journal of Materials Science*, 10, **1975**, pp 1527-1535
- [21] T. Sakuma, Y. I. Yoshizawa, H. Suto. The microstructure and mechanical properties of yttria-stabilized zirconia prepared by arc-melting. *Journal of Materials Science*, 20, **1985**, pp 2399-2407
- [22] T. H. Etsell, S. N. Flengas. The electrical properties of solid oxide electrolytes. *Chemical Reviews*, 70, **1970**, pp 339-376
- [23] M. P. Bacos, J. M. Dorvaux, O. Lavigne, R. Mévrel, M. Poulain, C. Rio, M. H. Vidal-Sétif. Performance and dégradation mechanisms of thermal barrier coatings for turbine blades : a review of Onera activities. *Journal of Aerospace Lab 3*, AL03-03, **2011**, pp 1-11
- [24] P. Fauchais. Dépôts céramiques par PVD ou CVD assistées ou par projection plasma. *Techniques de l'ingénieur*, 4501, **2013**, pp 1-16
- [25] P. Fauchais, A. Vardelle, B. Dussoubs. Quo vadis thermal spraying?. *Journal of Thermal Spray Technology*, 10, **2001**, pp 44-66

-
- [26] H.B. Guo, R. Vassen, D. Stöver. Atmospheric plasma sprayed thick thermal barrier coatings with high segmentation crack density. *Surface & Coating Technology*, 186, **2004**, pp 353-363
- [27] T. W. Clyne, S. G. Gill. Residual stresses in thermal spray coatings and their effect on interfacial adhesion : a review of recent work. *Journal of Thermal Spray Technology*, 5, **1996**, pp 401-418
- [28] C. J. Li, A. Ohmori. Relationships between the microstructure and properties of thermally sprayed deposits. *Journal of Thermal Spray Technology*, 11, **2002**, pp 365-374
- [29] M. Karger, R. Vassen, D. Stöver. Atmospheric plasma sprayed thermal barrier coatings with high segmentation crack densities: spraying process, microstructure and thermal cycling behavior. *Surface & Coating Technology*, 206, **2011**, pp 16-23
- [30] J.R. Nicholls, M.J. Deakin, D.S. Rickerby. A comparison between the erosion behaviour of thermal spray and electron beam physical vapour deposition thermal barrier coatings. *Wear*, 233-235, **1999**, pp 352-361
- [31] V.K. Tolpygo, 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 & Coating Technology*, 200, **2005**, pp 1276-1281
- [32] J. A. Thornton. High rate thick film growth. *Annual Review of Material Science*, 7, **1977**, pp 239-260
- [33] M. Gell, E. Jordan, K. Vaidyanathan, K. McCarron, B. Barber, Y. H. Sohn, V. K. Tolpygo. Bond strength, bond stress and spallation mechanisms of thermal barrier coatings. *Surface & Coating Technology*, 120-121, **1999**, pp 53-60
- [34] R. G. Wellman, M. J. Deakin, J. R. Nicholls. The effect of TBC morphology on erosion rate of EB-PVD TBCs. *Wear*, 258, **2005**, pp 349-356
- [35] X. Q. Cao, R. Vassen, D. Stöver. Ceramic materials for thermal barrier coatings. *Journal of the European Ceramic Society*, 24, **2004**, pp 1-10
- [36] R. Vassen, A. Stuke, D. Stöver. Recent development in the field of thermal barrier coatings. *Journal of Thermal Spray Technology*, 18, **2009**, pp 181-186
- [37] R. Vassen, M. O. Jarligo, T. Steinke, D. E. Mack, D. Stöver. Overview on advanced thermal barrier coatings. *Surface & Coating Technology*, 205, **2010**, pp 938-942
- [38] G. Suresh, G. Seenivasan, M.V. Krishnaiah, P. S. Murti. Investigation of the thermal conductivity of selected compounds of lanthanum, samarium and europium. *Journal of Alloys and Compounds*, 269, **1998**, pp L9-L12

-
- [39] X. Cao. Application of rare earths in thermal barrier coating materials. *Journal of Materials Science Technology*, 23, **2007**, pp 15-35
- [40] J. Wu, X. Wei, N. P. Padture, P. G. Klemens, M. Gell, E. Garcia, P. Miranzo, M. I. Osendi. Low-thermal-conductivity rare-earth zirconates for potential thermal-barrier-coating applications. *Journal of the American Ceramic Society*, 85, **2002**, pp 3031-3035
- [41] R. Vassen, X. Cao, F. Tietz, D. Basu, D. Stöver. Zirconates as new materials for thermal barrier coatings. *Journal of the American Ceramic Society*, 83, **2000**, pp 2023-2028
- [42] H. Lehmann, D. Pitzer, G. Pracht, R. Vassen, D. Stöver. Thermal conductivity and thermal expansion coefficients of the lanthanum rare-earth-element zirconate system. *Journal of the American Ceramic Society*, 86, **2003**, pp 1338-1344
- [43] W. Ma, M. O. Jarligo, D. E. Mack, D. Pitzer, J. Malzbender, R. Vassen, D. Stöver. New generation perovskite thermal barrier coating materials. *Journal of Thermal Spray Technology*, 17, **2008**, pp 831-837
- [44] P. S. Murti, M. V. Krishnaiah. Study of the thermal diffusivity and thermal conductivity of zirconate, uranate and cerate of strontium. *Materials Letters*, 11, **1991**, pp 63-66
- [45] M. O. Jarligo, D. E. Mack, R. Vassen, D. Stöver. Application of plasma-sprayed complex perovskites as thermal barrier coatings. *Journal of Thermal Spray Technology*, 18, **2009**, pp 187-193
- [46] M. K. Cinibulk. Thermal stability of some hexaaluminates at 1400 °C. *Journal of Materials Science Letters*, 14, **1995**, pp 651-654
- [47] C. Friedrich, R. Gadow, T. Schirmer. Lanthanum hexaaluminate – a new material for atmospheric plasma spraying advanced thermal barrier coating. *Journal of Thermal Spray Technology*, 10, **2001**, pp 592-598
- [48] R. Gadow, M. Lischka. Lanthanum hexaaluminate - novel thermal barrier coatings for gas turbine applications - materials and process development. *Surface & Coating Technology*, 151-152, **2002**, pp 392-399
- [49] N. P. Bansal, D. Zhu, M. Eslamloo-Grami. Thermal properties of oxides with magnetoplumbite structure for advanced thermal barrier coatings. *NASA Technical Memorandum*, 214850, **2007**
- [50] D. Zhu, R. A. Miller. Development of advanced low conductivity thermal barrier coatings. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 1, **2004**, pp 86-94

