



HAL
open science

La voie sol-gel pour la mise en oeuvre de barrières thermiques aéronautiques : optimisation du procédé et étude de leur comportement mécanique

Fabien Blas

► **To cite this version:**

Fabien Blas. La voie sol-gel pour la mise en oeuvre de barrières thermiques aéronautiques : optimisation du procédé et étude de leur comportement mécanique. Matériaux. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2016. Français. NNT : 2016TOU30124 . tel-01492842

HAL Id: tel-01492842

<https://theses.hal.science/tel-01492842>

Submitted on 20 Mar 2017

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

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

Université Fédérale



Toulouse Midi-Pyrénées

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE TOULOUSE

Délivré par :

Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

Soutenu et présentée par **Fabien BLAS**

Le **14 avril 2016**

Titre :

**La voie sol-gel pour la mise en œuvre de barrières thermiques aéronautiques:
optimisation du procédé et étude de leur comportement mécanique**

ED AA : Sciences et Génie des Matériaux – Génie Mécanique, Mécanique des matériaux

Unité de recherche :

UMR 5085 Institut Carnot CIRIMAT

FRE CNRS 3687 Institut Clément Ader

Directeurs de thèse :

Florence ANSART

Philippe LOURS

Professeur – CIRIMAT, Université de Toulouse

Professeur – ICA, Ecole des Mines d'Albi

Rapporteurs :

John R. NICHOLLS

Fernando PEDRAZA DIAZ

Professeur – Université de Cranfield

Professeur – LaSIE, Université de La Rochelle

Autres membres du jury :

Armand COUJOU

Lisa PIN

Sandrine DULUARD

Thierry SENTENAC

Professeur Emérite – Université de Toulouse

Ingénieur – HERAKLES Groupe Safran, Le Haillan

Ingénieur de Recherche – CIRIMAT, Toulouse

Maître assistant – ICA, Ecole des Mines d'Albi

Président

Invité

Invité

Invité

« Tout vient à point à qui sait attendre »

François Rabelais

Remerciements

Ces travaux de thèse ont été effectués avec la collaboration de deux laboratoires : dans l'équipe Revêtement et Traitement de Surface du Centre Inter-universitaire de Recherche et d'Ingénierie des MATériaux à Toulouse et dans l'équipe Surface Usinage Matériau et Outillage de l'Institut Clément Ader sur le site d'Albi. Je tiens donc à remercier Philippe Tailhades et Thierry Cutard de m'avoir accueilli respectivement au CIRIMAT et l'ICA.

Je remercie également John R. Nicholls et Fernando Pedraza-Diaz pour avoir accepté de juger ce manuscrit en tant que rapporteurs. Je remercie aussi Armand Coujou et Lisa Pin qui m'ont fait l'honneur de participer à ce jury.

Il est venu le temps de remercier toute l'équipe encadrante de cette thèse Florence, Philippe, Sandrine, Vanessa, Jean-Pierre et Thierry. Je leur adresse mes plus sincères remerciements pour ces années passées notamment pour les discussions scientifiques que nous avons pu avoir, pour leur soutien tout au long de la thèse au niveau professionnel mais aussi au niveau personnel, leur compréhension, leur gentillesse et pour la confiance qu'ils m'ont témoigné.

Il est maintenant tant de remercier toutes les personnes rencontrées au CIRIMAT et à l'ICA Albi.

Merci à Lisa, Guigui et Etienne pour m'avoir transmis leur connaissance sur les barrières thermiques.

Ce manuscrit n'aurait pas pu être écrit sans les manips qui dans certains cas ont demandé l'assistance de personnes : merci à Jean-Mi pour ses nombreuses interventions sur le banc d'oxydation EVE, Vincent pour son aide apportée pour les manips de pulvérisation, MC pour sa disponibilité, Sabine pour son aide à l'analyse d'image et Serge pour la bonne humeur pendant les heures passées au MEB.

Je remercie deux bureaux en particulier, le bureau 3 au CIRIMAT ainsi que le bureau des C... (ils se reconnaîtront) à l'ICA où les moments de rigolade ont permis de détendre l'atmosphère notamment lors de la rédaction.

Je voudrais remercier tous les doctorants, qui pour certains sont devenus des amis, pour la bonne ambiance apportée. Merci à Guigui, US, Léo, Jess, Clairett, Imane, Flo, Roro, Etienne, Elodie, Paul, Jérémy, Ludo, Rémi le graphiste de l'ICA et les plus anciens comme SoufSouf, J-B et Papy.

Vient maintenant le temps de remercier toute ma famille pour leur soutien et leur patience pendant ces trois années de doctorat.

Sommaire

Introduction générale

Chapitre I : Barrières thermiques : Procédés d'élaboration, sollicitations environnementales et modes d'endommagements	5
I.1. Les barrières thermiques	9
I.1.1. Historique	9
I.1.2. Système barrière thermique.....	10
I.1.2.1. Les superalliages base Nickel	11
I.1.2.2. La sous-couche de liaison	11
I.1.2.3. La couche d'alumine (TGO)	13
I.1.2.4. La barrière thermique	14
I.2. Barrières thermiques conventionnelles	19
I.2.1. Les barrières thermiques colonnaires EB-PVD	19
I.2.1.1. Principe	19
I.2.1.2. Méthode de dépôt	20
I.2.1.3. Applications.....	21
I.2.2. Les barrières thermiques lamellaires APS.....	22
I.2.2.1. Principe	22
I.2.2.2. Structure et propriétés des dépôts.....	23
I.3. Procédé alternatif : le procédé sol-gel	24
I.3.1. Principe du procédé sol-gel.....	24
I.3.2. Du sol vers l'oxyde.....	24
I.3.3. Méthodes de dépôts.....	26
I.3.4. Méthodes de renforcement et endommagements spécifiques	29
I.3.4.1. Renforcement par trempage-retrait (dip-coating)	29
I.3.4.2. Renforcement par pulvérisation (spray-coating)	30
I.3.4.3. Renforcement par électrophorèse.....	31
I.3.4.3.i. Les dépôts électrophorétiques	31
I.3.4.3.i.a) Historique	31
I.3.4.3.i.b) Définition	32
I.3.4.3.ii. Cinétique des dépôts	32
I.3.4.3.iii. Facteurs gouvernant sur les dépôts par électrophorèse.....	33
I.3.4.3.iii.a) Le potentiel zêta	33
I.3.4.3.iii.b) Viscosité.....	34
I.3.4.3.iii.c) Conductivité.....	34
I.3.4.3.iii.d) Différence de potentiel.....	34
I.3.4.3.iv. Electrophorèse en milieu aqueux ou en milieu alcoolique	35

I.4. Comportement et sollicitations des barrières thermiques	36
I.4.1. Endommagements et caractérisations intrinsèques.....	38
I.4.1.1. Endommagement par oxydation.....	38
I.4.1.2. Endommagement par écaillage.....	39
I.4.1.3. Caractérisation de la ténacité par essai de flexion	42
I.4.2. Endommagement et caractérisations extrinsèques	44
I.4.2.1. Endommagements par érosion.....	44
I.4.2.1.i. L'érosion.....	44
I.4.2.1.ii. Dommage par des corps étrangers : Foreign Objet Damage (FOD).....	45
I.4.2.1.iii. Dommage de compaction.....	45
I.4.2.2. Caractérisation de la ténacité par indentation interfaciale	46

Chapitre II : Techniques expérimentales	49
II.1. Caractérisations physico-chimiques, microstructurales et structurales	54
II.1.1. Mesures rhéologiques	54
II.1.2. Observations microstructurales	54
II.1.2.1. Préparations des échantillons	54
II.1.2.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)	55
II.1.2.3. Microscopie optique numérique 3D	55
II.1.3. Caractérisation de l'état de surface	55
II.1.4. Diffraction des rayons X	56
II.1.5. Analyse d'images	57
II.1.5.1. Paramètres dimensionnels des réseaux de fissures	57
II.1.5.1.i. Densité de fissures	57
II.1.5.1.ii. Surface des cellules	57
II.1.5.1.iii. Longueur et largeur moyennes des fissures	58
II.1.5.2. Evolution de l'épaisseur de la couche TGO et de l'effet « rumpling »	59
II.2. Oxydation des barrières thermiques	61
II.2.1. Description du pilote d'oxydation	61
II.2.1.1. Description générale	61
II.2.1.2. Performances du banc	63
II.2.2. Oxydation isotherme	64
II.3. Ténacité apparente des barrières thermiques	64
II.3.1. Nano-indentation	64
II.3.2. Micro et Macro duromètre	65
II.3.2.1. Macro-duromètre	65
II.3.2.2. Micro-duromètre	65

Chapitre III : Elaboration et caractérisations de barrières thermiques par voie sol-gel.....	67
III.1. Formulation et synthèse des sols de zircone yttrée.....	71
III.1.1. Elaboration de la poudre d'aérogel	72
III.1.2. Mise en œuvre du sol chargé	75
III.1.3. Choix du dispersant de substitution au Beycostat C213	77
III.1.3.1. Etude rhéologique des barbotines	78
III.1.3.1.i. Cas du Beycostat C213 dispersant de référence.....	78
III.1.3.1.ii. Cas de l'Hypermer KD2	79
III.1.3.1.iii. Cas du PVP Mw 55000.....	80
III.1.3.1.iv. Cas du PVP Mw 3500	81
III.1.3.2. Etude rhéologique des sols chargés.....	82
III.2. Mise en forme des dépôts	84
III.2.1. Préparation des substrats.....	84
III.2.2. Conditions de dépôts	84
III.2.2.1. Elaboration des barrières thermiques	84
III.2.2.2. Renforcement du réseau de microfissures	86
III.2.2.2.i. Renforcement par pulvérisation	86
III.2.2.2.ii. Renforcement par électrophorèse	87
III.3. Comparaison microstructurale des barrières thermiques C213 et PVP	88
III.3.1. Diamètre moyen des cellules, longueur et largeur de fissures	88
III.3.1.1. Comparaison microstructurale du réseau de microfissures de BT _{C213} et BT _{PVP}	89
III.3.1.2. Comparaison microstructurale du réseau de microfissures pour des viscosités de sol chargé différentes dans le cas du PVP	95
III.3.1.3. Comparaison microstructurale du réseau de microfissures pour des échantillons renforcés et non renforcés.....	100
III.3.2. Etude profilométrique des réseaux de microfissures.....	104
III.3.2.1. Profilométrie des réseaux de microfissures de BT _{C213} et BT _{PVP}	105
III.3.2.2. Profilométrie des réseaux de microfissures pour des BT _{PVP-NC} à différentes viscosités de sol chargé	107
III.3.2.3. Profilométrie des réseaux de microfissures pour des BT _{PVP-NC} , BT _{PVP-Elec} et BT _{PVP-SC}	109
III.4. Caractérisation de BT_{PVP} et BT_{C213} en oxydation cyclique	111
III.5. Corrélation entre les paramètres dimensionnels des réseaux de microfissures et le comportement en oxydation cyclique.....	119
III.5.1. Etude des paramètres dimensionnels du réseau de microfissures en fonction de l'épaisseur de la barrière thermique après frittage.....	119

III.5.2. Evolution des paramètres dimensionnels du réseau de microfissures en fonction du vieillissement en oxydation cyclique.....	123
III.6. Conclusions	130

Chapitre IV : Ténacités interfaciales apparentes des barrières thermiques issues des voies sol-gel et EB-PVD.....	133
IV.1. Vieillessement des barrières thermiques.....	139
IV.1.1. Préparation des barrières thermiques.....	139
IV.1.2. Oxydation des barrières thermiques.....	140
IV.1.3. Conduite expérimentale des indentations.....	141
IV.2. Principe de l'indentation et de l'évaluation de la ténacité interfaciale	142
IV.2.1. Mise en œuvre de l'essai.....	142
IV.2.2. Détermination du module d'élasticité et de la dureté.....	145
IV.3. Ténacités interfaciales apparentes selon les conditions de vieillissement..	149
IV.3.1. Cas des barrières thermiques issues de la voie EB-PVD.....	149
IV.3.2. Cas des barrières thermiques issues de la voie sol-gel	152
IV.4. Discussion sur les mécanismes de fissuration interfaciale.....	163
IV.5. Conclusions.....	175
Conclusions générales et perspectives.....	179
Bibliographie	185
Liste des figures	195
Liste des tableaux.....	201

Introduction générale

Augmenter le rendement des turboréacteurs est un objectif permanent dans le domaine aéronautique. Les performances des turbomachines sont en particulier améliorées par l'élévation de la température d'entrée turbine (TET) au sein même des systèmes. Dans certains cas, les températures atteintes sont voisines des températures de fusion des superalliages base nickel constitutifs des parties les plus chaudes, ce qui à court terme, peut provoquer des endommagements irrémédiables. Pour répondre à cette problématique, les motoristes ont mis en place des procédés innovants permettant d'isoler thermiquement ces pièces, notamment les aubes de la turbine haute pression. Ces pales de turbine sont situées en sortie de la chambre de combustion, qui est une des parties les plus chaudes des turboréacteurs. Lorsque le moteur fonctionne à plein régime, elles sont soumises à des conditions critiques avec d'une part, des contraintes thermomécaniques élevées, et d'autre part des agressions environnementales sévères comme l'oxydation ou encore la corrosion à haute température. Ainsi, les aubes de turbines sont des systèmes multi-matériaux de constitution multicouches composés d'un superalliage monocristallin base nickel sur lequel est déposée une sous-couche de liaison de type (NiPt)Al. Cet ensemble représente le substrat sur lequel croît une couche d'oxyde Al_2O_3 qui évolue en fonction de la température et du temps de maintien à haute température, revêtu par le dépôt céramique réfractaire appelé barrière thermique servant d'isolant thermique et protégeant le système des gaz de combustion. Plus récemment, une technologie innovante introduisant des trous de refroidissement au sein des pales de turbines lors de leur fabrication a permis d'intensifier la diminution de température des aubes en fonctionnement, toujours dans le but d'augmenter les rendements thermodynamiques.

Aujourd'hui le revêtement barrière thermique utilisé conventionnellement est une zircone partiellement stabilisée avec de l'yttrine. Ce type de céramique possède des propriétés intéressantes telles qu'une conductivité thermique assez faible, une bonne stabilité à haute température ($>1000^\circ C$) et un coefficient de dilatation thermique élevé compatible avec ceux des métaux constituant la structure des aubes. A l'heure actuelle, deux procédés en voie physique sont utilisés pour élaborer des systèmes barrières thermiques industriels. Ces deux techniques engendrent des microstructures totalement différentes ce qui induit des propriétés des barrières thermiques variables. En effet, le procédé EB-PVD (Electron Beam Physical Vapor Deposition), génère une microstructure de type colonnaire d'orientation perpendiculaire au substrat. Le principal avantage de cette microstructure réside dans le fait qu'elle permet de bien accommoder les contraintes thermomécaniques provoquées par l'accumulation des cycles thermiques. En revanche, en raison de son caractère directionnel, cette microstructure ne permet pas d'optimiser les propriétés d'isolation thermique. Du fait des bonnes propriétés structurales, ce type de revêtement est plutôt utilisé dans des zones

sollicitées mécaniquement comme les aubes de turbines par exemple. Le second procédé utilisé industriellement est le procédé APS (Atmospheric Plasma Spraying) qui, lui, engendre une microstructure lamellaire d'orientation parallèle au substrat. Ce type de structure, elle aussi directionnelle, possède une conductivité thermique faible. Par contre, d'un point de vue thermomécanique, cette structure ne permet pas de résister de manière optimale aux contraintes liées aux cycles thermiques. C'est la raison pour laquelle ce type de barrière thermique est davantage dédié aux parties moins sollicitées mécaniquement comme les chambres de combustion par exemple.