-
- [51] G. Bertrand, P. Bertrand, P. Roy, C. Rio, R. Mevrel. Low conductivity plasma sprayed thermal barrier coating using hollow psz spheres: correlation between thermophysical properties and microstructure. *Surface & Coating Technology*, 202, **2008**, pp 1994-2001
- [52] G. Mauer, R. Vassen, D. Stöver. Atmospheric plasma spraying of yttria-stabilized zirconia coatings with specific porosity. *Surface & Coating Technology*, 204, **2009**, pp 172-179
- [53] Y. Tan, V. Srinivasan, T. Nakamura, S. Sampath, P. Bertrand, G. Bertrand. Optimizing compliance and thermal conductivity of plasma sprayed thermal barrier coatings via controlled powders and processing. *Journal of Thermal Spray Technology*, 21, **2012**, pp 950-962
- [54] R. S. Lima, A. Kucuk, C.C. Berndt. Bimodal distribution of mechanical properties on plasma sprayed nanostructured partially stabilized zirconia. *Materials Science and Engineering A*, 327, **2002**, pp 224-232
- [55] R. S. Lima, B. R. Marple. Nanostructured YSZ thermal barrier coatings engineered to counteract sintering effect. *Materials Science and Engineering A*, 485, **2008**, pp 182-193
- [56] J. Wu, H. B. Guo, L. Zhou, L. Wang, S. K. Gong. Microstructure and thermal properties of plasma sprayed thermal barrier coatings from nanostructured YSZ. *Journal of Thermal Spray Technology*, 19, **2010**, pp 1186-1194
- [57] K. Wittmann-Ténéze. Etude de l'élaboration de couches minces par projection plasma. Thèse de doctorat de l'université de Limoges, **2001**
- [58] X. Ma, F. Wu, J. Roth, M. Gell, E. H. Jordan. Low thermal conductivity thermal barrier coating deposited by the solution plasma process. *Surface & Coating Technology*, 201, **2006**, pp 4447-4452
- [59] H. Kassner, R. Siegert, D. Hathiramani, R. Vassen, D. Stöver. Application of suspension plasma spraying for manufacture of ceramic coating. *Journal of Thermal Spray Technology*, 17, **2008**, pp 115-123
- [60] A. Bacciochini, J. Ilavsky, G. Montavon, A. Denoirjean, F. Ben-Ettouil, S. Valette, P. Fauchais, K. Wittmann-Teneze. Quantification of void architectures of suspension plasma-sprayed (SPS) yttria-stabilized zirconia (YSZ) coatings using ultra-small-angle X-ray scattering (USAXS). *Materials Science and Engineering A*, 528, **2010**, pp 91-102
- [61] B. Naitali. Elaboration, caractérisation et modélisation de matériaux poreux. Influence de la structure poreuse sur la conductivité thermique effective. Thèse de doctorat de l'université de Limoges, **2005**

-
- [62] N. Curry, K. VanEvery, T. Snyder, N. Markocsan. Thermal conductivity analysis and lifetime testing of suspension plasma-sprayed thermal barrier coatings. *Coatings*, 4, **2014**, pp 630-650
- [63] A. Ganvir, N. Curry, N. Markocsan, S. Govindarajan. Characterization of thermal barrier coatings produced by various thermal spray techniques using solid powder, suspension, and solution precursor feedstock material. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 13, **2016**, pp 324-332
- [64] A. Ganvir, N. Curry, S. Björklund, N. Markocsan, P. Nylén. Characterization of microstructure and thermal properties of YSZ coatings obtained by axial suspension plasma spraying (ASPS). *Journal of Thermal Spray Technology*, 24, **2015**, pp 1195-1204
- [65] E. H. Jordan, C. Jiang, J. Roth, M. Gell. Low thermal conductivity yttria-stabilized zirconia thermal barrier coatings using the solution precursor plasma spray process. *Journal of Thermal Spray Technology*, 23, **2014**, pp 849-859
- [66] A. Ganvir, N. Curry, N. Markocsan, P. Nylén, F. L. Toma. Comparative study of suspension plasma sprayed and suspension high velocity oxy-fuel sprayed YSZ thermal barrier coatings. *Surface & Coating Technology*, 268, **2015**, pp 70-76
- [67] A. Bacciochini, F. Ben-Ettouil, E. Brousse, J. Ilavsky, G. Montavon, A. Denoirjean, S. Valette, P. Fauchais. Quantification of void networks of as-sprayed and annealed nanostructured yttria-stabilized zirconia (YSZ) deposits manufactured by suspension plasma spraying. *Surface & Coating Technology*, 205, **2010**, pp 683-689
- [68] Z. Tang, H. Kim, I. Yaroslavski, G. Masindo, Z. Celler, D. Ellsworth. Novel thermal barrier coatings produced by axial suspension plasma spray. *Proceeding of International Thermal Spray Conference and Exposition (ITSC)*, Hamburg, Germany, **2011**
- [69] C. Viazzi, J. P. Bonino, F. Ansart. Synthesis by sol-gel route and characterization of yttria stabilized zirconia coatings for thermal barrier applications. *Surface & Coating Technology*, 201, **2006**, pp 3889-3893
- [70] C. Viazzi. Elaboration par le procédé sol-gel de revêtements de zircone yttrée sur substrats métalliques pour l'application barrière thermique. Thèse de doctorat de l'université de Toulouse, France, **2007**
- [71] L. Pin, F. Ansart, J. P. Bonino, Y. Le Maout, V. Vidal, P. Lours. Processing, repairing and cyclic oxidation behavior of sol-gel thermal barrier coatings. *Surface & Coating Technology*, 206, **2011**, pp 1609-1614
- [72] R. G. Wellman, J. R. Nicholls. Erosion and erosion-corrosion of EB-PVD thermal barrier coatings. *Tribology International*, 41, **2008**, pp 657-662

-
- [73] R. G. Wellman, J. R. Nicholls. Some observations on erosion mechanisms of EB PVD TBCS. *Wear*, 242, **2000**, pp 89-96
- [74] J. L. Smialeck. The chemistry of saudi arabian sand: a deposition problem on helicopter turbine airfoil. NASA Technical Memorandum, 105234, **1991**
- [75] M. P. Borom, C. A. Johnson, L. A. Peluso. Role of environmental deposits and operating surface temperature in spallation of air plasma sprayed thermal barrier coatings. *Surface & Coating Technology*, 86-87, **1996**, pp 116-126
- [76] C. G. Levi, J. W. Hutchinson, M.-H. Vidal-Sétif, C. A. Johnson. Environmental degradation of thermal barrier coatings by molten deposits. *MRS Bulletin*, 37, **2012**, pp 932-941
- [77] C. Mercer, S. Faulhaber, A. G. Evans, R. Darolia. A delamination mechanism for thermal barrier coatings subject to calcium–magnesium–alumino-silicate (CMAS) infiltration. *Acta Materialia*, 53, **2005**, pp 1029-1039
- [78] H. Peng, L. Wang, L. Guo, W. Miao, H. Guo, S. Gong. Degradation of EB-PVD thermal barrier coatings caused by CMAS deposits. *Progress in Natural Science: Materials International*, 22 (5), **2012**, pp 461-467
- [79] S. Krämer, S. Faulhaber, M. Chambers, D. R. Clarke, C. G. Levi, J. W. Hutchinson, A. G. Evans. Mechanisms of cracking and delamination within thick thermal barrier systems in aero-engines subject to calcium-magnesium-alumino-silicate (CMAS) penetration. *Materials Science and Engineering A*, 490, **2008**, pp 26-35
- [80] M. P. Bacos, J. M. Dorvaux, S. Landais, O. Lavigne, R. Mévrel, M. Poulain, C. Rio, M. H. Vidal-Sétif. 10 years-activities at Onera on advanced thermal barrier coatings. *Journal of Aerospace Lab 3*, AL03-04, **2011**, pp 1-14
- [81] M. H. Vidal-Setif, N. Chellah, C. Rio, C. Sanchez, O. Lavigne. Calcium-magnesium-alumino-silicate (CMAS) degradation of EB-PVD thermal barrier coatings: characterization of CMAS damage on ex-service high pressure blade TBCs. *Surface & Coating Technology*, 208, **2012**, pp 39-35
- [82] S. Krämer, J. Yang, C. G. Levi. Thermochemical interaction of thermal barrier coatings with molten $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (CMAS) deposits. *Journal of the American Ceramic Society*, 89, **2006**, 3167-3175
- [83] A. Aygun, A. L. Vasiliev, . T. Padture, X. Ma. Novel thermal barrier coatings that are resistant to high-temperature attack by glassy deposits. *Acta Materialia*, 55, **2007**, pp 6734-6745

-
- [84] A. Aygun. Novel thermal barrier coatings (TBCs) that are resistant to high temperature attack by CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ (CMAS) glassy deposits. PHD Thesis of the graduate school of the Ohio State University, USA, **2008**
- [85] J. M. Drexler, A. L. Ortiz, N. P. Padture. Composition effects of thermal barrier coating ceramics on their interaction with molten Ca-Mg-Al-silicate (CMAS) glass. *Acta Materialia*, 60, **2012**, pp 5437-5447
- [86] S. Krämer, J. Yang, C. G. Levi. Infiltration-inhibiting reaction of gadolinium zirconate thermal barrier coatings with CMAS melts. *Journal of the American Ceramic Society*, 91, **2008**, 576-583
- [87] U. Schulz, W. Braue. Degradation of La₂Zr₂O₇ and other novel EB-PVD thermal barrier coatings by CMAS (CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂) and volcanic ash deposits. *Surface & Coating Technology*, 235, **2013**, pp 165-173
- [88] J. M. Drexler, C. H. Chen, A. D. Gledhill, K. Shinoda, S. Sampath, N. P. Padture. Plasma sprayed gadolinium zirconate thermal barrier coatings that are resistant to damage by molten Ca-Mg-Al-silicate glass. *Surface & Coating Technology*, 206, **2012**, pp 3911-3916
- [89] J. Liu, L. Zhang, Q. Liu, L. Cheng, Y. Wang. Calcium-magnesium-aluminosilicate corrosion behaviors of rare-earth disilicates at 1400°C. *Journal of the European Ceramic Society*, 33, **2013**, pp 3419-3428
- [90] F. Stolzenburg, M. T. Johnson, K. N. Lee, N. S. Jacobson, K. T. Faber. The interaction of calcium-magnesium-aluminosilicate with ytterbium silicate environmental barrier materials. *Surface & Coating Technology*, 284, **2015**, pp 44-50
- [91] H. Zhao, B. T. Richards, C. G. Levi, H. N. G. Wadley. Molten silicate reactions with plasma sprayed ytterbium silicate coatings. *Surface & Coating Technology*, 288, **2016**, pp 151-162
- [92] Z. Sun, M. Li, Y. Zhou. Thermal properties of single-phase Y₂SiO₅. *Journal of the European Ceramic Society*, 29, **2009**, pp 551-557.
- [93] B. T. Richards, H. N. G. Wadley. Plasma spray deposition of tri-layer environmental barrier coatings. *Journal of the European Ceramic Society*, 34, **2014**, pp 3069-3083
- [94] A. Villemiane. Analyse du comportement mécanique d'alliages pour couches de liaison de barrière thermique par microindentation instrumentée à haute température. Thèse de doctorat de l'université de Lorraine, France, **2008**
- [95] V. K. Tolpygo, D. R. Clarke. Surface rumpling of a (Ni,Pt)Al bond coat induced by cyclic oxidation. *Acta Materialia*, 48, **2000**, pp 3283-3293

-
- [96] D.S. Balint, J.W. Hutchinson. An analytical model of rumpling in thermal barrier coatings. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 53, 2005, pp 949-973
- [97] M.W. Brumm, H.J. Grabke. Oxidation behaviour of NiAl-II. Cavity formation beneath the oxide scale on NiAl of different stoichiometries. *Corrosion Science*, 34, **1993**, pp 547-561
- [98] B. A. Pint, I. G. Wright, W. Y. Yee, Y. Zhang, K. Prussner, K. B. Alexander. Substrate and bond coat compositions: factors affecting alumina scale adhesion. *Materials Science and Engineering A*, 245, **1998**, pp 201-211
- [99] S. Selezneff, M. Boidot, J. Hugot, D. Oquab, C. Estournès, D. Monceau. Thermal cycling behavior of EB-PVD TBC systems deposited on doped Pt-rich γ - γ' bond coatings made by Spark Plasma Sintering (SPS). *Surface & Coatings Technology*, 206, **2011**, pp 1558-1565
- [100] T. Izumi, N. Mu, L. Zhang, B. Gleeson. Effect of targeted γ -Ni + γ' -Ni₃Al-based coating compositions on oxidation behavior. *Surface & Coating Technology*, 202, **2007**, pp 628-631
- [101] J. A. Haynes, B. A. Pint, Y. Zhang, I. G. Wright. Comparison of the cyclic oxidation behavior of β -NiAl, β -NiPtAl and γ - γ' NiPtAl coating on various superalloys. *Surface & Coating Technology*, 202, **2007**, pp 730-734
- [102] P. K. Wright, A. G. Evans. Mechanisms governing the performance of thermal barrier coatings. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 4, **1999**, pp 255-265
- [103] A. G. Evans, D. R. Clarke, C. G. Levi. The influence of oxides on the performance of advanced gas turbines. *Journal of the European Ceramic Society*, 28 (7), **2008**, pp 1405-1419
- [104] M.F. Smith, A. C. Hall, J. D. Fleetwood, P. Meyer. Very low pressure plasma spray—a review of an emerging technology in the thermal spray community. *Coatings*, 1, **2011**, pp 117-132
- [105] S. Rezanka, G. Mauer, R. Vassen. Improved thermal cycling durability of thermal barrier coatings manufactured by PS-PVD. *Journal of Thermal Spray Technology*, 23, **2014**, pp 182-189
- [106] A. Hospach, G. Mauer, R. Vaßen, and D. Stöver. Columnar-structured thermal barrier coatings (TBCs) by thin film low-pressure plasma spraying (LPPS-TF). *Journal of Thermal Spray Technology*, 20, **2011**, pp 116-120
- [107] A. Hospach, G. Mauer, R. Vaßen, D. Stöver. Characteristics of ceramic coatings made by thin film low pressure plasma spraying (LPPS-TF). *Journal of Thermal Spray Technology*, 21, **2012**, pp 435-440