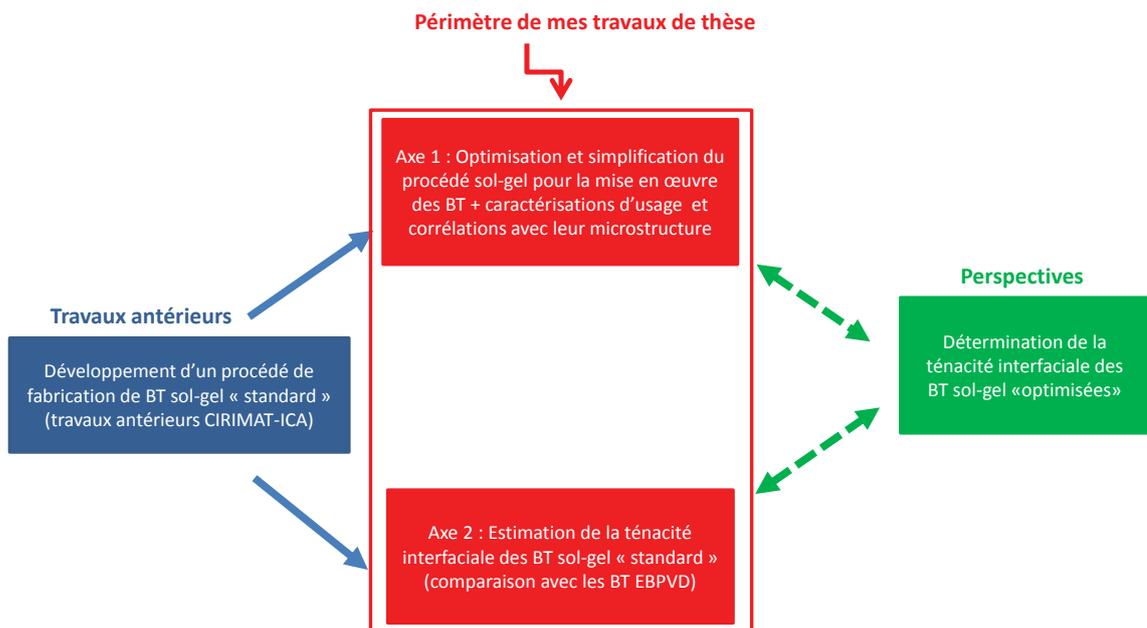
Depuis de nombreuses années, les recherches se sont orientées vers le développement de procédés alternatifs permettant d'obtenir des barrières thermiques avec une microstructure moins orientée que par les procédés conventionnels, leur conférant ainsi des propriétés thermiques et mécaniques différentes. Des techniques d'élaboration telles que la projection plasma de solutions de précurseurs (SPPS), l'électrophorèse, l'électrodéposition ou encore la voie sol-gel sont développées pour élaborer des nouveaux types de barrières thermiques. Cette dernière méthode d'élaboration est particulièrement attractive car elle permet de mettre en forme des revêtements de microstructure non directionnelle présentant une porosité équiaxe uniformément répartie. Il s'agit d'un compromis intéressant entre les revêtements APS très isolants mais peu résistants du point de vue mécanique et les revêtements EB-PVD mécaniquement performants mais dont la conduction thermique n'est pas optimisée. La mise en œuvre par trempage-retrait ou pulvérisation est simple et réalisée à température ambiante. Ceci lui confère, au-delà de son intérêt technologique, un atout supplémentaire du point de vue économique.

Dans le cadre de ces travaux de thèse pluridisciplinaires où se rencontrent synthèse et mise en forme des matériaux, mécanique et thermomécanique, deux axes principaux ont été développés en parallèle (voir le synoptique mentionné ci-dessous) :

- 1) Un premier volet a concerné l'optimisation (et la simplification) du protocole d'élaboration par voie sol-gel en partant de formulations issues d'une expérience déjà riche dans nos laboratoires. Un des objectifs ici a été d'identifier, de mettre au point et de fiabiliser les paramètres les plus influents du procédé ainsi que de vérifier par l'expérience que les matériaux issus de ces développements démontrent une durée de vie en oxydation cyclique au moins comparable à celle caractéristique des barrières thermiques conventionnelles.
- 2) Parallèlement, le second axe du travail a porté sur une première évaluation de propriétés mécaniques en particulier la ténacité interfaciale de ces systèmes en s'attachant

à positionner les barrières thermiques issues de la voie sol-gel par rapport aux barrières thermiques conventionnelles (en particulier celles issues de la voie EB-PVD). Un essai simple d'indentation interfaciale a été mis en œuvre en suivant une approche microstructurale.

Un point important à souligner est que les 2 axes de travail ayant été menés en parallèle, l'évaluation des propriétés mécaniques dans ce cas n'a porté que sur l'étude comparative entre les barrières thermiques EBPVD et celles issues de la voie sol-gel « standard » et non celles issues du protocole optimisé.



Le **premier axe** de cette thèse est donc d'optimiser le procédé d'élaboration des barrières thermiques par voie sol-gel, avec notamment une attention particulière portée sur le choix du dispersant utilisé dans une nouvelle formulation proposée dans le cadre de ces travaux. En effet, lors de la mise en œuvre des revêtements, la nature du milieu dispersif dans lequel les poudres actives sont incorporées est essentielle car l'homogénéité de la suspension va conditionner les propriétés de la barrière en termes d'adhérence et de conformité. Toujours dans ce premier axe, une étude sur les techniques de renforcement a également été menée et compare diverses techniques de mise en forme comme le procédé de pulvérisation et l'électrophorèse, nouvelle pour ce type d'applications qui permet, sous l'action d'un champ électrique, l'apport de matière sur les parties les plus conductrices des barrières thermiques. Ceci peut donc être d'un grand intérêt pour le comblement des fissures par exemple. Ainsi, les différents types de barrière obtenus, caractérisés par analyse d'images afin de suivre des paramètres microstructuraux d'intérêt et leur évolution dans le temps sont alors testés en oxydation cyclique pour déterminer leur durée de vie.

Le **second axe** de cette thèse est de comprendre et d'interpréter les mécanismes d'endommagement des barrières thermiques EB-PVD et sol-gel en les caractérisant selon une approche mécanique *ex situ* visant à estimer les paramètres de ténacité interfaciale contrôlant les phénomènes d'écaillage, principal vecteur d'endommagement en service. Il s'agit également d'évaluer les effets des vieillissements par maintien isotherme ou cyclique à haute température, en discutant l'influence de différents paramètres microstructuraux sur l'évolution des propriétés de résistance à l'amorçage et à la propagation de fissures interfaciales.

Ainsi, en suivant cette démarche, le manuscrit est articulé autour de quatre chapitres :

Le **premier chapitre** présente un état de l'art sur la fabrication, les contraintes en service et la caractérisation des barrières thermiques. Le système barrière thermique multicouche complexe est décrit en définissant le rôle de chaque couche. Ensuite, l'élaboration industrielle de ces barrières est présentée, puis la mise en œuvre par un procédé alternatif, le procédé sol-gel, est détaillée. Enfin, les principales sollicitations et endommagements associés sont discutés.

Dans le **deuxième chapitre**, les différents moyens d'élaboration et de caractérisations physico-chimiques, microstructurales et mécaniques mis en œuvre pour caractériser les barrières thermiques sont explicités.

Le **troisième chapitre** se focalise sur la démarche d'optimisation du procédé d'élaboration de barrières thermiques par voie sol-gel (Axe 1). A partir de l'identification des paramètres clefs du procédé sol-gel, diverses microstructures sont développées en liaison avec l'objectif principal qui est de garantir des revêtements capables de supporter les contraintes thermomécaniques et les agressions environnementales liées aux cycles d'oxydation au même niveau de sollicitations que les barrières thermiques conventionnelles EB-PVD. Le comportement et la durée de vie en oxydation cyclique sont appréciés au travers d'essais réalisés sur un banc entièrement automatisé et instrumenté de caméra CCD, de thermocouples et d'un pyromètre permettant le suivi *in situ* des phases de refroidissement particulièrement endommageantes, en fonction de la température et du temps. L'acquisition en continu des séquences vidéométriques permet un post-traitement par analyse d'images utilisé pour corrélérer l'évolution du comportement en service aux changements microstructuraux et morphologiques.

Enfin, le **quatrième et dernier chapitre** concerne la caractérisation mécanique des barrières thermiques EB-PVD et sol-gel « standard » et l'étude des mécanismes d'endommagement en lien avec la microstructure fine des interfaces entre couches successives (Axe 2). Il permet de mettre en perspective le potentiel du procédé sol-gel comme une alternative intéressante et crédible au procédé EB-PVD.

**Chapitre I : Barrières thermiques : Procédés
d'élaboration, sollicitations environnementales et
modes d'endommagements**

Introduction générale

Chapitre I : Barrières thermiques : Procédés d'élaboration, sollicitations environnementales et modes d'endommagements	5
I.1. Les barrières thermiques	9
I.1.1. Historique	9
I.1.2. Système barrière thermique.....	10
I.1.2.1. Les superalliages base Nickel	11
I.1.2.2. La sous-couche de liaison	11
I.1.2.3. La couche d'alumine (TGO)	13
I.1.2.4. La barrière thermique.....	14
I.2. Barrières thermiques conventionnelles	19
I.2.1. Les barrières thermiques colonnaires EB-PVD	19
I.2.1.1. Principe	19
I.2.1.2. Méthode de dépôt	20
I.2.1.3. Applications.....	21
I.2.2. Les barrières thermiques lamellaires APS.....	22
I.2.2.1. Principe	22
I.2.2.2. Structure et propriétés des dépôts.....	23
I.3. Procédé alternatif : le procédé sol-gel	24
I.3.1. Principe du procédé sol-gel.....	24
I.3.2. Du sol vers l'oxyde.....	24
I.3.3. Méthodes de dépôts.....	26
I.3.4. Méthodes de renforcement et endommagements spécifiques	29
I.3.4.1. Renforcement par trempage-retrait (dip-coating)	29
I.3.4.2. Renforcement par pulvérisation (spray-coating)	30
I.3.4.3. Renforcement par électrophorèse.....	31
I.3.4.3.i. Les dépôts électrophorétiques	31
I.3.4.3.i.a) Historique	31
I.3.4.3.i.b) Définition	32
I.3.4.3.ii. Cinétique des dépôts	32
I.3.4.3.iii. Facteurs gouvernant sur les dépôts par électrophorèse.....	33
I.3.4.3.iii.a) Le potentiel zêta	33
I.3.4.3.iii.b) Viscosité.....	34
I.3.4.3.iii.c) Conductivité.....	34
I.3.4.3.iii.d) Différence de potentiel.....	34
I.3.4.3.iv. Electrophorèse en milieu aqueux ou en milieu alcoolique.....	35

I.4. Comportement et sollicitations des barrières thermiques	36
I.4.1. Endommagements et caractérisations intrinsèques.....	38
I.4.1.1. Endommagement par oxydation.....	38
I.4.1.2. Endommagement par écaillage.....	39
I.4.1.3. Caractérisation de la ténacité par essai de flexion	42
I.4.2. Endommagement et caractérisations extrinsèques	44
I.4.2.1. Endommagements par érosion.....	44
I.4.2.1.i. L'érosion.....	44
I.4.2.1.ii. Dommage par des corps étrangers : Foreign Objet Damage (FOD).....	45
I.4.2.1.iii. Dommage de compaction.....	45
I.4.2.2. Caractérisation de la ténacité par indentation interfaciale	46

I.1. Les barrières thermiques

I.1.1. Historique

Depuis les années 60, la température des gaz d'entrée de turbine ne cesse d'augmenter. Cette augmentation a pour but d'améliorer le rendement thermodynamique des turboréacteurs. La zone où la température est la plus élevée se situe à l'arrière du turboréacteur, là où sont injectés les gaz d'échappement comme cela est illustré sur le schéma de la Figure 1.

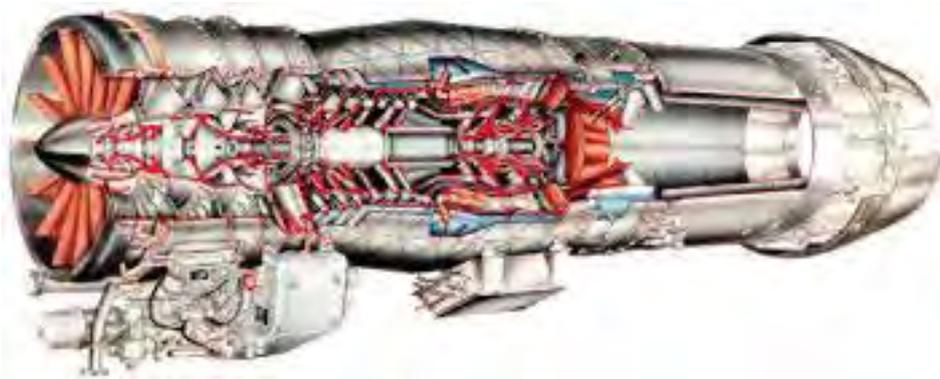


Figure 1 : Schéma du moteur M88 de Snecma [1]

Les progrès dans le rendement des moteurs sont rendus possibles par l'amélioration des superalliages utilisés. Les aubes de turbines sont élaborées à partir de superalliages base nickel de structure cubique à faces centrées et durcis par une fraction volumique de phase γ' , pouvant atteindre 70 à 80%. Une augmentation de la fraction volumique de ces derniers permet d'améliorer les propriétés mécaniques en traction et en fluage.

La recherche sur les matériaux utilisés pour élaborer les aubes de turbines de turboréacteur d'avion a vu le jour aux Etats Unis [2]. La découverte des superalliages constitue une grande avancée technologique dans le développement des matériaux permettant ainsi d'augmenter la tenue mécanique et thermomécanique des pièces à haute température. Vers la fin des années 1940, les recherches sur les matériaux hautes températures réunissaient une large gamme de matériaux allant des aciers inoxydables aux matériaux réfractaires, en passant par les cermets. Vers la fin des années 1950, le potentiel d'utilisation des superalliages base cobalt et base nickel a été rendu possible par les progrès de la métallurgie et des procédés d'élaboration [3].

Les performances des moteurs sont directement liées à la température d'entrée de turbine (TET). Une augmentation de 50°C de la TET améliore d'environ 10% la poussée spécifique d'un turboréacteur militaire double flux supersonique. Il faut savoir que la température de la TET a

augmenté de 15°C de 1960 à 1980. La réussite des développements des turbines haute température tient à la compatibilité entre les matériaux et les conceptions de refroidissement complexe. La recherche d'une résistance accrue des matériaux à haute température amène à s'intéresser à la tenue à la corrosion et à l'oxydation. Certains éléments d'alliages ajoutés permettent de lutter contre ces phénomènes mais afin d'améliorer encore plus ces propriétés, des revêtements ont été introduits dans les années 1960. Cette couche permet de limiter la diffusion des composés liquides ou gazeux vers le substrat mais aussi la diffusion d'éléments du substrat vers la surface où ils réagiraient. Les mécanismes de corrosion et d'oxydation peuvent intervenir tour à tour ou simultanément dans les moteurs. Pour des températures inférieures à 700°C, les sels de sodium s'acidifient et la corrosion est causée par la formation du trioxyde de soufre SO_3 à forte concentration. Pour des températures entre 850°C et 950°C, la corrosion à chaud est causée par le sulfate de sodium Na_2SO_4 dissous dans les gaz. Au-dessus de 950°C, l'oxydation devient prépondérante [4,5].

Une pièce revêtue constitue un système dont la durée de vie peut être influencée par la protection. Ainsi, la composition et le procédé d'élaboration des barrières thermiques tiennent une place importante dans les propriétés du système final.

I.1.2. Système barrière thermique

Le système barrière thermique étudié est un système multicouches qui a pour but de protéger les superalliages de l'oxydation à haute température. Comme le présente la Figure 2, le système barrière thermique est composé de quatre couches différentes :

- Un superalliage base nickel monocristallin, qui a pour fonction d'assurer une bonne stabilité mécanique du système « barrière thermique » à haute température (substrat).
- Une sous-couche déposée sur le superalliage dont la fonction est d'augmenter la résistance à la corrosion mais elle permet aussi une bonne adhérence des céramiques et enfin, cette sous-couche joue un rôle important dans l'accommodation des contraintes de dilatation thermique.
- Une couche d'oxyde dont la formation se fait sur la sous-couche. L'épaisseur de cette couche augmente à haute température grâce à la diffusion de l'oxygène à travers la céramique et à la diffusion de l'aluminium de la sous-couche (alumino-formeur).
- Une couche de céramique qui forme la barrière thermique et qui est dans notre cas une zircone stabilisée par l'yttrine. Cette céramique a pour avantage d'avoir une faible conductivité thermique ce qui a pour conséquence un gradient de température élevé ($1^\circ C/\mu m$) lorsque l'aube est refroidie par des gaz internes froids. Les épaisseurs de revêtement déposés sont comprises entre 120 et 200 μm .