-
- [108] K. Von Niessen, M. Gindrat, A. Refke. Vapor phase deposition using plasma spray-PVD™. *Journal of Thermal Spray Technology*, 19, **2010**, pp 502-509
- [109] K. Von Niessen, M. Gindrat. Plasma spray-PVD: a new thermal spray process to deposit out of the vapor phase. *Journal of Thermal Spray Technology*, 20, **2011**, pp 736-743
- [110] L. Pin, F. Ansart, J. P. Bonino, Y. Le Maout, V. Vidal, P. Lours. Reinforced sol-gel thermal barrier coatings and their cyclic oxidation life. *Journal of the European Ceramic Society*, 33, **2013**, pp 269-276
- [111] E. H. Jordan, L. Xie, M. Gell, N. P. Padture, B. Cetegen, A. Ozturk, J. Roth, T. D. Xiao, P. E. C. Bryant. Superior thermal barrier coatings using solution precursor plasma spray. *Journal of Thermal Spray Technology*, 13, **2004**, pp 57-65
- [112] M. Gell, E. H. Jordan, M. Teicholz, B. M. Cetegen, N. P. Padture, L. Xie, D. Chen, X. Ma, J. Roth. Thermal barrier coating made by the solution precursor plasma spray process. *Journal of Thermal Spray Technology* 17, **2008**, pp 124-135.
- [113] Y. Zhao, D. Li, X. Zhong, H. Zhao, L. Wang, F. Shao, C. Liu, S. Tao. Thermal shock behaviors of YSZ thick thermal barrier coatings fabricated by suspension and atmospheric plasma spraying. *Surface & Coating Technology*, 249, **2014**, pp 48-55
- [114] N. Curry, Z. Tang, N. Markocsan, P. Nylén. Influence of bond coat surface roughness on the structure of axial suspension plasma spray thermal barrier coatings – thermal and lifetime performance. *Surface & Coating Technology*, 268, **2015**, pp 15-23
- [115] X. Q. Cao, R. Vassen, W. Jungen, S. Schwartz, F. Tietz, D. Stöver. Thermal stability of lanthanum zirconate plasma-sprayed coating. *Journal of the American Ceramic Society*, 84, **2001**, pp 2086-2090
- [116] R.M. Leckie, S. Krämer, M. Rühle, C.G. Levi. Thermochemical compatibility between alumina and ZrO_2 - $GdO_{3/2}$ thermal barrier coatings. *Acta Materialia* 53 (2005), 3281 – 3292
- [117] Z. Xu, L. He, R. Mu, X. Zhong, Y. Zhang, J. Zhang, X. Cao. Double-ceramic-layer thermal barrier coatings of $La_2Zr_2O_7$ /YSZ deposited by electron beam-physical vapor deposition. *Journal of Alloys and compounds*, 473, **2009**, 509-515
- [118] H. Zhao, M. R. Begley, A. Heuer, R. Sharghi-Moshtaghin, H. N. G. Wadley. Reaction, transformation and delamination of samarium zirconate thermal barrier coatings. *Surface & Coating Technology*, 205, **2011**, pp 4355-4365
- [119] E. Bakan, D. E. Mack, G. Mauer, R. Vassen. Gadolinium zirconate/YSZ thermal barrier coatings: plasma spraying, microstructure, and thermal cycling behavior. *Journal of the American Ceramic Society*, 97, **2014**, pp 4045-4051

-
- [120] C. Jiang, E. H. Jordan, A. B. Harris, M. Gell, J. Roth. Double-layer gadolinium zirconate/yttria-stabilized zirconia thermal barrier coatings deposited by the solution precursor plasma spray process. *Journal of Thermal Spray Technology*, 24, **2015**, pp 895-906
- [121] S. Mahade, N. Curry, S. Björklund, N. Markocsan, P. Nylén. Thermal conductivity and thermal cyclic fatigue of multilayered $Gd_2Zr_2O_7/YSZ$ thermal barrier coatings processed by suspension plasma spray. *Surface & Coating Technology*, 283, **2015**, pp 329-336
- [122] R. Li. Isothermal oxidation study of $Gd_2Zr_2O_7/YSZ$ multi-layered thermal barrier coatings. Master degree of science of West University, Sweden, **2015**
- [123] G. Mauer, M. O. Jarligo, D. E. Mack, R. Vassen. Plasma-sprayed thermal barrier coatings : new materials, processing issues, and solutions. *Journal of Thermal Spray Technology*, 22, **2013**, pp 646-658
- [124] X. Chen, B. Zou, Y. Wang, H. Ma, X. Cao. Microstructure and thermal cycling behavior of air plasma-sprayed $YSZ/LaMgAl_{11}O_{19}$ composite coatings. *Journal of Thermal Spray Technology*, 20, **2011**, pp 1328-1338
- [125] X. Chen, Y. Zhao, X. Fan, Y. Liu, B. Zou, Y. Wang, H. Ma, X. Cao. Thermal cycling failure of new $LaMgAl_{11}O_{19}/YSZ$ double ceramic top coat thermal barrier coating systems. *Surface & Coating Technology*, 205, **2011**, pp 3293-3300
- [126] G. Mauer, N. Schlegel, A. Guignard, M. O. Jarligo, S. Rezanka, A. Hospach, R. Vassen. Plasma spraying of ceramics with particular difficulties in processing. *Journal of Thermal Spray Technology*, 24, **2012**, pp 30-37
- [127] G. Mauer, D. Sebold, R. Vassen, D. Stöver. Improving atmospheric plasma spraying of zirconate thermal barrier coatings based on particle diagnostics. *Journal of Thermal Spray Technology*, 21, **2012**, pp 363-371
- [128] P. Fauchais. Understanding plasma spraying. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 37, **2004**, pp R86-R108
- [129] P. Fauchais, A. Vardelle. Heat, mass and momentum transfer in coating formation by plasma spraying. *International Journal of Thermal Sciences*, 39 :852–870, 2000.
- [130] M. P. Planche, J. F. Coudert, P. Fauchais. Velocity measurements for arc jets produces by a DC plasma spray torch. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 18, **1998**, pp 263-286
- [131] P. L. Fauchais, J. V. R. Heberlein, M. I. Boulos. *Thermal spray fundamentals from powder to part*. Springer, New York, **2014**