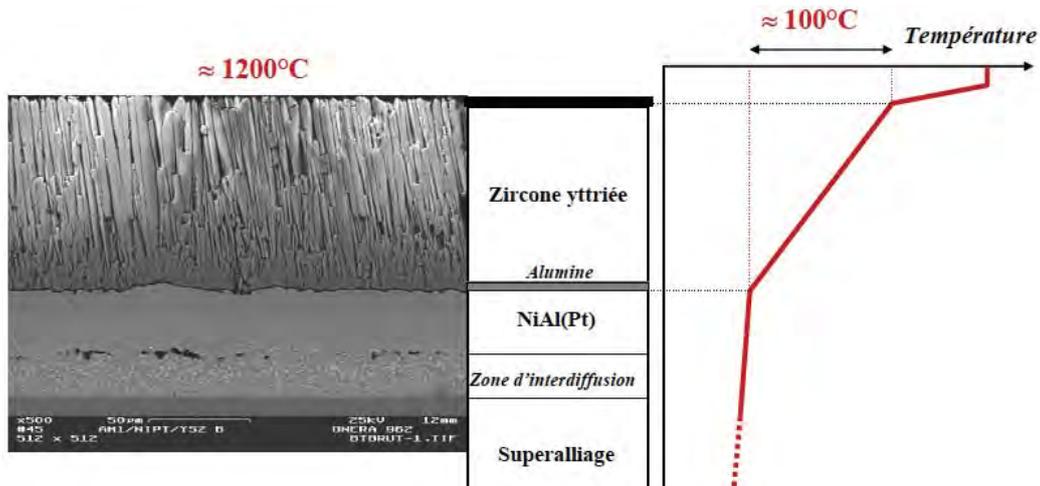


Figure 2 : Micrographie MEB d'un système barrière thermique avec ses différents constituants. Schéma montrant la perte de température dans le système barrière thermique [6]

1.1.2.1. Les superalliages base Nickel

Les superalliages monocristallins sont utilisés dans le domaine de l'aéronautique et notamment pour les aubes de turbines de turboréacteur. Le superalliage utilisé dans cette étude est de type AM1 dont les teneurs en différents éléments sont données dans le Tableau 1. Il est constitué d'une matrice austénitique γ -NiAl qui a une structure cubique à faces centrées. Cette matrice est renforcée par une précipitation γ' -Ni₃Al ce qui lui permet d'obtenir une dureté de 440 Hv. Ce monocristal a l'avantage d'être exempt de joints de grains ce qui lui confère une excellente tenue en fluage.

Superalliage	Ni	Cr	Co	Mo	W	Al	Ti	Ta
AM1 (%mas)	Bal.	7,8	6,5	2	5,7	5,2	1,1	7,9

Tableau 1 : Teneur en éléments constituant le superalliage AM1

1.1.2.2. La sous-couche de liaison

La sous-couche de liaison dans le système barrière thermique a pour but d'assurer une bonne compatibilité mécanique mais aussi chimique entre le substrat et la céramique. Cette couche sert de réservoir d'aluminium afin de générer à haute température une couche d'alumine. Elle permet ainsi une bonne accommodation des différences de coefficients de dilatation thermique entre les différentes couches. De plus, cette sous-couche a un rôle important contre la corrosion à haute température, elle joue le rôle de barrière de diffusion.

Il existe deux catégories de sous-couches de liaison.

- La première est de type MCrAlY (avec M = Ni et/ou Co). Cette couche est généralement déposée par projection plasma à basse pression. Elle est constituée d'une matrice γ contenant une

dispersion de phase β -NiAl de structure cubique simple et de précipités de phase γ' -Ni₃Al, qui sont à l'origine du durcissement structural et donc des propriétés mécaniques de ces alliages. Le chrome (environ 20%_{mas}) est en quantité suffisante pour former des précipités de type γ -Ni(Cr,Al) plutôt que γ' -Ni₃Al [7]. Cette précipitation permet d'utiliser moins d'aluminium que dans le cas où il n'y a pas de chrome. L'aluminium résiduel va donc être disponible en plus grande quantité et va permettre de former la couche d'alumine. L'yttrium est, quant à lui, ajouté en faible concentration (0,3 à 0,5 %_{mas}). Il permet d'améliorer la performance de la couche d'alumine en se comportant comme site accepteur d'atomes de soufre, diffusant depuis le superalliage et ayant des effets néfastes sur l'adhérence de la couche d'alumine par exemple par création de cavités (Figure 3) [8].

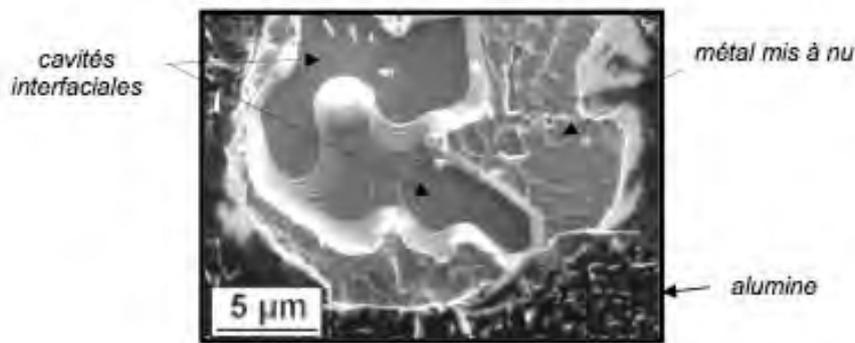


Figure 3 : Cavités à l'interface alumine/(Ni,Pt)Al (zone écaillée) [9]

- Le deuxième type de sous-couche est un aluminure de nickel modifié au platine (Ni, Pt) Al. Le platine est électrodéposé sur le superalliage, une aluminisation est alors réalisée, soit par dépôt chimique en phase vapeur, soit par cémentation. Cette couche peut être schématisée en deux zones, une zone interne et une zone externe. La couche interne (inférieure) est caractérisée par la présence de précipités γ' -Ni₃Al. La zone externe (supérieure) est constituée de (Ni, Pt) Al de structure β cubique centrée [10].

Dans notre cas d'étude, la sous-couche de liaison utilisée est de type (Ni, Pt) Al.

Il a été vu dans la littérature que l'apport de platine dans la couche de liaison améliore le comportement en oxydation du superalliage et de la couche d'alumine plus communément appelée TGO (Thermally Grown Oxide) pour simplifier. Par contre, la déformation de surface de la couche de liaison ne peut être évitée [7, 11, 12] ce qui à terme peut altérer les propriétés d'adhérence et donc avoir une influence sur la durée de vie du système. Plusieurs hypothèses ont été émises pour montrer les mécanismes permettant une amélioration de la tenue à l'oxydation [12-16].

- En effet, l'apport de platine augmenterait l'adhérence de la couche d'alumine avec la couche de liaison en diminuant les contraintes de croissance dans la TGO, et en formant une accroche mécanique par des points d'ancrages.
- De plus, il est reporté que le platine a un effet sur la stabilité de β -NiAl, retardant la

transformation de β -NiAl en γ' -Ni₃Al [12].

- Dans d'autres travaux, il a été montré que le platine pourrait réduire les effets néfastes de l'élément résiduel soufre. Cet élément est présent en tant qu'impuretés dans le superalliage. Le platine permettrait de diminuer la formation de cavités à l'interface couche de liaison/couche d'alumine [13, 14].
- Le platine favoriserait aussi la formation d'une couche d'alumine très adhérente [15, 16].

1.1.2.3. La couche d'alumine (TGO)

La couche qui croît entre la sous-couche et le revêtement en céramique est une couche d'alumine. Pour une température supérieure à 1100°C, l'alumine stable est de type α -Al₂O₃. Notons qu'avant cela, plusieurs types d'alumine métastables ont été formés comme γ -Al₂O₃, δ -Al₂O₃ et θ -Al₂O₃. Ces oxydes métastables ont une cinétique de formation plus rapide que l'alumine α comme il est montré sur la Figure 4. La TGO α -Al₂O₃ est créée lors de l'élaboration de la sous-couche et son épaisseur croît pendant les cycles d'oxydation lorsqu'elle est en contact avec les gaz de combustion à haute température. Néanmoins, cette phase peut être obtenue avant le dépôt de la céramique en traitant le substrat à 950°C pendant 2 heures sous vide secondaire ($5 \cdot 10^{-4}$ mbar) [17]. Ce traitement est appelé « pré-oxydation », et est nécessaire pour obtenir la couche d'alumine α . Son accroissement d'épaisseur est ensuite conditionné par la diffusion de l'oxygène au travers de la couche céramique et de la diffusion de l'aluminium provenant de la sous-couche. L'épaisseur initiale de la couche d'alumine est d'environ 0,5 micromètre. Cette couche a pour principal rôle de servir de barrière de diffusion. Elle permet une meilleure accroche de la barrière thermique sur le substrat.

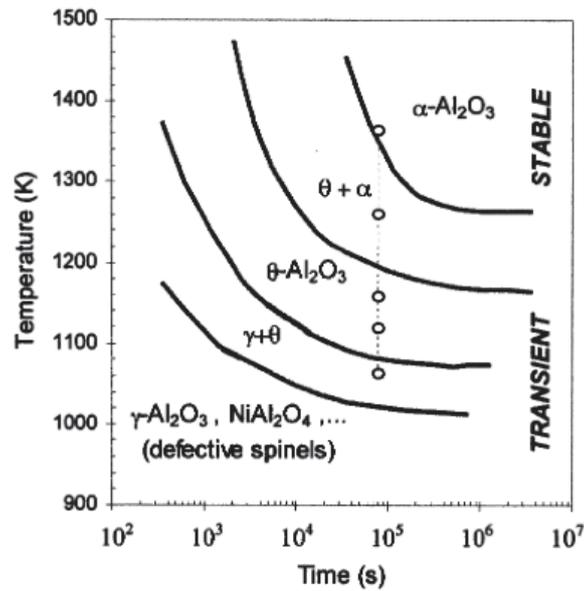


Figure 4 : Diagramme Transformation - Temps - Température pour une température élevée d'un alliage β -NiAl [18]

1.1.2.4. La barrière thermique [19]

La partie thermiquement isolante du système est généralement une céramique de zircone yttrée partiellement stabilisée (YPSZ : Ytria Partially Stabilized Zirconia, ZrO_2 à 6-9% massique de Y_2O_3). La zircone est un oxyde réfractaire qui possède l'avantage d'avoir des propriétés intéressantes tant du point de vue chimique (par son inertie), que du point de vue mécanique (par sa dureté et sa ténacité).

- i) Ce matériau est caractérisé par une faible conductivité thermique (de l'ordre de $2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ au dessus de 800°C). Cette propriété est très intéressante pour protéger le substrat à haute température.

- ii) Ce matériau possède un coefficient de dilatation élevé pour une céramique ($10\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Cette valeur s'adapte au mieux à la valeur du coefficient de dilatation thermique du substrat ($14\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$).

La zircone pure possède trois variétés allotropiques différentes qui sont dépendantes de la température (Figure 5).

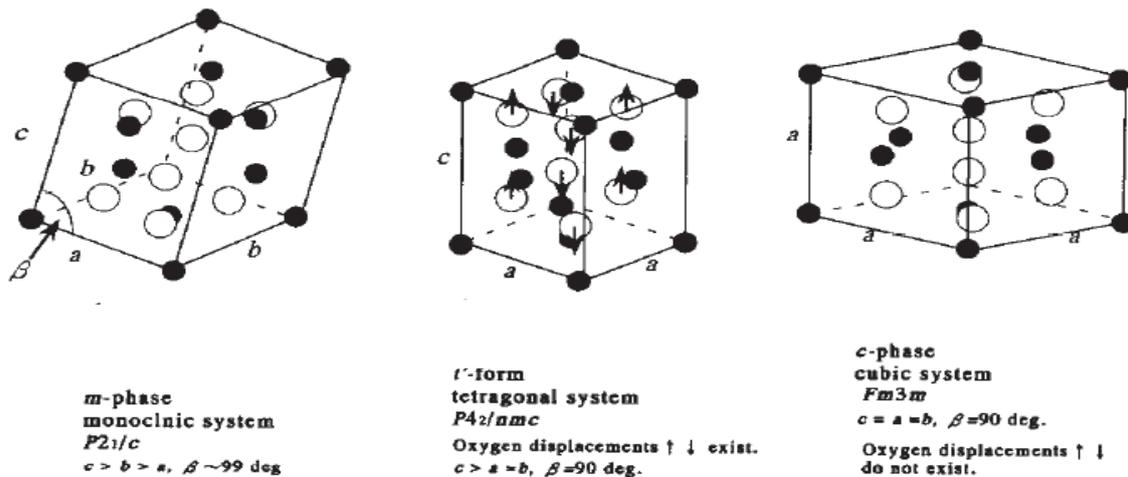


Figure 5 : Les différentes variétés allotropiques de la zircone : monoclinique, quadratique et cubique [20]

La première forme cristallographique est la forme monoclinique de la température ambiante jusqu'à la température de 1170°C, le zirconium est alors coordonné par 7 ions d'oxygène. La deuxième est la forme quadratique de 1170°C à 2300°C, la dernière forme est cubique de 2300°C jusqu'au point de fusion de la zircone pure vers 2710°C.

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

Lors de la dilatation thermique, la structure se relaxe partiellement (voire totalement si la température est très élevée) permettant ainsi d'obtenir une plus grande symétrie. Ainsi, la zircone monoclinique devient quadratique ou tétragonale à partir de 1100°C environ (sous pression atmosphérique). La phase quadratique (6100 kg.m^{-3}) est plus dense que la phase monoclinique (5830 kg.m^{-3}), se rapprochant ainsi de la structure fluorine CaF_2 puisque les ions Zr^{4+} se trouvent coordonnés par 8 ions O^{2-} . Cependant, les positions des anions sont légèrement décalées par rapport à ce qu'elles devraient être dans une structure fluorine idéale. La phase quadratique est obtenue plus facilement grâce à l'ajout d'oxyde d'yttrium. En effet, les ions Y^{3+} viennent substituer les ions Zr^{4+} ce qui engendre un changement de stœchiométrie de l'oxyde. L'équilibre des charges est assuré par la création de lacunes anioniques et le matériau obtenu peut alors être écrit sous la forme $\text{Zr}_{2-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-x/2}\text{V}_{x/2}$. Si le nombre de lacunes anioniques augmente, le réseau cristallin est moins contraint, ce qui facilite la transformation de la zircone monoclinique en zircone quadratique voire même cubique. Suivant la quantité de dopant introduite dans la zircone, il est possible de stabiliser la forme

cubique seule (quantité de dopant importante). On dit dans ce cas là que la zircone est totalement stabilisée et elle se note FSZ (Fully Stabilized Zirconia).

La phase quadratique t est dite « transformable » par le fait qu'elle se transforme en phase monoclinique sous l'action d'une contrainte. Ce mécanisme présente un grand intérêt pour l'ingénierie des céramiques dans la mesure où le matériau peut être associé à un changement de volume avec une pseudo plasticité.

La phase métastable t' est dite « non transformable » car elle ne se transforme pas en phase monoclinique sous l'action d'une contrainte. Cette phase est très recherchée pour l'application barrière thermique. Les phases t et t' peuvent être distinguées selon la valeur de leur paramètre $c/a\sqrt{2}$ (Figure 6).

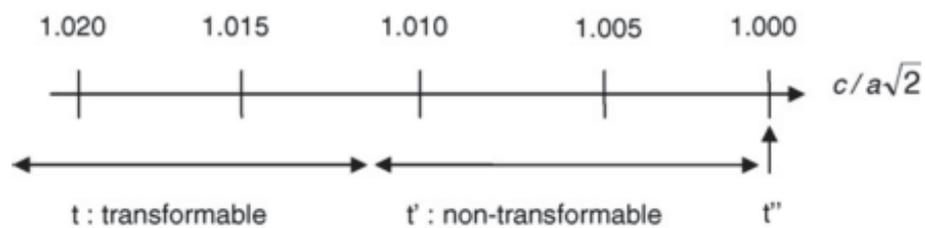


Figure 6 : Type de phase quadratique en fonction de des paramètres de maille

La contraction du volume associée à cette transformation monoclinique vers quadratique est d'environ 4,5%. Il n'existe pas de température de transition exacte entre ces deux formes de zircone. Il se trouve que cette transformation existe sous forme d'une hystérésis (Figure 7). En effet, la transformation de phase se produit à des températures différentes si l'on se trouve sur la courbe de chauffe ou de refroidissement. La Figure 7 montre également l'existence d'une température de début de changement de phase et d'une température de fin [21]. La transformation quadratique-monoclinique est une transformation de type martensitique.

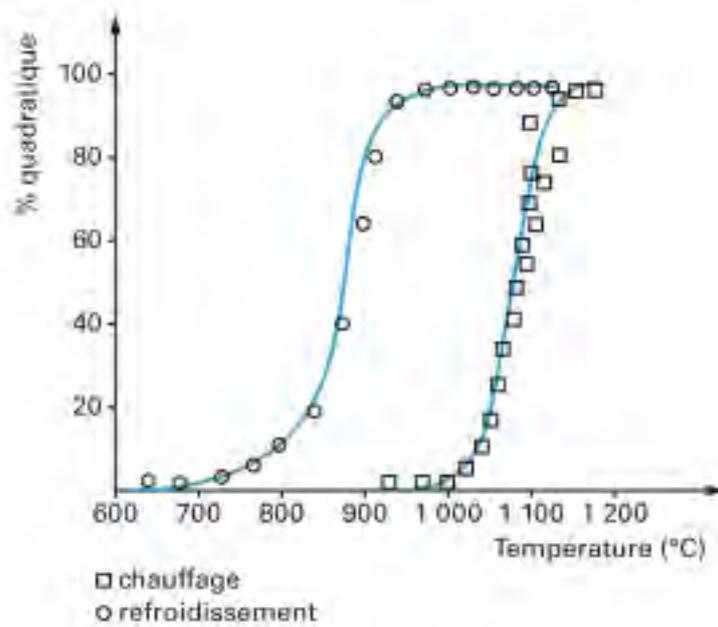


Figure 7 : Températures de transformation zircon monoclinique/zircon quadratique [19]

A partir de 2350°C, une nouvelle transition de phase intervient entre la forme quadratique et une forme cubique. Cette structure cubique est cette fois une structure de type fluorine CaF_2 . Sa masse volumique est égale à 6090 kg.m^{-3} .

Cette filiation entre les phases monoclinique, quadratique et cubique explique pourquoi les paramètres cristallins de ces trois structures sont voisins. Compte tenu de ces similitudes, certains auteurs ont interprété leurs résultats à l'aide d'une structure orthorhombique dont il existerait même deux variétés suivant la température.

Selon le diagramme d'équilibre établi par Scott [22] (Figure 8), la phase quadratique monophasée t est obtenue, pour des concentrations molaires en $\text{YO}_{1,5}$ de 5 à 12% mol, après avoir subi une trempe. Vers 6% mol $\text{YO}_{1,5}$, la phase t est présente, alors que pour 6-12% mol $\text{YO}_{1,5}$ la phase t' est obtenue [23].

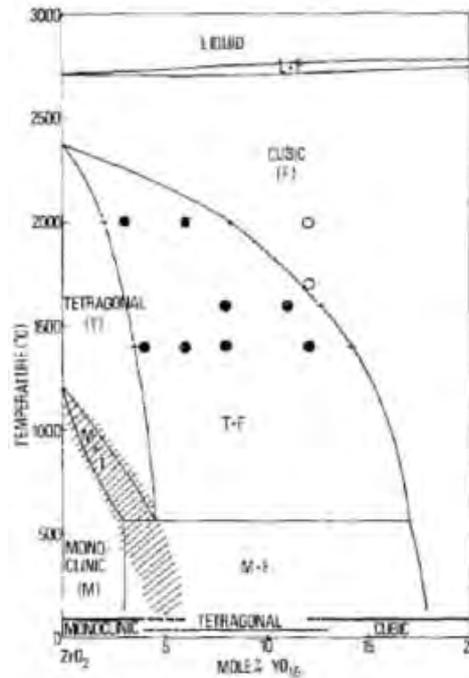


Figure 8 : Diagramme d'équilibre du système ZrO_2 - $YO_{1,5}$ proposé par Scott [22]

Les mêmes résultats obtenus par la voie sol-gel sont observés [24,25] sur la Figure 9. Pour 6% mol $YO_{1,5}$, seule la phase t est présente, de 8 à 12% mol $YO_{1,5}$, nous observons la phase t'. C'est ce type de céramique qui sera étudié dans le cadre de ces travaux.

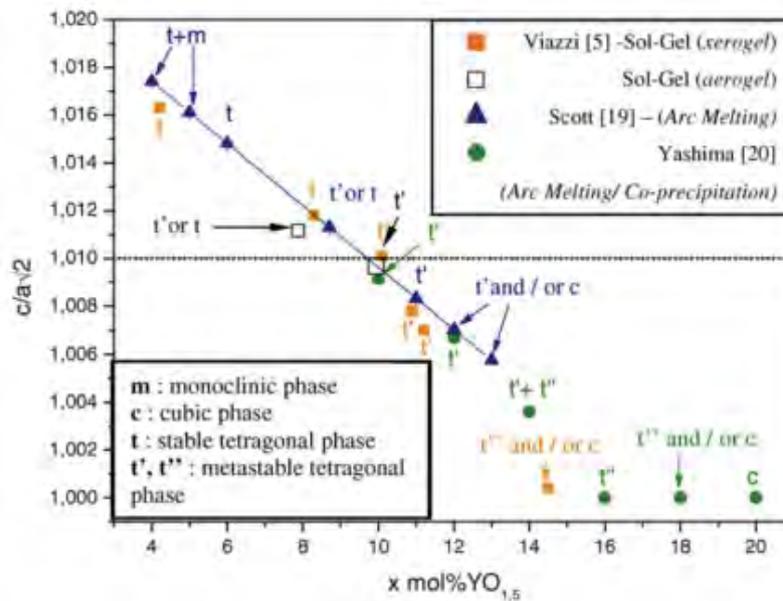


Figure 9 : Evolution du paramètre lié à la phase quadratique de la zirconne ytriée en fonction du nombre de moles de $YO_{1,5}$ [25]

I.2.Barrières thermiques conventionnelles

De nos jours, les barrières thermiques sont mises en œuvre pour isoler thermiquement des pièces utilisées dans les parties chaudes des turboréacteurs. Deux procédés industriels sont actuellement utilisés pour élaborer ces revêtements. Il s'agit d'un procédé par voie physique (EB-PVD) et un procédé par projection plasma atmosphérique (APS). Les microstructures obtenues sont différentes selon la technique, colonnaires par rapport au substrat dans le cas du procédé EB-PVD et lamellaires pour le procédé APS. Selon les contraintes que subissent les pièces, l'une ou l'autre des microstructures est privilégiée. Ces deux techniques sont présentées dans la suite.

I.2.1.Les barrières thermiques colonnaires EB-PVD

Les barrières thermiques sont obtenues par dépôt physique sous vide, à partir d'une phase vapeur. EB-PVD signifie Electron Beam Physical Vapour Deposition, c'est la technique la plus utilisée industriellement.

1.2.1.1.Principe

Pour les dépôts physiques en phase vapeur, la croissance des colonnes se décompose en deux étapes au niveau de la surface : une phase de germination suivie d'une phase de croissance. En fonction de la vitesse de ces deux phénomènes, plusieurs types de croissance peuvent apparaître. Les espèces arrivant à la surface peuvent soit s'y adsorber, soit diffuser à la surface sous forme d'adatome puis coalescer en petits groupes. La croissance de ces germes est effectuée par l'ajout d'un adatome ou d'un germe permettant ainsi de minimiser son énergie libre (Figure 10). Il existe donc un rayon critique que doit dépasser le germe pour pouvoir croître. D'un point de vue pratique pour atteindre la taille critique, les germes croissent préférentiellement au niveau des défauts de surface présents sur le substrat.

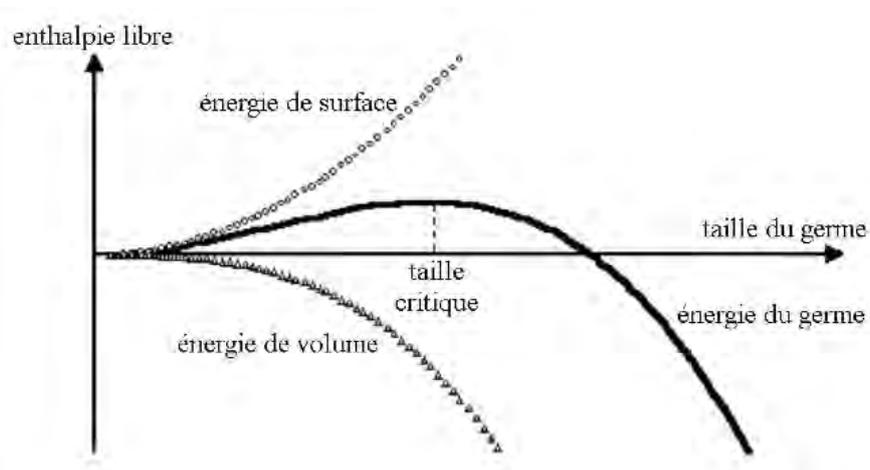


Figure 10 : Evolution de l'énergie du germe en fonction de sa taille [26]

Après la germination, trois types de croissances peuvent être observés (Figure 11) :

- Franck-Van den Meer : l'affinité entre les atomes du dépôt et du substrat est semblable ce qui entraîne la présence d'un grand nombre de germes formant une couche monoatomique. Sur celle-ci peut croître une monocouche de même nature.
- Volmer-Weber : dans ce cas, l'affinité est plus forte entre les atomes du dépôt qu'entre ceux du substrat. Les germes se regroupant, il se forme un petit nombre d'îlots qui coalescent pour former un film continu de colonnes.
- Stranski-Krastanov : l'affinité entre les atomes du dépôt et du substrat est faible. Il se forme dans un premier temps une couche monoatomique sur laquelle peut croître une autre couche sous forme de colonnes.

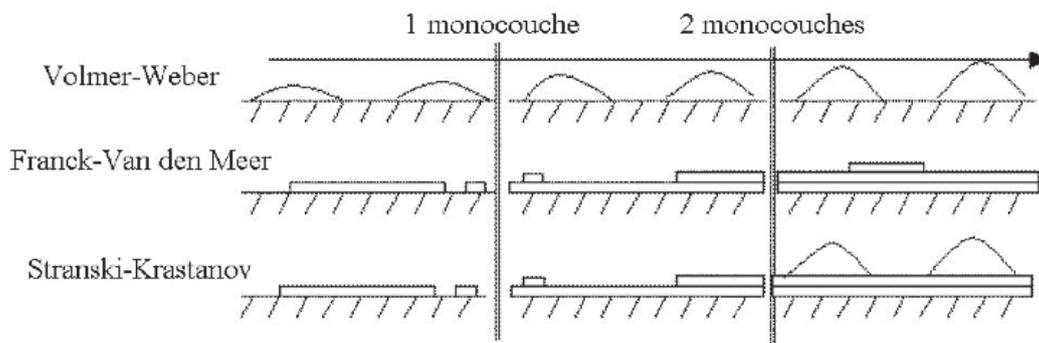


Figure 11 : Modèle de croissance des dépôts sous vide [26]

1.2.1.2.Méthode de dépôt

Dans le cas de l'EB-PVD, la pièce à revêtir est chauffée à 700-1000°C. La présence du ou des canons à électrons permet l'évaporation de la cible (Figure 12) [27,28]. Les dépôts se font sous vide poussé (10^{-2} Pa), la vapeur se condense par la suite sur la pièce après diffusion des espèces gazeuses. La vapeur est principalement composée de ZrO, YO, et d'espèces chimiques telles que Zr, O et Y. Le dépôt s'effectue sous pression partielle d'oxygène ce qui permet de garder la stœchiométrie du matériau de départ. Le principal inconvénient de ce type d'élaboration est le coût d'installation et de maintenance de l'outillage. D'une part, le ou les canon(s) à électrons, très puissants (150 kW), et d'autre part, le vide poussé à 10^{-2} Pa vont augmenter le coût de l'élaboration. Avec cette technique, la vitesse de dépôt est assez faible, de l'ordre de $200 \mu\text{m.h}^{-1}$ pour une surface de 1 cm^2 .

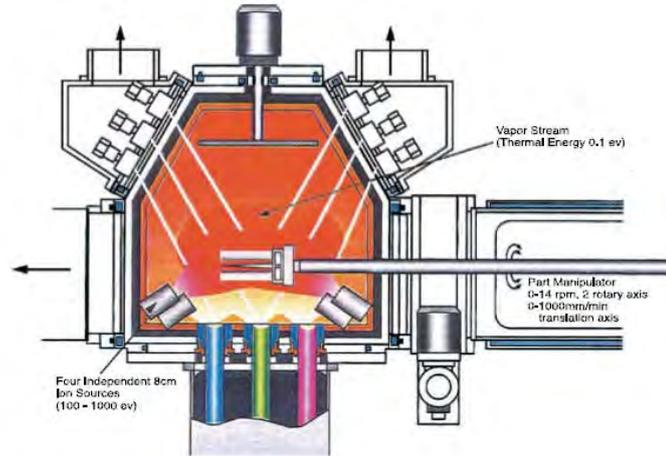
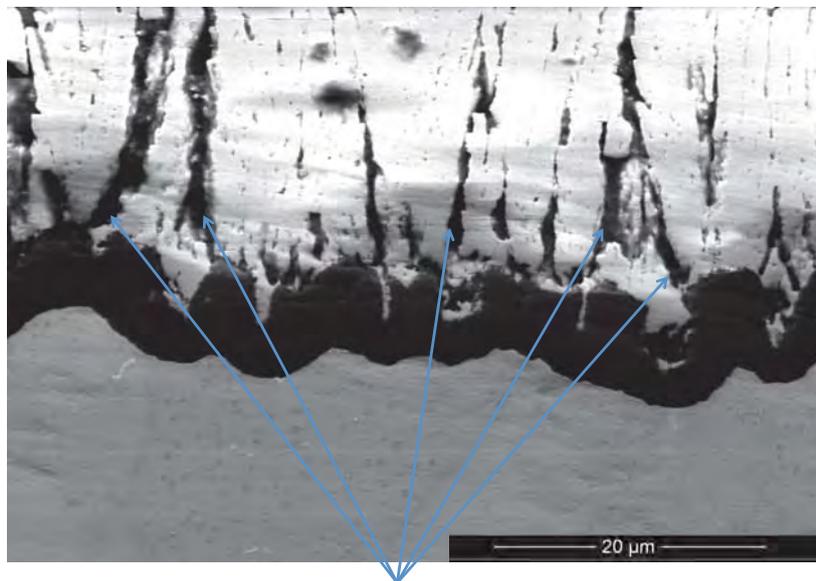


Figure 12 : Schéma de montage pour l'élaboration d'une barrière thermique EB-PVD [29]

1.2.1.3.Applications

Ces barrières thermiques de type EB-PVD sont utilisées sur des pièces qui sont sollicitées thermomécaniquement comme les aubes de turbines. Les épaisseurs de ces dépôts n'excèdent pas 200 μm . Le revêtement de morphologie colonnaire a pour avantage de bien accommoder les contraintes latérales du système lors du refroidissement du substrat. L'inconvénient le plus gênant est une conductivité thermique élevée ($1,5\text{--}1,9 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$) [30]. La morphologie mais surtout l'espace inter-colonnaire permet au flux thermique d'atteindre le substrat aisément ce qui a pour conséquence une dégradation prématurée de la barrière (Figure 13).



Chemin préférentiel pour l'oxygène

Figure 13 : Micrographie présentant l'espace inter-colonnaire qui est le chemin préférentiel de l'oxygène pour atteindre la couche TGO et la couche d'alumine.

I.2.2. Les barrières thermiques lamellaires APS

Ce type de barrière thermique est obtenu par le procédé de projection plasma d'arc en courant continu. Le terme APS signifie Atmospheric Plasma Spraying. C'est une de deux techniques utilisées industriellement de nos jours.

I.2.2.1. Principe

Ce procédé consiste à créer un arc électrique entre l'anode et la cathode d'une torche à plasma. En général, l'intensité du courant est de l'ordre de 400-800 A et la tension appliquée est comprise entre 40 et 80 V. La cathode, de forme conique est un tungstène thorié (2%_{mas} de thorie) alors que l'anode qui a une forme cylindrique est en cuivre électrolytique recouvert d'un manchon en tungstène dans les torches industrielles. Le plasma est formé par un mélange gazeux soufflé à travers l'arc et chauffé par effet Joule ce qui va partiellement l'ioniser. Les gaz les plus utilisés sont des mélanges de gaz lourds comme l'argon ou l'azote auxquels sont ajoutés des gaz plus légers pour améliorer le transfert thermique tels que l'hélium ou l'hydrogène. La vitesse du jet de plasma éjecté de la tuyère est comprise entre 500 et 2000 m.s⁻¹ avec des températures de travail comprises entre 8000 et 13000 K [31]. Une circulation d'air est nécessaire pour refroidir les tuyères et garantir une durée de vie plus importante des systèmes.