-
- [132] M.P. Planche. Contribution à l'étude des fluctuations dans une torche à plasma. Application à la dynamique de l'arc et aux mesures de vitesse d'écoulement. Thèse de doctorat de l'université de Limoges, France, **1995**
- [133] J. F. Bisson, B. Gauthier, C. Moreau. Effect of plasma fluctuations on in-flight particle parameters. *Journal of Thermal Spray Technology*, 12, **2003**, pp 38-43
- [134] A. Joulia, W. Duarte, S. Goutier, M. Vardelle, A. Vardelle, S. Rossignol. Tailoring the spray conditions for suspension plasma spraying. *Journal of Thermal Spray Technology*, 24, **2015**, pp 24-29
- [135] M. Dzulko, G. Forster, K. D. Landes, J. Zierhut, D. Neubiberg, K. Nassenstein, D. Betzdorf. Plasma torch developments. Proceeding of the International Thermal Spray Conference (ITSC), Basel, Switzerland, **2005**
- [136] P. Fauchais, R. Etchart-Salas, V. Rat, J.F. Coudert, N. Caron, K. Wittmann-Ténèze. Parameters controlling liquid plasma spraying: solutions, sols, or suspensions. *Journal of Thermal Spray Technology*, 17, **2008**, pp 31-59
- [137] L. Pawlowski. Suspension and solution thermal spray coatings. *Surface & Coating Technology*, 203, **2009**, pp 2807-2829
- [138] F. L. Toma, A. Potthoff, L. M. Berger, C. Leyens. Demands, potentials and economic aspects of thermal spraying with suspensions: a critical review. *Journal of Thermal Spray Technology*, 24, **2015**, pp 1143-1152
- [139] K. Wittmann-Ténèze, K. Vallé, L. Bianchi, F. Blein, P. Belleville. Revêtement nanostructuré et procédé de revêtement. French patent n°04 52390, **2004**
- [140] K. Wittmann-Ténèze, K. Vallé, L. Bianchi, P. Belleville, N. Caron. Nanostructured zirconia coatings processed by PROSOL deposition. *Surface & Coating Technology*, 202, **2008**, pp 4349-4354
- [141] R. Rampon, C. Filiatre, G. Bertrand. Suspension plasma spraying of YPSZ coating: suspension atomization and injection. *Journal of Thermal Spray Technology*, 17, **2008**, pp 105-114
- [142] C. Marchand, A. Vardelle, G. Mariaux, P. Lefort. Modelling of the plasma spray process with liquid feedstock injection. *Surface & Coating Technology*, 202, **2008**, pp 4458-4464
- [143] P. Fauchais, M. Vardelle, A. Vardelle, S. Goutier. What do we know, what are the current limitations of suspension plasma spraying. *Journal of Thermal Spray Technology*, 24, **2015**, pp 1120-1129

-
- [144] A. Killinger, P. Müller, R. Gadow. What do we know, what are the current limitations of suspension HVOF spraying. *Journal of Thermal Spray Technology*, 24, **2015**, pp 1130-1142
- [145] M. Pilch, C. A. Erdman. Use of breakup time data and velocity history data to predict the maximum size of stable fragments for acceleration-induced breakup of a liquid drop. *International Journal of Multiphase Flow*, 13, **1987**, pp 741-757
- [146] D. Damiani. Elaboration, mise en forme et caractérisation de matériaux pour l'énergie par interaction rayonnement-matière. Habilitation à Diriger des Recherche, université de Limoges, **2012**
- [147] R. Rampon, O. Marchand, C. Filiatre, G. Bertrand. Influence of suspension characteristics on coatings microstructure obtained by suspension plasma spraying. *Surface & Coating Technology*, 202, **2008**, pp 4337-4342
- [148] J. Fazilleau. Contribution à la compréhension de phénomènes impliqués dans la réalisation de dépôts finement structurés d'oxydes par projection de suspensions par plasma. Thèse de doctorat de l'université de Limoges, **2003**
- [149] W. E. Ranz, W. R. Marshall. Evaporation from drops: part 1. *Chemical Engineering Progress*, 48, **1952**, pp 141-146
- [150] X. Chen, E. Pfender. Effects of the Knudsen number on heat transfer to a particle immersed into a thermal plasma. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 3, **1983**, pp 97-113
- [151] X. Chen, E. Pfender. Behavior of small particles in a thermal plasma flow. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 3, **1983**, pp 351-366
- [152] X. Chen. Heat and momentum transfer between a thermal plasma and suspended particles for different Knudsen numbers. *Thin Solid Films*, 345, **1999**, pp 140-145
- [153] J. Fazilleau, C. Delbos, V. Rat, J. F. Coudert, P. Fauchais, B. Pateyron. Phenomena involved in suspension plasma spraying - part 1: suspension injection and behavior. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 26, **2006**, pp 371-391
- [154] C. Delbos, J. Fazilleau, V. Rat, J. F. Coudert, P. Fauchais, B. Pateyron. Phenomena involved in suspension plasma spraying - part 2: zirconia particle treatment and coating formation. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 26, **2006**, pp 393-414
- [155] J. Oberste Berghaus, S. Bouaricha, J.G. Lagroux, C. Moreau. Injection conditions and in-flight particles states in suspension plasma spraying of alumina and zirconia nano-ceramics *Proceeding of the International Thermal Spray Conference (ITSC)*, Basel, Switzerland, **2005**

-
- [156] G. Trapaga, J. Szekely. Mathematical modeling of the isothermal impingement of liquid droplets in spraying processes. Metallurgical Transaction B, 22, **1991**, pp 901-914
- [157] H. Liu, E. J. Lavernia, R. H. Rangel. Numerical simulation of impingement of molten Ti, Ni, and W droplets on a flat substrate. Journal of the Thermal Spray Technology, 2, **1993**, pp 369-378
- [158] M. Bertagnolli, M. Marchese, G. Jacucci. Modeling of particles impacting on a rigid substrate under plasma spraying conditions. Journal of the Thermal Spray Technology, 4, **1995**, pp 41-49
- [159] G. Bidron. Étude physicochimique multi-échelle des interfaces pour la compréhension de l'adhérence d'un dépôt par projection thermique de poudres sub-microniques. Thèse de doctorat de l'université de Limoges, **2014**
- [160] A. Joulia, G. Bolleli, E. Gualtieri, L. Lusvarghi, S. Valeri, M. Vardelle, S. Rossignol, A. Vardelle. Comparing the deposition mechanisms in suspension plasma spray (SPS) and solution precursor plasma spray (SPPS) deposition of yttria-stabilised zirconia (YSZ). Journal of the European Ceramic Society, 34, **2014**, 3925-3940
- [161] C. Delbos. Contribution à la compréhension de l'injection par voie liquide de céramiques (Y.S.Z., Pérovskite,...) ou métaux (Ni,...) dans un plasma d'arc soufflé afin d'élaborer des dépôts finement structurés pour S.O.F.Cs. Thèse de doctorat de l'université de Limoges, **2004**
- [162] D. Chen, E. H. Jordan, M. Gell. Effect of solution concentration on splat formation and coating microstructure using the solution precursor plasma spray process. Surface & Coating Technology, 202, **2008**, pp 2132-2138
- [163] G. Bertolissi, C. Chazelas, G. Bolleli, L. Lusvarghi, M. Vardelle, A. Vardelle. Engineering the microstructure of solution precursor plasma-sprayed coatings. Journal of Thermal Spray Technology, 21, **2012**, pp 1148-1162
- [164] K. Van Every, M. J. Krane, R. W. Trice. Parametric study of suspension plasma spray processing parameters on coating microstructure manufactured from nanoscale yttria-stabilized zirconia. Surface & Coating Technology, 206, **2012**, pp 2464-2473
- [165] R. Vert. Élaboration par projection plasma d'un revêtement céramique sur un substrat métallique mince de faible rugosité : Usage d'une sous-couche d'adhérence nanostructurée. Thèse de doctorat de l'université de Limoges, **2011**
- [166] P. Carpio, E. Bannier, M. D. Salvador, A. Borrell, R. Moreno, E. Sánchez. Effect of particles size distribution of suspension feedstock on the microstructure and mechanical

properties of suspension plasma spraying. *Surface & Coating Technology*, 268, **2015**, pp 293-297

[167] D. Chen, E. H. Jordan, M. Gell. The solution precursor plasma spray coatings: influence of solvent type. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 30, **2010**, pp 111-119

[168] P. Fauchais, G. Montavon, R. S. Lima, B. R. Marple. Engineering a new class of thermal spray nano-based microstructures from agglomerated nanostructured particles, suspensions and solutions: an invited review. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 44, **2011**, pp 1-53

[169] L. Xie, D. Chen, E. H. Jordan, A. Ozturk, F. Wu, X. Ma, B. M. Cetegen, M. Gell. Formation of vertical cracks in solution-precursor plasma-sprayed thermal barrier coatings. *Surface & Coating Technology*, 201, **2006**, pp 1058-1064

[170] A. Guignard, G. Mauer, R. Vassen, D. Stöver. Deposition and characteristics of submicrometer-structured thermal barrier coatings by suspension plasma spraying. *Journal of Thermal Spray Technology*, 21, **2012**, pp 416-424

[171] K. Van Every, M. J. M. Krane, R. Trice, H. Wang, W. Porter, M. Besser, D. Sordelet, J. Ilavsky, J. Almer. Column formation in suspension plasma-sprayed coatings and resultant thermal properties. *Journal of Thermal Spray Technology*, 20, **2011**, pp 817-828

[172] P. Sokolowski, S. Kozerski, L. Pawlowski, A. Ambroziak. The key process parameters influencing formation of columnar microstructure in suspension plasma sprayed zirconia coatings. *Surface & Coating Technology*, 260, **2014**, pp 97-106

[173] N. Curry, K. VanEvery, T. Snyder, J. Susnjar, S. Bjorklund. Performance Testing of Suspension Plasma Sprayed Thermal Barrier Coatings Produced with Varied Suspension Parameters. *Coatings*, 5, **2015**, pp 338-356

[174] Y. Souhar. Caractérisation thermique de matériaux anisotropes à hautes températures. Thèse de doctorat de l'université de Lorraine, France, **2011**

[175] B. Forget, D. Fournier, J. P. Roger. Les méthodes photothermiques à l'échelle du micron : profil de diffusivité en profondeur, mesure de diffusivité de couches minces et caractérisation de céramiques. *Proceeding du congrès de la Société Française de Thermique (SFT)*, Toulouse, France, **1997**

[176] P. Peretti, G. Louis, B. Mangeot. Comparative influence of thermal and acoustic methods in the photoacoustic analysis of liquid crystals. *Revue Générale de Thermique*, 26, **1987**, pp 59-62

[177] A. C. Boccara, D. Fournier, J. Badoz. Thermo-optical spectroscopy: detection by the "mirage effect". *Applied Physics Letters*, 36, **1980**, pp 130-132

-
- [178] A. Skumanich, H. Dersch, M. Fathallah, N. M. Amer. A contactless method for investigating the thermal properties of thin films. *Applied Physics A Solids and Surfaces*, 43, **1987**, pp 297-300
- [179] G. Suber, M. Bertolotti, C. Sibilia, A. Ferrari, F. G. Ricciardiello. Transverse photothermal deflection spectroscopy (PDS) applied to thermal diffusivity measurements. *Journal of Thermal Analysis*, 32, **1987**, pp 1039-1050
- [180] G. Suber, M. Bertolotti, C. Sibilia, A. Ferrari. Test measurements of the photothermal deflection method to determine the thermal diffusivity of solids. *Applied Optics*, 27, **1988**, pp 1807-1810
- [181] W. J. Parker, R. J. Jenkins, C. P. Butler, G. L. Abbott. Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity, and thermal conductivity. *Journal of Applied Physics*, 32, **1961**, pp 1679-1684
- [182] A. Degiovanni. Correction de longueur d'impulsion pour la mesure de la diffusivité thermique par méthode flash. *International International Journal of Heat and Mass Transfer*, 30, **1987**, pp 2199-2200
- [183] B. Hay, J. R. Filtz, J. C. Batsale. Mesure de la diffusivité thermique par méthode flash. *Techniques de l'ingénieur*, P866v2, **2004**, pp 1-12
- [184] D. Maillet, S. André, J. C. Batsale, A. Degiovanni, C. Moyne, *Thermal Quadrupoles Solving the Heat Equation through Integral Transforms*. Wiley, New York, **2000**
- [185] B. Rémy, S. André, D. Maillet. Non linear parameter estimation problems: tools for enhancing metrological objectives. *Métrie Thermique et Techniques Inverses (Metti) 5 Spring School*, lecture 4, **2011**, pp 1-71.
- [186] Y. Souhar, B. Rémy, A. Degiovanni. Thermal characterization of anisotropic materials at high temperature through integral methods and localized pulsed technique. *International Journal of Thermophysics*, 34, **2013**, pp 322-340
- [187] R. Vassen, F. Cernuschi, G. Rizzi, A. Scrinavi, N. Markocsan, L. Östergren, A. Kloosterman, R. Mevrel, J. Feist, J. Nicholls. Recent activities in the field of thermal barrier coatings including burner rig testing in the european union. *Advanced Engineering Materials*, 10, **2008**, pp 907-921
- [188] P. Bengtsson, T. Ericsson, J. Wigren. Thermal shock testing of burner cans coated with a thick thermal barrier coating. *Journal of Thermal Spray Technology*, 7, **1998**, pp 340-348