Le gaz plasmagène principalement utilisé est l'argon qui permet le mouvement des particules. Son débit doit être optimisé afin que les particules de taille moyenne puissent être injectées au cœur du jet où la température et la vitesse d'écoulement sont les plus importantes [32]. L'hydrogène permet quant à lui un meilleur transfert de chaleur. Les matériaux utilisés pour la projection plasma se présentent sous forme de poudres fines dont la granulométrie peut varier généralement de type 5 / 22 µm, 22 / 45 µm, 45 / 90 µm ou 90 / 110 µm. L'utilisation d'une granulométrie serrée garantit une homogénéité des particules lors du traitement thermique.

L'introduction de ces particules s'effectue au niveau de la sortie de la tuyère (Figure 14) à l'aide d'un injecteur où circule un gaz porteur dense comme l'argon par exemple. L'injecteur possède un diamètre de sortie assez faible, de l'ordre du millimètre, pour limiter la dispersion des particules. Les particules sont chauffées, fondues puis accélérées sur le substrat préalablement sablé pour une meilleure accroche du dépôt. Les gouttelettes viennent s'écraser sur le substrat, s'empilent et se solidifient à son contact formant ainsi à terme le dépôt.

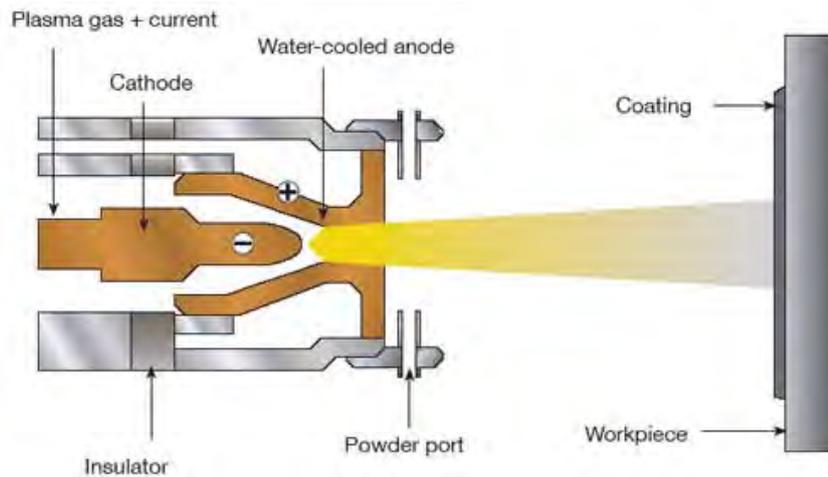


Figure 14 : Schéma de montage pour l'élaboration d'une barrière thermique APS [33]

1.2.2.2. Structure et propriétés des dépôts

Les dépôts de zircone formés sont le résultat de l'empilement de lamelles approximativement parallèles au substrat. Les lamelles se solidifient sous l'effet de la trempe lors de l'impact avec le substrat créant une accroche à dominante mécanique sur le substrat sablé. Lors de cette trempe, les contraintes sont relaxées en microfissurant les lamelles de céramique.

Le revêtement de forme lamellaire a comme principal avantage d'avoir une conductivité thermique faible ($0,8-1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$) [34], par contre ce type de structure est insuffisant pour accommoder les contraintes latérales subies par le système. A ce titre, le procédé par projection plasma sera plutôt utilisé pour revêtir les pièces qui ne sont pas sollicitées mécaniquement comme les chambres de combustion par exemple.

Un changement de procédé va induire les modifications microstructurales et donc des propriétés différentes. Le cahier des charges « idéal » est qu'il puisse conférer au revêtement deux propriétés principales et quelquefois incompatibles dans le cas des barrières thermiques : la bonne accommodation de contraintes latérales se rapprochant des revêtements obtenus par le procédé EB-PVD, et une bonne isolation thermique (conductivité thermique faible) telle que celle obtenue pour les barrières thermiques APS.

Ainsi, des équipes de recherche (en particulier au CIRIMAT) se sont dirigées vers l'étude d'un procédé innovant, le procédé sol-gel qui est une méthode facile à mettre en œuvre en termes de matériel mais aussi de procédé. L'élaboration du revêtement se fait en voie liquide ce qui permet de pouvoir ajuster les concentrations des produits et les formulations pour obtenir les matériaux que l'on désire et les recouvrements de pièces sont aisés.

I.3. Procédé alternatif : le procédé sol-gel

Des problèmes d'endommagements des barrières thermiques ainsi que des coûts d'élaboration et de maintenance industriels de plus en plus élevés ont conduit à entamer des recherches sur des procédés de substitution. La voie qui est développée ici est la voie sol-gel. [35-39]. Cette technique permet d'élaborer des barrières thermiques en voie liquide et à température ambiante. Ce procédé est en cours de développement depuis quelques années au sein du laboratoire. D'autres procédés tels que l'électrophorèse [40], la solution precursor plasma spray [41] ou encore les techniques de type barbotines [42] sont également envisagés comme substituants sérieux aux procédés industriels. La suite de cette partie décrit le principe du procédé sol-gel ainsi que les méthodes de mise en œuvre des revêtements.

I.3.1. Principe du procédé sol-gel

Le procédé sol-gel repose sur deux voies principales de synthèse :

- une voie polymère qui consiste à introduire des ions métalliques le long de chaînes polymères.

- une voie alcoxyde qui est la voie utilisée ici dans le cas de la zircone partiellement stabilisée à l'yttrine. Le principe consiste à mélanger plusieurs précurseurs pour obtenir un sol. Le sol peut se définir comme étant un mélange de constituants formant une suspension colloïdale stable. Les précurseurs utilisés sont l'alcoxyde de zirconium de type $Zr(O-R)_4$ et le nitrate d'yttrium. Ces précurseurs vont alors s'hydrolyser, l'étape suivante est la condensation qui démarre pendant l'hydrolyse. Ce mécanisme d'hydrolyse a une cinétique très rapide dans ce cas, c'est pour cela que l'utilisation d'acétylacétone permet de ralentir cette cinétique d'hydrolyse de l'alcoxyde et donc d'éviter la formation de précipités comme l'hydroxyde de zirconium [43].

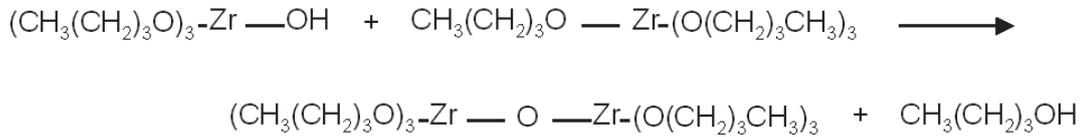
I.3.2. Du sol vers l'oxyde

Les différentes étapes sont schématisées sur la Figure 15. Comme décrit précédemment, la première étape du procédé sol-gel est une hydrolyse des précurseurs visant à former un hydroxy-alcoxyde :

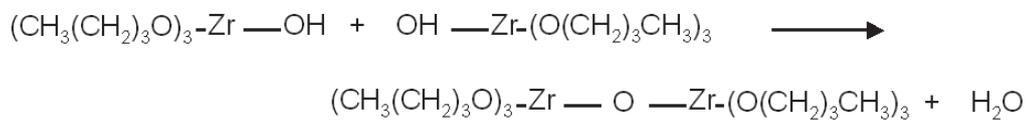


Cette hydrolyse est suivie d'une étape de condensation qui peut se dérouler selon trois mécanismes différents [44]:

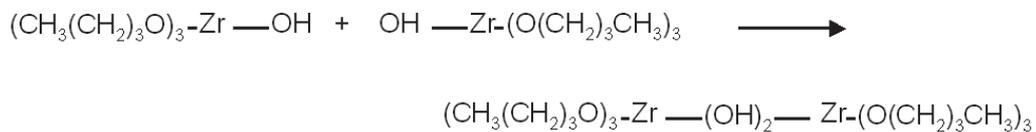
- L'une des condensations qui peut se produire est l'alcoxylation (avec désalcoylation), où réagit un hydroxo-alcoxyde avec un alcoxyde de zirconium :



- Lorsqu'un hydroxo-alcoxyde réagit avec un autre hydroxo-alcoxyde, nous serons en présence de condensation par oxolation (avec déshydratation) :



- Un autre phénomène ayant une cinétique très rapide peut aussi se produire, lorsqu'un hydroxo-alcoxyde réagit avec un autre hydroxo-alcoxyde, cette condensation sera nommée olation (avec formation de ponts hydroxo) :



Une fois le sol obtenu, l'étape de condensation va provoquer la formation du gel. A partir de là, deux types de séchage peuvent être envisagés.

Le premier séchage est un séchage naturel, il s'effectue sous chauffage à pression atmosphérique. Cette technique a tendance à densifier le gel et à déstructurer son architecture. Elle induit la formation d'un gel sec et amorphe appelé xérogel.

Le second séchage qui peut être utilisé est le séchage supercritique. Mis en place au début des années 30, il est nécessaire de se situer à des températures et pressions supérieures au point supercritique du solvant utilisé. Aux valeurs supercritiques, la phase vapeur et la phase liquide ne sont plus identifiables et ne forment plus qu'une seule phase. Cela permet ainsi d'obtenir un aérogel dont la structure ne s'effondre pas et qui est composée majoritairement d'air. Ce type de matériau est utilisé pour des applications différentes comme l'isolation thermique, pour des applications optiques ou encore en tant que catalyseurs [45,46]. Dans le cas de la zircone yttrée, les

solvants les plus utilisés sont l'éthanol ($T_c = 241^\circ\text{C}$, $P_c = 6,2\text{MPa}$) et le n-propanol ($T_c = 263^\circ\text{C}$, $P_c = 5,1\text{MPa}$) [47,48].

Après séchage, le xérogel ou l'aérogel sont calcinés à des températures comprises entre 500 et 1100°C pour permettre d'évacuer les composés organiques qui sont restés dans la structure.

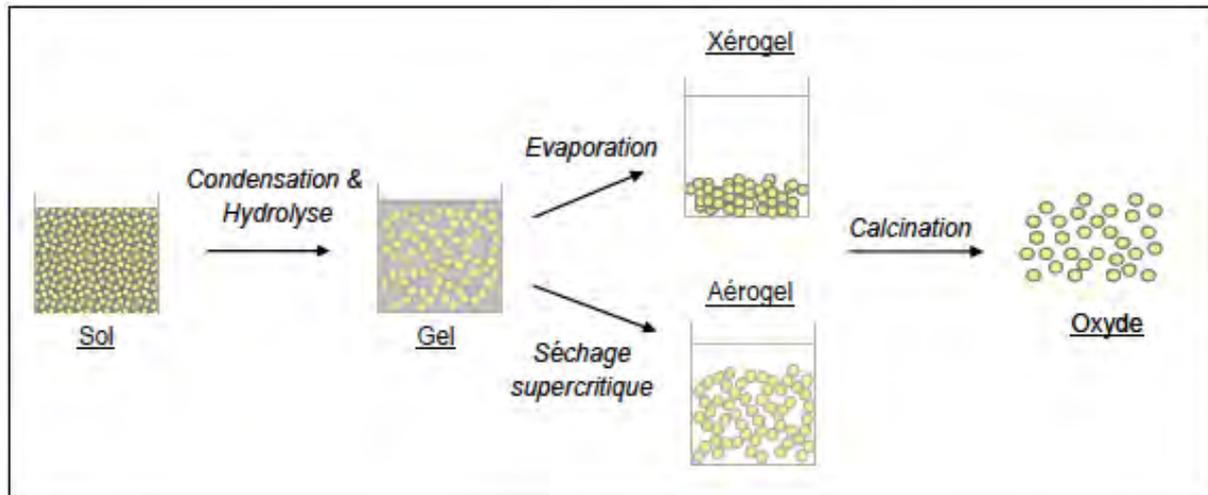


Figure 15 : Différentes étapes de la voie sol-gel [49]

1.3.3. Méthodes de dépôts

Suivant les applications pour lesquelles sont destinées les pièces revêtues, le choix du procédé est primordial et va dépendre de plusieurs paramètres à prendre en compte. Tout d'abord, il faut savoir quelle épaisseur de couche est désirée, ensuite la technique utilisée dépend aussi de la nature du substrat à revêtir, notamment sa géométrie, mais il faut également prendre en compte les paramètres du sol liquide (taux de charge, viscosité...). Les procédés principalement utilisés sont le procédé au pinceau, la centrifugation (spin-coating), l'enduction lamellaire (roll-coating) ou encore le trempage-retrait (dip-coating) [50].

La technique utilisée dans le cadre de ces travaux est la technique du trempage-retrait. Cette méthode consiste à immerger le substrat dans le sol ou sol chargé, et de le retirer à vitesse constante dans des conditions stables en température et en pression. L'épaisseur de la couche obtenue après séchage dépend de plusieurs paramètres comme la viscosité du milieu ou la tension superficielle entre autres. Dans le cas de sols non chargé en poudre, la loi de Landau-Levich [51] est utilisable pour calculer une valeur théorique de l'épaisseur :

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

- e l'épaisseur de la couche
- η la viscosité du milieu
- v la vitesse de retrait
- γ_{LV} la tension de surface liquide/vapeur
- ρ la masse volumique
- g la constante gravitationnelle

Or, les sols utilisés lors de ces travaux sont des sols « chargés » en poudre, donc cette loi n'est pas valable dans ce cas car les particules génèrent des forces au sein du milieu et augmentent sensiblement la viscosité.

Le procédé par trempage retrait est représenté sur la Figure 16.

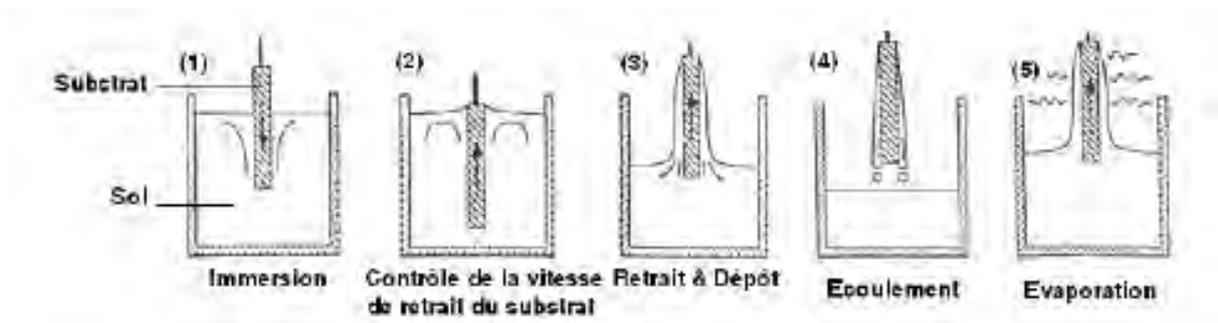


Figure 16 : Représentation des différentes étapes de la technique du trempage retrait

Trois solutions sont utilisables pour la technique du trempage retrait.

La première consiste à utiliser un sol pour revêtir le substrat, ainsi nous obtenons des couches minces (100 nm environ).

La deuxième consiste à utiliser une suspension de poudre dans un solvant pour revêtir le substrat. Ces suspensions doivent être stables pour obtenir un revêtement uniforme et homogène. Les épaisseurs obtenues sont comprises entre 1 et 100 microns.

Enfin, la troisième solution est l'utilisation d'un sol chargé qui permet d'obtenir des revêtements épais. La manipulation consiste à incorporer la poudre dans le sol réactif de la même espèce. La viscosité sera plus grande que dans le cas d'un sol mais le revêtement sera plus épais.

Différentes études menées au CIRIMAT [49, 52, 53] ont montré que la technique du trempage retrait est reproductible pour l'élaboration de barrière thermique, qu'il est possible d'obtenir une poudre de phase métastable t' par la voie sol-gel, phase utilisée pour l'élaboration de barrière

thermique notamment pour ces bonnes caractéristiques mécaniques. Ces travaux ont montré que la poudre d'aérogel est plus adéquate pour l'élaboration de barrières thermiques car elle permet une meilleure stabilisation du sol chargé et par la suite un revêtement plus homogène. Il a été mis en évidence la possibilité de réaliser des revêtements multicouches multi-matériaux. Plus récemment, il a été montré que le renforcement [53] du réseau de microfissures des barrières thermiques formé lors du traitement thermique est possible et que cela joue un rôle très bénéfique sur la durée de vie de celles-ci. En effet, le traitement thermique de frittage de la céramique s'accompagne du développement d'un réseau de microfissures. Des études, menées conjointement au CIRIMAT et à l'ICA, ont permis de proposer un cycle thermique permettant de contrôler l'apparition et la reproductibilité de ce réseau de microfissures (voir Figure 17).