-
- [189] F. Traeger, R. Vassen, K. H. Rauwald, D. Stöver. Thermal cycling setup for testing thermal barrier coatings. *Advanced Engineering Materials*, 5, **2003**, pp 429-432
- [190] I. T. Spitsberg, D. R. Mumm, A. G. Evans. On the failure mechanisms of thermal barrier coatings with diffusion aluminide bond coating. *Materials Science and Engineering: A*, 394, **2005**, pp 176-191
- [191] V. K. Tolpygo, D. R. Clarke. Morphological evolution of thermal barrier coatings induced by cyclic oxidation. *Surface & Coating Technology*, 163-164, **2003**, pp 81-86
- [192] J. A. Ruud, A. Bartz, M. P. Borom, C. A. Johnson. Strength degradation and failure mechanisms of electron-beam physical-vapor-deposited thermal barrier coatings. *Journal of the American Ceramic Society*, 84, **2001**, pp 1545-1552
- [193] J. M. Drexler, A. Aygun, D. Li, R. Vassen, T. Steinke, N. P. Padture. Thermal-gradient testing of thermal barrier coatings under simultaneous attack by molten glassy deposits and its mitigation. *Surface & Coating Technology*, 204, **2010**, pp 2683-2688
- [194] T. Steinke, D. Sebold, D. E. Mack, R. Vassen, D. Stöver. A novel test approach for plasma-sprayed coatings tested simultaneously under CMAS and thermal gradient cycling conditions. *Surface & Coating Technology*, 205, **2010**, pp 2287-2295
- [195] A. G. Evans, J. W. Hutchinson. The mechanics of coating delamination in thermal gradients. *Surface & Coating Technology*, 201, **2007**, pp 7905-7916
- [196] M. H. Vidal-Sétif, C. Rio, D. Boivin, O. Lavigne. Microstructural characterization of the interaction between 8YPSZ (EB-PVD) thermal barrier coatings and a synthetic CAS. *Surface & Coating Technology*, 239, **2014**, pp 41-48
- [197] M. Craig, N.L. Ndamka, R.G. Wellman, J.R. Nicholls. CMAS degradation of EB-PVD TBCs: The effect of basicity. *Surface & Coating Technology*, 270, **2015**, pp 145-153
- [198] W. Braue. Environmental stability of the YSZ layer and the YSZ/TGO interface of an in-service EB-PVD coated high-pressure turbine blade. *Journal of Materials Science*, 44, **2009**, pp 1664-1675
- [199] J. Ruste. Microscopie électronique à balayage – images, applications et développements. *Techniques de l'ingénieur*, P866v2, **2013**, pp 1-21
- [200] J. Ruste. Microanalyse X par sonde électronique – principe et instrumentation. *Techniques de l'ingénieur*, P885v2, **2009**, pp 1-18
- [201] J. Grenet, B. Legendre. Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC). *Techniques de l'ingénieur*, P1205, **2010**, pp 1-27

-
- [202] B. Legendre. Détermination des capacités thermiques spécifiques en fonction de la température. *Techniques de l'ingénieur*, R2970-v2, **2011**, pp 1-15
- [203] P. Fauchais, M. Vardelle, A. Vardelle, L. Bianchi, A.C. Léger. Parameters controlling the generation and properties of plasma sprayed zirconia coatings. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 16 S, **1996**, pp 99 S-125 S
- [204] F.R. De Hoog, J.H. Knight, A.N. Stokes. An improved method for numerical inversion of Laplace transforms. *SIAM Journal on Scientific and Statistical Computing*, 3, **1982**, pp 357-366
- [205] K. Levenberg. A method for the solution of certain nonlinear problems in least squares; *Quarterly Journal of Applied Mathematics*, 2, **1944**, pp 164-168
- [206] D.W. Marquardt. An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters. *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics*, 11, **1963**, pp 68-78
- [207] J. I. Eldridge, C. M. Spuckler. Determination of scattering and absorption coefficients for plasma-sprayed yttria-stabilized zirconia thermal barrier coatings. *Journal of the American Ceramic Society*, 91, **2008**, pp 1603-1611
- [208] J. I. Eldridge, C. M. Spuckler, J. R. Markham. Determination of scattering and absorption coefficients for plasma-sprayed yttria-stabilized zirconia thermal barrier coatings at elevated temperatures. *Journal of the American Ceramic Society*, 92, **2009**, pp 2276-2285
- [209] L. A. Dombrovsky, H. K. Tagne, D. Baillis, L. Gremillard. Near-infrared radiative properties of porous zirconia ceramics. *Infrared Physics & Technology*, 51, **2007**, pp 44-53
- [210] R. Chidambaram, S. Sampath. Characterization of the deposition formation dynamics of suspension plasma spray coatings using in-situ coating property measurements. *Proceeding of International Thermal Spray Conference and Exposition (ITSC)*, Shanghai, China, **2016**
- [211] Z. Zou, J. Donoghue, N. Curry, L. Yang, F. Guo, P. Nylen, X. Zhao, P. Xiao. A comparative study on performance of suspension plasma sprayed thermal barrier coatings with different bond coat systems. *Surface & Coating Technology*, 275, **2015**, pp 276-282
- [212] R. Mévrel, J.C. Laizet, A. Azzopardi, B. Leclercq, M. Poulain, O. Lavigne, D. Demange. Thermal diffusivity and conductivity of $Zr_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$ ($x=0, 0.084$ and 0.179) single crystals. *Journal of the European Ceramic Society*, 24, **2004**, pp 3081-3089
- [213] K. C. Mills. Recommended values of Thermophysical properties for selected commercial Alloy. Woodhead publishing Ltd, Abington Hall, Abington Cambridge, and ASM International, **2002**