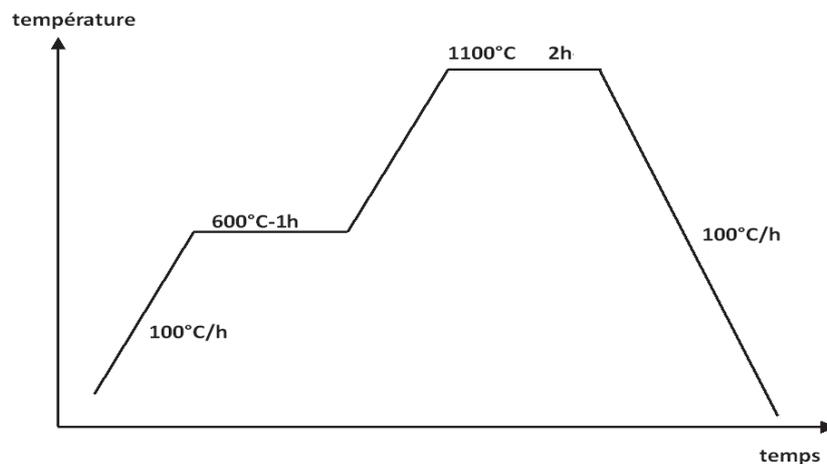


Figure 17 : Profil thermique associé au frittage du substrat après trempage-retrait [53]

Ainsi, une fois le réseau de microfissures obtenu, le but va être de renforcer ce réseau pour allonger la durée de vie des barrières thermiques. En effet, ce réseau fragilise la barrière thermique et notamment l'adhérence au niveau de l'interface couche TGO/barrière thermique. Sur les Figure 18 et Figure 19, est représenté l'endommagement d'une barrière thermique non renforcée sollicitée en oxydation cyclique.

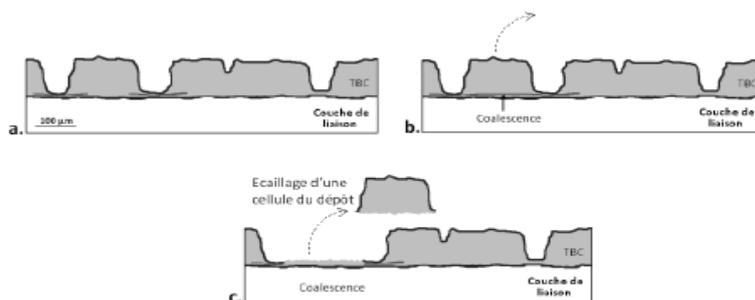


Figure 18 : Illustration de l'écaillage d'une barrière sans renforcement [53]

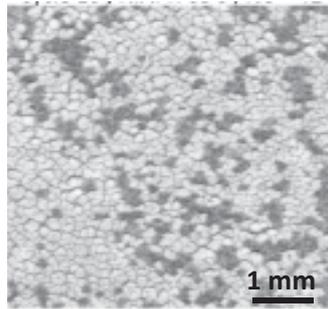


Figure 19 : Photographie de la surface d'un échantillon partiellement écaillé [53]

L'illustration 18.a montre l'amorçage de décohésion qui se fait au niveau où l'épaisseur de la barrière est très faible ou quasi-nulle (entre deux cellules). Cet amorçage a lieu après plusieurs cycles thermiques lorsque le système se contracte et se dilate. En effet, la différence de coefficient de dilatation thermique entre les différentes couches entraîne un amorçage de fissures. Lorsque le nombre de cycles augmente encore, la coalescence des fissures est observée comme cela est schématisé sur la Figure 18.b. A terme, les fissures coalescent et nous observons l'écaillage de la barrière (Figure 18.c). Nous remarquons que cet écaillage se fait cellule par cellule. Cela est dommageable si cette décohésion intervient prématurément. C'est pourquoi des stratégies de renforcement et/ou de colmatage ont été développées.

I.3.4.Méthodes de renforcement et endommagements spécifiques

Comme vu précédemment, le traitement thermique de la barrière thermique entraîne la formation contrôlée d'un réseau de microfissures. La problématique est que ce réseau peut engendrer une faible durée de vie des revêtements. C'est pour cela que des travaux sont menés sur le remplissage des fissures en vue de l'ancrage du revêtement barrière sur le substrat. Plusieurs techniques sont testées pour le colmatage de ce réseau. Le but de ce renforcement est d'observer quel rôle il joue sur la durée de vie des barrières thermiques induisant une meilleure adhérence du revêtement, mais aussi de comparer et comprendre l'endommagement des barrières thermiques renforcées ou non. Trois techniques ont été envisagées.

1.3.4.1.Renforcement par trempage-retrait (dip-coating)

La technique du trempage-retrait est une technique classique pour revêtir des pièces simples. Les solutions utilisées sont des sols chargés pour conserver le même matériau que celui qui constitue la barrière thermique. Le but consiste à immerger et retirer à vitesse contrôlée ($250 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$) les échantillons déjà revêtus. Après que le renforcement soit effectué, les échantillons sont traités

thermiquement avec le protocole vu précédemment. Ensuite, les échantillons sont caractérisés en oxydation cyclique et au microscope électronique à balayage. Ce sont les caractérisations principales à faire en premier. Les travaux menés montrent que cette technique n'est pas adaptée au renforcement dû au caractère asymétrique du remplissage des fissures. En effet, Le résultat obtenu après plusieurs étapes de trempage-retrait est schématisé sur la Figure 20.

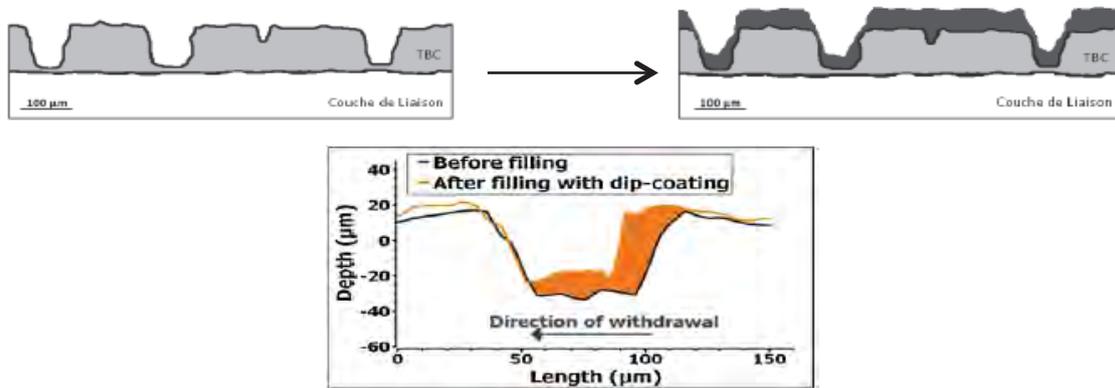


Figure 20 : Illustration de renforcement par trempage-retrait du réseau de microfissures avec son profil [54]

Avec cette technique, le dépôt est asymétrique, c'est à dire que le renforcement n'est pas uniforme. Un autre inconvénient est la surépaisseur présente, qui lors des cycles d'oxydations peut provoquer un écaillage de la barrière plus rapide. Cette surépaisseur a pour conséquence d'augmenter des contraintes thermomécaniques emmagasinées dans le revêtement. Dans ce cas là, du fait de la morphologie du revêtement, l'accommodation des contraintes se traduit par la fissuration contrairement au cas de l'EB-PVD. Cette technique permet de renforcer la barrière mais en contrepartie, les effets ci-dessus sont rédhibitoires pour obtenir des barrières thermiques présentant des durées de vie élevées (>1000 cycles). Elle n'est pas adaptée pour cette application de renforcement. C'est pourquoi, le procédé de pulvérisation est étudié.

1.3.4.2. Renforcement par pulvérisation (spray-coating)

Cette technique consiste à pulvériser, à l'aide d'un pistolet automatisé, un sol ou un sol chargé toujours dans le but de renforcer le réseau de microfissures. Cette technique permet de réaliser des épaisseurs de couches importantes. Dans ce procédé, la force gravitationnelle n'est pas un inconvénient car les échantillons sont posés sur une plaque, la pulvérisation se fait perpendiculairement au substrat ce qui permet d'obtenir des couches homogènes. Le renforcement est illustré sur la Figure 21.

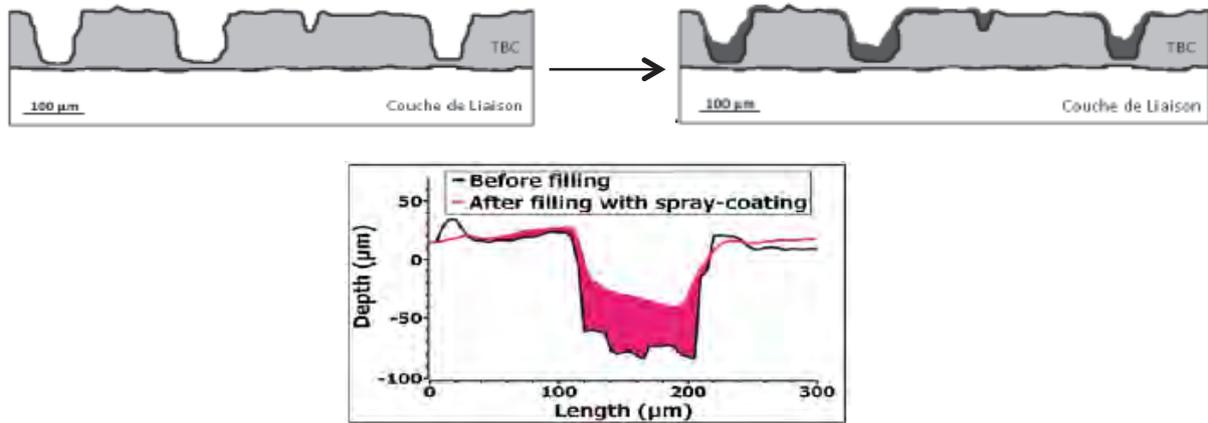


Figure 21 : Illustration de renforcement par pulvérisation du réseau de microfissures avec son profil [54]

Pour cette méthode, le renforcement de la barrière est partiel comme avec la technique par trempage-retrait, mais ici, la méthode permet de s'affranchir des effets de surépaisseurs et de dissymétrie du renforcement. Les essais en oxydation cyclique ont montré que ce renforcement a un effet bénéfique sur la durée de vie du système. Un comparatif a été fait avec les barrières thermiques obtenues par le procédé EB-PVD. L'inconvénient est que cette méthode conduit à un colmatage partiel. Une étude peut-être menée pour augmenter l'épaisseur du renforcement sans pour autant créer une surépaisseur à la surface. Une autre technique est envisagée, le renforcement des barrières thermiques par électrophorèse.

1.3.4.3. Renforcement par électrophorèse

1.3.4.3.i. Les dépôts électrophorétiques

Ce procédé consiste à déposer, sous l'effet d'un champ électrique, des particules sur un substrat. Il offre en effet de nombreux avantages. Tout d'abord, les particules (YSZ) sont synthétisées avant le dépôt ce qui offre la possibilité d'utiliser une large gamme de matériaux. Ensuite, la cinétique de ce procédé est très rapide. Quelques minutes suffisent pour obtenir des dépôts épais de quelques micromètres à quelques centimètres. Enfin le procédé de dépôt électrophorétique est facile à mettre en œuvre et peu coûteux.

1.3.4.3.i.a) Historique

En 1808, le scientifique Russe Ruess observe la migration de particules d'argile en suspension sous l'effet d'un champ électrique. Il pose ainsi les principes du dépôt électrophorétique. Mais il faut attendre 1940 pour que la première étude rigoureuse voit le jour [55].

1.3.4.3.i.b) Définition

Le procédé de dépôt électrophorétique (EPD) se divise en deux grandes étapes : la migration des particules d'une part et leur dépôt sur le substrat d'autre part. La force motrice du mouvement électrophorétique est de nature coulombienne et provient du champ électrique. La vitesse v (en $m.s^{-1}$) d'une particule en suspension dans un liquide sous l'effet d'un champ électrique E (en $V.m^{-1}$) est donnée par la relation :

$$v = \mu \cdot E$$

- μ la mobilité électrophorétique d'une particule ($m^2.s^{-1}.V^{-1}$).

Cette mobilité décrit les effets de l'attraction électrostatique ainsi que celle des forces qui freinent la particule (viscosité du solvant, attraction des contre-ions dans le sens opposé). Elle peut être définie à l'aide de l'équation de Hückel :

$$\mu = \frac{2\epsilon_r\epsilon_0\zeta}{3\pi\eta}$$

- ϵ_r la constante diélectrique du solvant
- ϵ_0 la permittivité du vide (en $m^{-3}.kg^{-1}.s^4.A^2$)
- ζ le potentiel zêta (en V)
- η la viscosité du fluide (en Pa.s).

Il faut noter que la mobilité électrophorétique d'une particule est dépendante de la constante diélectrique de l'électrolyte, du potentiel zêta de la particule et de la viscosité du milieu.

Le dépôt s'effectue à la cathode (c'est-à-dire à l'électrode négative). Ceci permet d'éviter l'oxydation du substrat qui peut intervenir lorsque ce dernier est placé à l'anode. Ce procédé est de plus en plus utilisé pour réaliser des dépôts épais d'oxydes sur des surfaces planes ou complexes [40,56].

1.3.4.3.ii. Cinétique des dépôts

Il a été mis en évidence une dépendance linéaire entre la masse déposée et la quantité de courant consommée [57]. Cela suggère alors que la masse déposée m (g) est proportionnelle à la concentration en particules de la suspension C ($g.cm^{-3}$), au temps de dépôt t (s), à la surface de dépôt S (cm^2) et au champ électrique E ($V.cm^{-1}$) :

$$\frac{dm}{dt} = \mu \cdot S \cdot E \cdot C$$

Les dépôts électrophorétiques peuvent être effectués en mode galvanostatique (courant constant) ou potentiostatique (tension constante). Lorsqu'ils sont effectués à tension constante, l'intensité de courant diminue au cours du temps. Cette diminution est attribuée à l'apparition d'une résistance relative à la formation progressive du dépôt. Cette résistance serait due à la formation d'une zone de déplétion ionique et à une diminution du transport ionique à l'intérieur du dépôt [58]. Ce phénomène conduit progressivement à l'arrêt du dépôt. Un effet de nivellement apparaît alors et le dépôt se poursuit localement dans les zones où l'épaisseur du dépôt est faible et s'arrête lorsque l'épaisseur a atteint une valeur critique. Ce phénomène permet d'élaborer des dépôts avec des épaisseurs homogènes et contrôlées.

1.3.4.3.iii. Facteurs gouvernant sur les dépôts par électrophorèse

Plusieurs paramètres ont une influence directe sur la qualité des dépôts électrophorétiques.

1.3.4.3.iii.a) Le potentiel zêta

La stabilité des dispersions, mais également le sens et la vitesse de migration des particules durant l'électrophorèse, dépendent du potentiel zêta. La vitesse des particules est d'autant plus importante que la valeur du potentiel zêta est importante (en valeur absolue) alors que leur migration s'effectue vers l'électrode de signe opposé à celui du potentiel zêta des particules.

La stabilité des dispersions joue également un rôle important sur l'homogénéité et la densité des dépôts. Plus les dispersions sont stables, plus les dépôts sont homogènes et denses (Figure 22). Le potentiel zêta est un bon indicateur de la stabilité d'une dispersion. Pour améliorer la qualité des dépôts, une valeur de potentiel zêta importante est donc généralement recherchée [59].

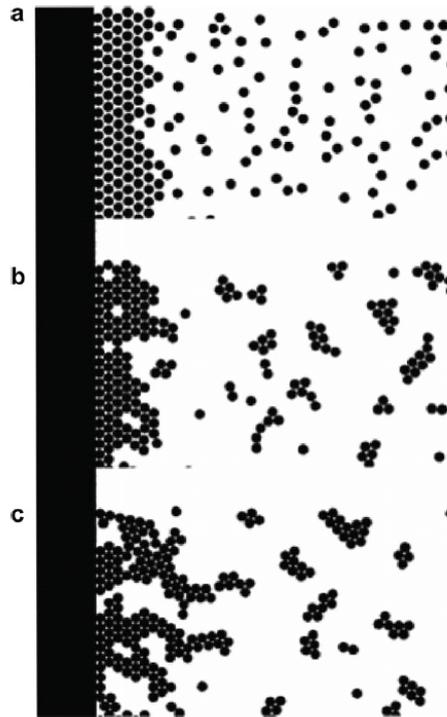


Figure 22 : Distribution des particules dans les dépôts en fonction de l'état des particules en suspension : état stable (a), état floculé (coagulation réversible) (b), état agrégé (coagulation irréversible) (c).

1.3.4.3.iii.b) Viscosité

La viscosité de la suspension doit également être optimisée afin d'améliorer la mobilité des particules. Une faible viscosité est préférable afin de réduire les forces de frottement qui s'opposent aux déplacements des particules.

1.3.4.3.iii.c) Conductivité

La conductivité de l'électrolyte doit être comprise dans une certaine gamme qui dépend des conditions opératoires : température, densité de courant, concentration en particules... Une conductivité trop élevée entraîne une mobilité des particules trop lente (le courant étant transporté par les ions et non par les particules) et une diminution de la stabilité de la dispersion suite à l'affinement de la double-couche électrochimique autour de chaque particule [58]. Plus le rapport de la conductivité de la dispersion sur celle du dépôt est important, plus les dépôts sont denses et homogènes. Lorsque ce rapport est élevé, le gradient de potentiel à l'intérieur du dépôt qui se forme augmente rapidement ce qui provoque une diminution de la vitesse de dépôt des particules.

1.3.4.3.iii.d) Différence de potentiel

La tension a une influence directe sur les dépôts formés par électrophorèse. La vitesse des particules en dépend directement. Plus la tension est importante, plus la vitesse de dépôt est importante. Cependant, elle ne doit pas excéder le domaine de stabilité électrochimique du solvant

pour éviter les réactions d'oxydo-réduction de décomposition du solvant. Ces réactions s'accompagnent de dégagements gazeux qui peuvent avoir un impact sur la qualité des dépôts et qui peuvent également déstabiliser la dispersion. Par ailleurs, des tensions trop importantes peuvent former des turbulences dans la suspension et détériorer la couche formée [60]. La tension utilisée peut varier entre 1 V et 300 V voire 400 V, en fonction du solvant utilisé.

1.3.4.3.iv. Electrophorèse en milieu aqueux ou en milieu alcoolique

L'électrophorèse en milieu aqueux a quelques avantages comme par exemple une cinétique rapide et un impact non toxique sur l'environnement. Mais la présence d'eau peut poser de nombreux problèmes lors du dépôt électrophorétique. Le domaine de tension utilisable en milieu aqueux est fortement restreint. L'électrolyse de l'eau se produit en effet pour de très faibles tensions (1 V en pratique) et engendre la formation de bulles de gaz (H_2 et O_2) au niveau de l'électrode. Ceci altère fortement l'uniformité des dépôts. L'utilisation d'électrode métallique est très limitée dans ce milieu. Leur potentiel anodique étant très souvent dépassé en milieu aqueux, elles peuvent s'oxyder assez facilement. Les impuretés métalliques, qui se retrouvent alors au sein de la dispersion, migrent vers la cathode sous l'effet du champ électrique et s'incorporent à l'intérieur du dépôt. Ceci peut entraîner une dégradation des propriétés du dépôt.

Récemment, il a été montré que des dépôts électrophorétiques homogènes pouvaient être élaborés en milieu aqueux grâce à l'utilisation de courant pulsé [59]. Ce type de champ électrique a l'avantage de ne pas (ou peu) engendrer de dégagements gazeux même lorsque des tensions supérieures à 20 V sont appliquées.

Les milieux organiques sont bien plus utilisés que les milieux aqueux car les problèmes de formation de gaz et d'attaque électrochimique des électrodes sont considérablement réduits. De plus, les liquides organiques sont utilisés en raison de leur faible conductivité, leur faible constante diélectrique et leur bonne stabilité chimique. Cependant de tels milieux sont très souvent inflammables, et en général plus coûteux. La conductivité de ces solvants étant faible ($0-300 \mu S.cm^{-1}$), il est souvent nécessaire d'utiliser des tensions de plusieurs dizaines voire centaines de volts.

Cela en fait un procédé adaptable à de nombreuses applications qui à la base ne lui étaient pas destinées. Ainsi, l'utilisation de cette technique est envisageable dans un premier temps pour renforcer le réseau de microfissures obtenu après frittage. En parallèle, la possibilité d'élaborer des barrières thermiques directement sur substrat sans avoir à générer un réseau de microfissures est aussi une option qui peut être envisagée voire même privilégiée. De plus, ce procédé pourrait aussi être utilisé dans le but de réparer des pièces endommagées. En effet, la mise en œuvre de la

technique permettrait une réparation rapide de la pièce. Enfin, les aubes de turbines ne présentant pas de surface plane, ce procédé permettrait de revêtir les pièces complexes de façon uniforme et homogène. C'est pourquoi, le renforcement par électrophorèse sera étudié dans le cadre de ces travaux.

Une fois que les revêtements sont obtenus, les caractérisations physico-chimiques et en conditions d'usage constituent l'étape suivante de validation du process.

I.4.Comportement et sollicitations des barrières thermiques

Les barrières thermiques utilisées pour revêtir les aubes de turbines sont des systèmes qui évoluent à haute température. Cette évolution de la composition mais aussi de la structure va mener à terme un endommagement du système. Cet endommagement est lié à l'environnement extérieur oxydant mais également aux contraintes thermomécaniques. Les systèmes peuvent subir plusieurs types de dégradation. Les principaux endommagements répertoriés par Evans [61] sont représentés sur la Figure 23.

Les observations empiriques montrent qu'il existe un certain nombre de modes de dégradations différents qui peuvent être à l'origine de l'endommagement du système. Les causes responsables de la rupture des revêtements ont des origines diverses, ce qui explique le nombre important de modes de dégradations.

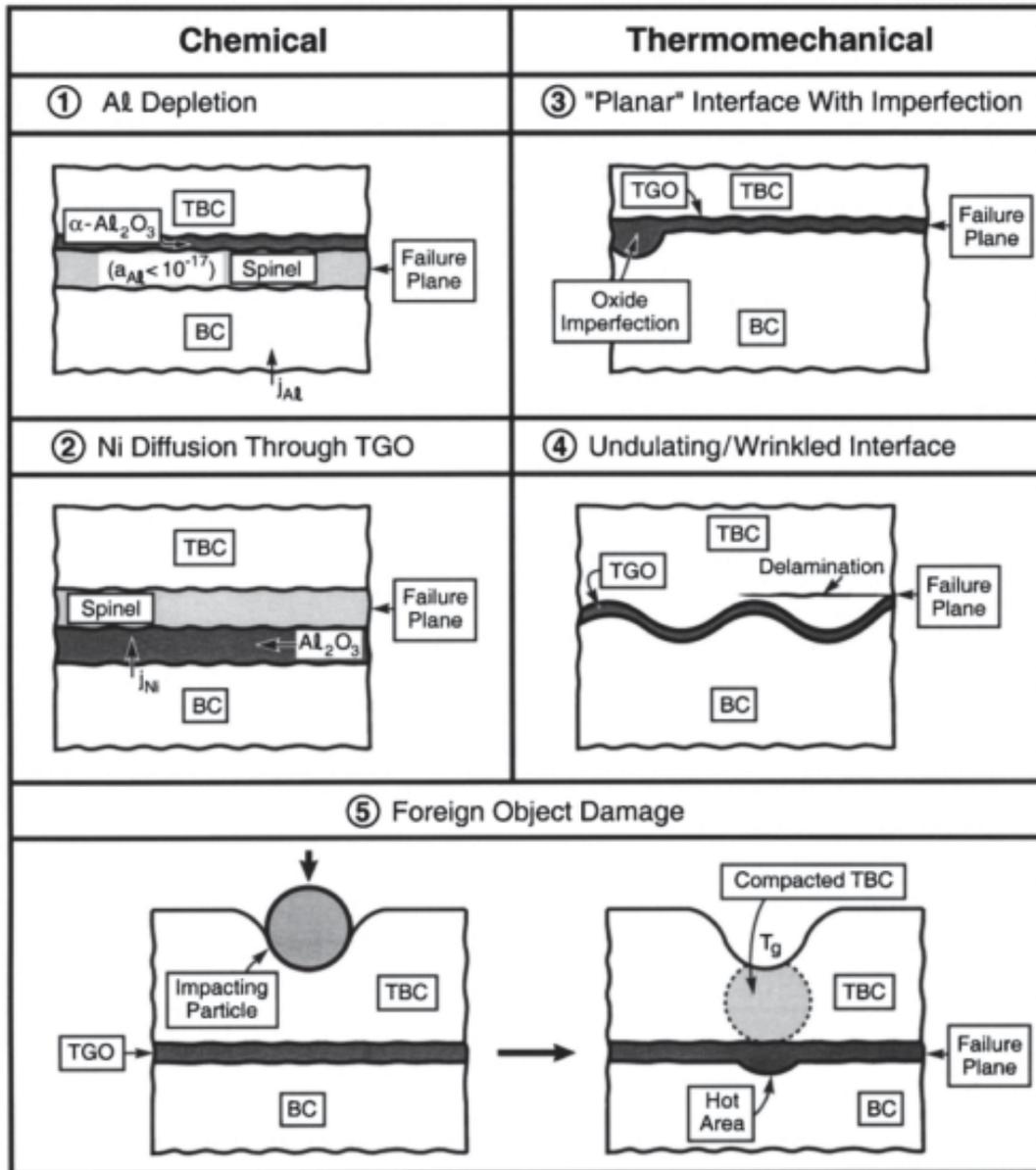


Figure 23 : Cinq des principales catégories de défaillances pour les systèmes barrières thermiques [61]

Les mécanismes préférentiels ne sont pas les mêmes suivant le procédé utilisé pour élaborer les barrières thermiques [61]. Les couches de céramiques produites, différentes de par leur microstructure et leurs caractéristiques thermomécaniques, subissent des dégradations de nature bien différente. Cependant, il est possible de regrouper tous les modes existants en deux catégories différentes. La première regroupe les modes d'endommagement liés à un aspect intrinsèque qui comprend les endommagements thermochimiques et thermomécaniques. La deuxième catégorie de mode d'endommagement est liée à un aspect extrinsèque, c'est à dire que l'endommagement est provoqué par un événement extérieur au système comme les objets extérieurs FOD (Foreign Object Damage).

I.4.1. Endommagements et caractérisations intrinsèques

I.4.1.1. Endommagement par oxydation

Dans notre cas, la couche de liaison est un aluminure de nickel modifié au platine (Ni, Pt)Al. Cette couche a deux rôles principaux, le premier est d'accommoder les différences de coefficient de dilatation thermique entre le superalliage et la barrière thermique, le second est d'agir comme réservoir en aluminium. Ce réservoir va permettre de fournir de l'aluminium pour la création de la couche TGO (Thermally Grown Oxide) de type alumine α qui va avoir pour rôle principal de protéger le substrat et la sous couche contre la corrosion à haute température.

L'oxygène de l'environnement extérieur diffuse rapidement au travers de la barrière thermique car la zircone présente une concentration élevée de lacunes d'oxygène. Cet oxygène participe ainsi à la croissance de la couche d'alumine présente à l'interface entre la sous couche et la barrière thermique. Cette oxydation s'accompagne de contraintes de croissance (en compression), sous l'influence desquelles la couche d'alumine va se déformer et donc provoquer une augmentation de la rugosité à l'interface. Ces contraintes de croissance sont issues des différences de coefficient de dilatation thermique entre les deux matériaux [61].

Dans le cas de la sous-couche (Ni, Pt)Al, il a été montré que la surface est ondulée ou plissée (« rumpling » en anglais) (Figure 24). Ce phénomène de plissement peut favoriser la décohésion de la barrière thermique.

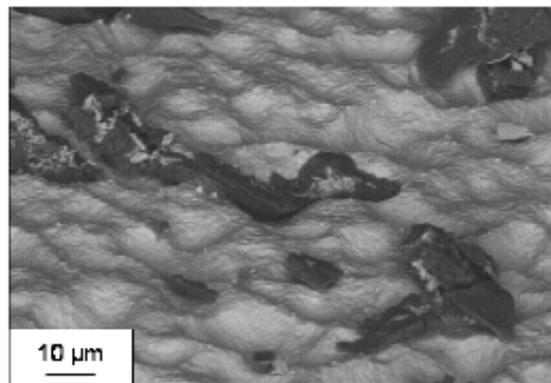


Figure 24 : Micrographie de la surface d'une sous couche de type (Ni, Pt)Al après oxydation [62]

Ce phénomène d'ondulation fait l'objet de beaucoup de travaux de recherches. Cette ondulation est, selon Evans [61], associée à la création de fissures à l'interface. Dans la majorité des cas, l'amorçage et la propagation de fissures se font parallèlement à la couche d'oxyde (Figure 25). Parfois, la propagation de fissures se fait le long des colonnes quand la barrière est élaborée par le procédé EB-PVD (Figure 26). Ces endommagements sont la conséquence de la croissance de la couche d'alumine combinée au phénomène d'ondulation qui est de plus en plus prononcé quand le

nombre de cycles à haute température croît. A terme, les plissements provoquent un décollement de la barrière thermique qui va provoquer un endommagement de celle-ci et notamment son écaillage.

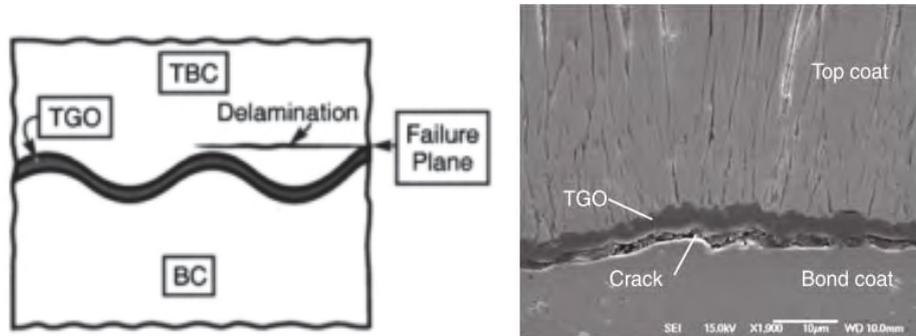


Figure 25 : Fissuration horizontale parallèle à la couche d'alumine [61]

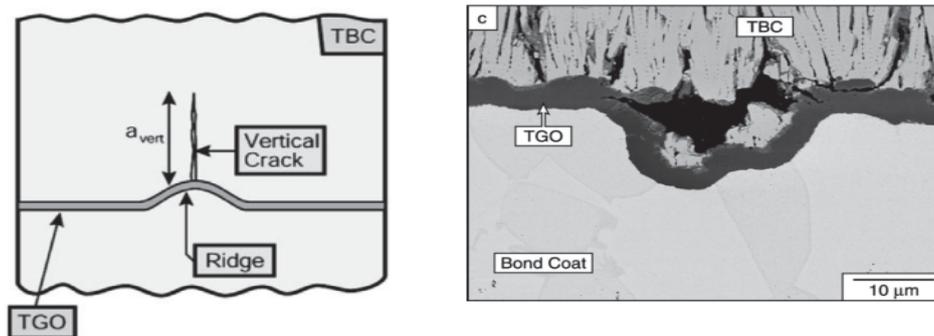


Figure 26 : Fissuration verticale perpendiculaire à la couche d'oxyde [61]

Pour l'interface inférieure (TGO/substrat), le phénomène de rumpling s'atténue comparé à l'état initial. Mais lors de l'augmentation de la température, cet effet est plus prononcé tout en restant plus faible que l'état initial. Pour l'interface supérieure (TBC/TGO), le phénomène est visible pour la température la plus basse et augmente en fonction de celle-ci.

1.4.1.2. Endommagement par écaillage

L'écaillage est un phénomène de rupture d'une ou plusieurs couches d'un revêtement en l'occurrence la barrière thermique dans notre cas. Ce phénomène peut avoir des conséquences dramatiques pour le fonctionnement d'une pièce en service. En effet, la répétition de cycles peut entraîner l'écaillage total de la barrière ce qui a pour conséquence une baisse des performances voire l'arrêt du système. Ce phénomène se produit à la fin du refroidissement de la pièce [38]. Cet endommagement est initié par la combinaison de plusieurs phénomènes comme l'oxydation et la présence d'un champ de contraintes. Il s'amorce en général au niveau de la couche d'alumine car c'est à cet endroit que siègent les contraintes les plus élevées (croissance de la couche d'alumine, accommodation des différences de coefficient de la dilatation thermique...).