-
- [214] S. Grandjean. Réponse thermique à l'échelle locale dans les matériaux céramiques, effets des pores et des joints de grains. Thèse de doctorat de l'université de Limoges, France, **2002**
- [215] S. Fayette. Conduction thermique dans les matériaux hétérogènes, influence des joints de grains. Thèse de doctorat de l'université de Limoges, France, **2001**
- [216] P. G. Klemens, M. Gell. Thermal conductivity of thermal barrier coatings. *Materials Science and Engineering A*, 245, **1998**, pp 143-149
- [217] K. W. Schlichting, N. P. Padture, P. G. Klemens. Thermal conductivity of dense and porous yttria-stabilized zirconia. *Journal of Materials Science*, 30, **2001**, pp 3003-3010
- [218] I. O. Golosnoy, A. Cipitria, T. W. Clyne. Heat transfer through plasma-sprayed thermal barrier coatings in gas turbines: a review of recent work. *Journal of Thermal Spray Technology*, 18 (5-6), **2009**, pp 809-821
- [219] P. Audigié, S. Selezneff, A. Rouaix-Vande Put, C. Estournès, S. Hamadi, D. Monceau. Cyclic oxidation behavior of TBC systems with a Pt-rich γ -Ni+ γ' -Ni₃Al bond-coating made by SPS. *Oxidation of Metals*, 81, **2014**, pp 33-45
- [220] A. Scrivani, G. Rizzi, U. Bardi, C. Giolli, M. Muniz Miranda, S. Ciattini, A. Fossati, F. Borgioli. Thermal fatigue behavior of thick and porous thermal barrier coatings systems. *Journal of Thermal Spray Technology*, 16, **2007**, pp 816-821
- [221] G. Di Girolamo, F. Marra, M. Schioppa, C. Blasi, G. Pulci, T. Valente. Evolution of microstructural and mechanical properties of lanthanum zirconate thermal barrier coatings at high temperature. *Surface & Coating Technology*, 268, **2015**, pp 298-302
- [222] R. H. Hopkins, J. De Klerk, P. Piotrowski, M. S. Walker, M. P. Mathur. Thermal and elastic properties of silicate oxyapatite crystals. *Journal of Applied Physics*, 44 (6), **1973**, pp 2456-2458
- [223] Z. Qu, T. D. Sparks, W. Pan, D. R. Clarke. Thermal conductivity of the gadolinium calcium silicate apatites: effect of different point defect types. *Acta Materialia*, 59, **2011**, pp 3841-3850
- [224] N. P. Bansal, S. R. Choi. Properties of CMAS glass from desert sand. *Ceramics International*, 41, **2015**, pp 3901-3909
- [225] F. L. Toma, A. t Potthoff, L. M. Berger, C. Leyens. Demands, potentials, and economic aspects of thermal spraying with suspensions: a critical review. *Journal of Thermal Spray Technology*, 24 (7), **2015**, pp 1143-1152

Barrières thermiques par projection plasma de suspensions - Développement et caractérisation de microstructures à faible conductivité thermique

Mots clés : barrière thermique, projection plasma de suspension, conductivité thermique, structure colonnaire, résistance au cyclage

L'augmentation des températures de fonctionnement des turboréacteurs est un axe de développement privilégié dans l'industrie aéronautique. Une solution est l'amélioration des systèmes barrières thermiques. Ce travail de thèse s'intéresse au procédé de projection plasma de suspensions (SPS) qui permet d'envisager une amélioration significative des performances pour les prochaines générations de barrières thermiques, comparé au procédé d'évaporation sous faisceau d'électrons (EB-PVD). Le procédé SPS a en effet démontré une capacité à générer des microstructures colonnaires qui présentent un intérêt pour l'accommodation des contraintes thermo-mécaniques.

Une étude microstructurale a conduit à l'identification des paramètres influant sur les variations de morphologies des revêtements (taille de colonnes, distribution de taille, compacité). Deux nuances optimisées en zircone yttrée (YSZ), nommées colonnaire et colonnaire compacte, ont été caractérisées de façon approfondie afin de déterminer les bénéfices du procédé SPS. Ces nuances se caractérisent par une conductivité thermique inférieure à $1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, sur une plage de température allant de 25 à 1100 °C, soit des valeurs avantageuses par rapport à celles des revêtements EB-PVD ($1,3 - 1,5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$). La durée de vie des dépôts SPS, estimée par cyclage thermique, est au moins équivalente à un dépôt YSZ réalisé par EB-PVD et cyclé en même temps. Le résultat le plus élevé obtenu, supérieur à 2000 cycles, est particulièrement prometteur. La capacité de fonctionnalisation du procédé SPS a par ailleurs permis la réalisation de systèmes multifonctionnels comprenant un dépôt colonnaire YSZ et un dépôt homogène $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ en surface. Cette architecture bicouche a pour objectif de pallier les infiltrations chimiques de type CMAS ($\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) qui constituent un frein pour l'augmentation de la température de fonctionnement. Le caractère anti-CMAS du matériau $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ mis en forme par SPS a été évalué jusqu'à 1300 °C.

Thermal barrier coatings performed by suspension plasma spraying – Development and characterization of low thermal conductivity microstructures

Key words: thermal barrier coating, suspension plasma spraying, thermal conductivity, columnar structure, thermal cycling resistance

The increase of operating temperature of gas turbine engines is an issue of interest for the aeronautic industry. A solution is the enhancement of thermal insulation properties of thermal barrier coatings (TBCs). The present work is related to suspension plasma spraying process (SPS) that allows to consider significant improvements for the next generation of TBC systems, compared to the currently used process, namely electron beam physical vapor deposition (EB-PVD). Indeed, SPS process can produce columnar microstructures able to provide high thermo-mechanical compliance.

A microstructural study led to identify parameters which impacted the coating morphology (column size, distribution, and compaction). Two optimized yttria-stabilized zirconia (YSZ) microstructures were carefully characterized to highlight SPS process advantages. Low thermal conductivities ($< 1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) were obtained within a large temperature range (25 °C – 1100 °C), compared to EB-PVD YSZ coatings ($1,3 - 1,5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$). Thermal lifetime was estimated thanks to thermal cyclic fatigue tests. A similar level of thermal lifetime was reached with SPS coatings compared to EB-PVD one. Some SPS columnar coatings even showed more than 2000 cycles to failure. The ability of SPS to perform multifunctional systems, including a YSZ columnar structure with a homogeneous $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ coating on the top, was investigated. This architecture must provide a chemical protection to CMAS ($\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) aggressions. These contaminants would impede the increase of temperature in next generation of gas turbine engines. The anti-CMAS behavior was assessed for SPS $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ coatings until 1300 °C.