Deux modes de rupture du revêtement sont observés dans le cas d'un état bi-compressif [63]. Pour avoir écaillage, il faut qu'il y ait rupture du revêtement à l'interface avec le substrat. Cette perte d'adhérence fait suite à un amorçage de fissures induites par différents facteurs comme le rumpling par exemple. La Figure 27 montre schématiquement les deux phénomènes qui peuvent se produire pour un état bi-compressif, dans le cas d'un oxyde type TGO.

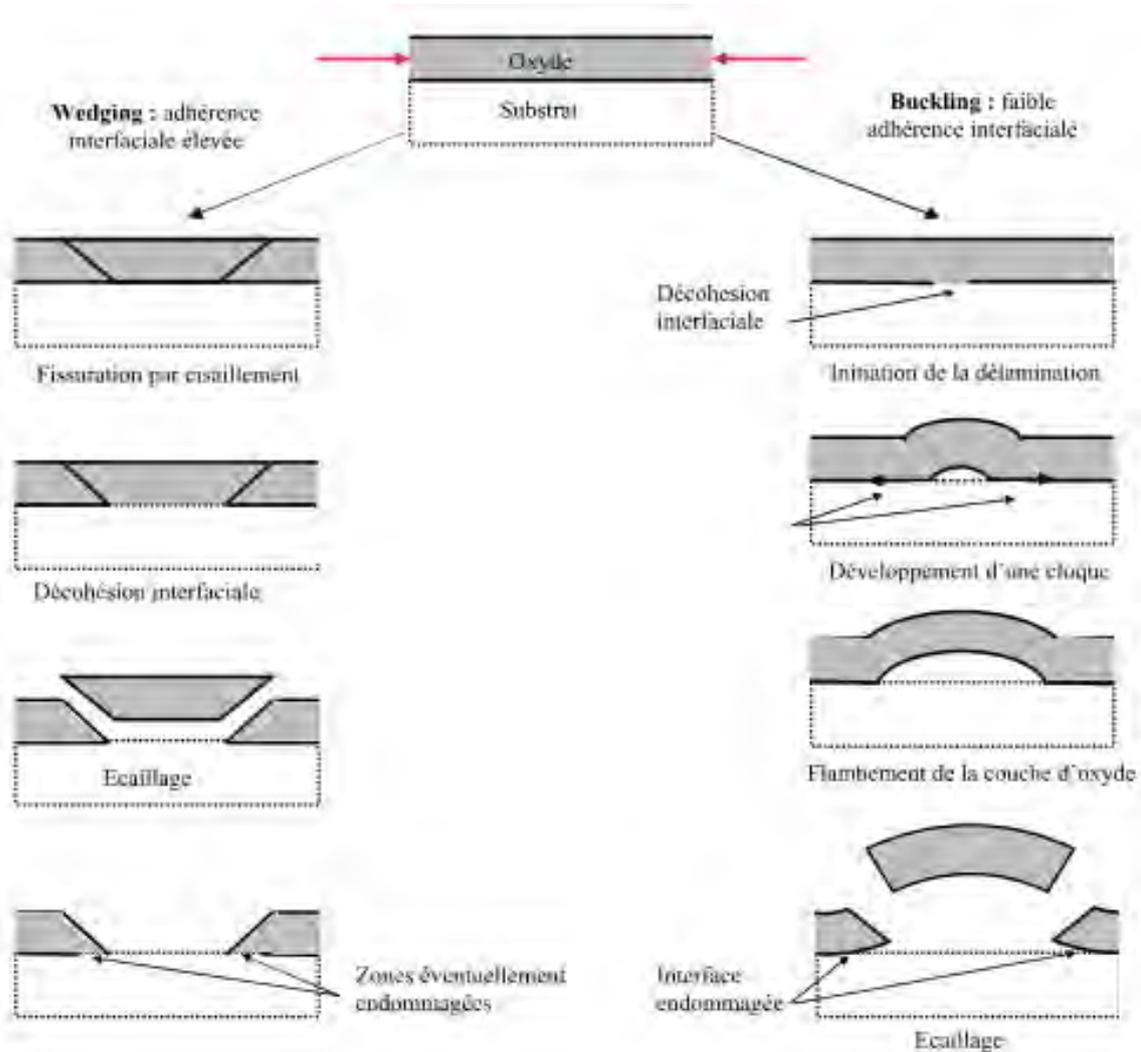


Figure 27 : Deux modes d'écaillage d'après [63]

Lorsque l'adhérence entre le substrat et la couche d'oxyde devient quasi nulle voire nulle, nous observons le phénomène de flambage ou de cloquage (buckling). Cette adhérence faible peut être due à la décohésion se produisant entre l'oxyde et le substrat. L'état compressif va engendrer la formation de cloques, qui, à terme, va provoquer l'écaillage de la couche superficielle. Ce cloquage peut être provoqué par la chute brutale de température comme lors d'un refroidissement. En conséquence, la chute de température critique nécessaire pour provoquer l'écaillage en cloquage ΔT_c peut être calculée et considérée comme égale à la chute de la température pour former la cloque (ΔT_b). En utilisant le modèle de flambage proposé par Evans [61], on peut écrire:

$$\Delta T_c = \frac{1}{\Delta\alpha} \times \left(1,052 \frac{\xi^4}{R^4} + 1,041 \frac{\gamma_F}{E_{ox}\xi} \right)^{1/2} = \frac{1,22}{\Delta\alpha(1 - \nu_{ox}^2)} \times \left(\frac{\xi}{R} \right)^2$$

avec R, le rayon critique du défaut provoquant l'écaillage,

$$R = \xi \times \sqrt{\frac{1,22}{\Delta\alpha \cdot \Delta T_c \cdot (1 - \nu_{ox}^2)}}$$

A partir de ces deux formules, nous pouvons remonter à l'énergie de rupture interfaciale :

$$\gamma_F = \frac{E_{ox}\xi}{1,041} \cdot ((\Delta\alpha \cdot \Delta T_c)^2 \frac{1,052\xi^4}{R^4})$$

avec :

$\Delta\alpha$ la différence de coefficient de dilatation thermique entre la couche de liaison et la TGO

ξ l'épaisseur de la couche TGO

E_{ox} le module d'élasticité de la TGO

ν_{ox} le coefficient de Poisson.

La chute de température critique est régie par l'équation suivante :

$$\Delta T_c = T_{ox} - T_c$$

La température d'oxydation T_{ox} est la température qui provoque la croissance de la couche TGO. Quand le système est refroidi, il existe une température critique T_c qui est la température limite pour provoquer la formation de la cloque. Celle-ci peut être déterminée par analyse d'images enregistrées par une caméra rapide à haute résolution [64].

Quand l'adhérence est forte entre l'oxyde et le métal, l'initiation de l'endommagement se situe dans la couche d'oxyde et se traduit par l'amorçage de fissures de cisaillement. Ces fissures coalescent jusqu'à former une écaille. A terme, la liaison entre l'écaille et son substrat rompt et éjecte l'écaille. Ce phénomène est appelé effet de coin (wedging).

L'écaillage dans le cas de l'effet de coin n'affecte que des petites surfaces isolées du substrat car l'adhérence entre le substrat et la couche d'oxyde est élevée. Dans le cas du flambage, l'écaillage peut concerner une grande surface voire la surface totale.

Harvey et al [65] a développé une caractérisation visant à suivre l'écaillage de barrières thermiques subissant un test de compression. Cette étude a permis d'observer que la rupture interfaciale évolue en fonction de la température. A faible température, la rupture s'effectue au niveau de l'interface couche de liaison/TGO alors que pour des températures élevées, la propagation de fissures privilégiée est au niveau de l'interface TGO/barrière thermique. Cette évolution semble être en lien avec une grande viscosité de la couche de liaison à haute température.

Whright [66] a utilisé un test en compression et en température pour suivre l'endommagement des systèmes barrière thermique. Ainsi, cette méthode a permis de mesurer directement l'effet de la contrainte sur la durée du système.

1.4.1.3. Caractérisation de la ténacité par essai de flexion

Les essais de flexion peuvent être utilisés pour mesurer la ténacité de l'interface. Cependant, ce type d'essai ne peut pas être appliqué ni sur un substrat épais ni sur un substrat courbe. Un nouveau procédé de flexion a ainsi pu être développé [67].

La configuration de flexion trois points est utilisée dans cet essai mais la résolution de la théorie des poutres pour une configuration de flexion quatre points est appliquée pour résoudre plus simplement le problème analytique. Sans la contrainte résiduelle, le taux de l'énergie relaxée, G_p , peut être exprimé ainsi :

$$\frac{G_p E_2 h_2^3}{(PL)^2} = \Pi\left(\frac{a}{L}, \frac{h_1}{h_2}, \frac{E_1}{E_2}, b/L\right)$$

Avec

P le rapport de la charge par rapport au déplacement

a la largeur de fissure

L la largeur de matière enlevée

b la longueur de la fissure verticale dans le revêtement

h_1 et h_2 les épaisseurs de la barrière thermique et du substrat respectivement

E_1 et E_2 correspondent au module d'élasticité de la barrière thermique et du substrat respectivement.

Pour réaliser la configuration d'essai (Figure 28), une section de substrat est enlevée par micro-électroérosion (μ -EDM).

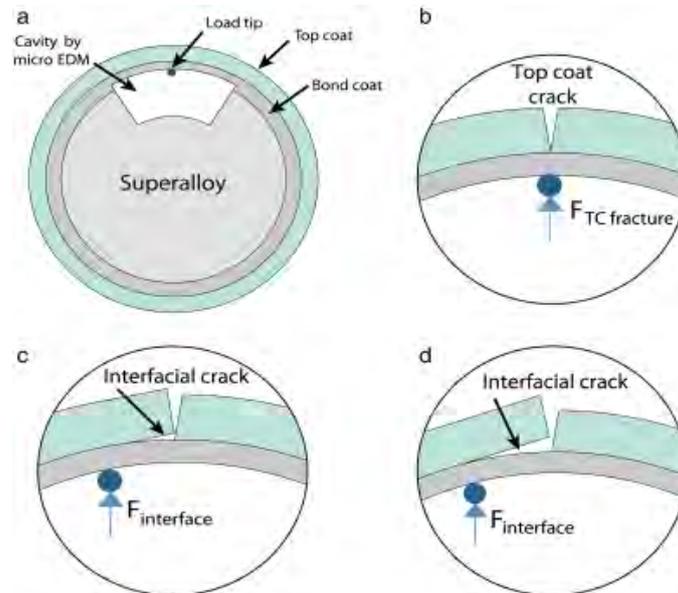


Figure 28 : Schéma des différentes étapes de la procédure du test avec différents endroits de flexion (a), (b), (c) [67]

L'essai est effectué en deux étapes. Initialement, un seul point de chargement au centre est utilisé pour induire une fissure verticale qui s'étend à travers la couche TBC jusqu'à l'interface (Figure 28.b). Le chargement est situé au centre de l'échantillon (Figure 28.a).

Une charge asymétrique est utilisée pour propager la fissure de façon stable le long de l'interface (Figure 28.c et d). La pointe de chargement est positionnée loin de la fissure verticale au cours de toutes les expériences. Cette configuration force la fissure à se propager selon la direction de mouvement de charge. Cette méthode permet de mesurer la ténacité si la charge dépasse la valeur critique pour propager la fissure.

La technique d'image digitale (DICT : Digital Image Correlation and Tracking) est utilisée pour observer de façon *in-situ* les déplacements des fissures afin de calculer la largeur de fissures critiques et la charge critique.

D'autres travaux, basés sur la flexion 4 points de barrières thermiques EB-PVD, ont notamment été développés à l'Onéra par Théry [68]. Cette étude montre une diminution de l'énergie d'adhésion en fonction des cycles d'oxydation. Cette diminution est directement liée à la rugosité de l'interface (TGO). En effet, celle-ci augmente avec le vieillissement des barrières thermiques en température ce

qui accentue notamment le phénomène de rumpling et donc une diminution de l'adhérence à l'interface.

1.4.2. Endommagement et caractérisations extrinsèques

1.4.2.1. Endommagements par érosion [69]

Les aubes de turbines subissent à haute température, des impacts avec des particules ce qui provoque, un abatement de durée de vie. Cet endommagement est un facteur important affectant la durabilité. Selon la taille et la morphologie des particules, mais aussi de la dégradation causée, cet endommagement peut se décomposer en trois mécanismes différents : l'érosion, le dommage par des corps étrangers (Foreign Object Damage) et les dommages de compaction.

1.4.2.1.i. L'érosion

L'érosion se produit avec de petites particules ($10\mu\text{m}$) et de grande vitesse (400m/s). Les dommages se font en général jusqu'à $30\mu\text{m}$ sous la surface. Les observations faites par Nicholls et al [69,70], montrent que les revêtements obtenus par le procédé EB-PVD résistent mieux à l'érosion que les revêtements obtenus par le procédé APS c'est à dire qu'ils se dégradent moins avec ce type de caractérisation.

Dans le cas des barrières thermiques obtenues par APS, l'érosion est plus importante du fait de la morphologie lamellaire des revêtements. Les lamelles de la barrière thermique étant faiblement liées, d'importantes couches de matières peuvent être éjectées.

Dans le cas des revêtements obtenus par le procédé EB-PVD, les fissures créées ne peuvent pas se propager d'une colonne à l'autre. Les couches de matières éjectées seront moins importantes et plus localisées dans ce cas.

Les mécanismes pour les deux types de barrières sont représentés sur la Figure 29.

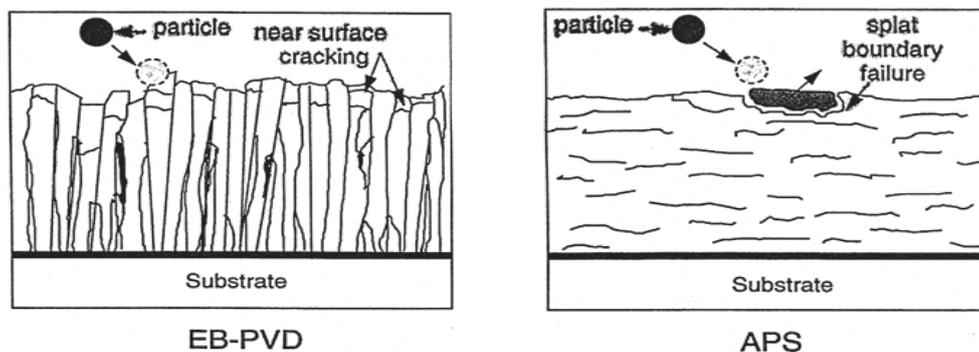


Figure 29 : Mécanisme d'érosion d'une barrière thermique dans le cas de l'EB-PVD et l'APS [70]

I.4.2.1.ii. Dommages par des corps étrangers : Foreign Object Damage (FOD)

Cet dommage est causé par des corps étrangers, provenant de l'environnement extérieur comme par exemple des particules de sable lorsque les avions survolent des déserts. Ces particules sont assez grossières (100-1000 μm) et présentent des vitesses d'impact assez faible (50-100 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$). Cet endommagement crée une déformation importante du revêtement qui dans certains cas peut atteindre le substrat. Il est accompagné de fissures de cisaillement (Figure 30).

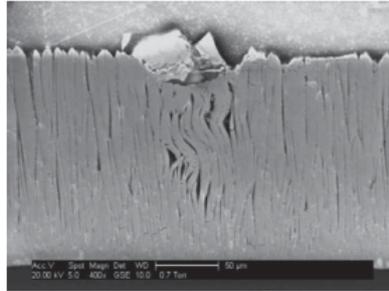


Figure 30 : Micrographie d'un endommagement par FOD d'une barrière thermique obtenue par le procédé EB-PVD [69]

I.4.2.1.iii. Dommages de compaction

Cet endommagement consiste en une densification de la partie supérieure de la barrière thermique. Il n'y a pas nécessairement de fissures ou de déformations. Cet endommagement est la conséquence de l'impact de particules assez grossières (100-1000 μm) présentant une vitesse d'impact modérée (100-200 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$). Le résultat obtenu est illustré sur la Figure 31. La différence avec le dommage par FOD se trouve dans la vitesse des objets. Ici, l'endommagement ne va généralement pas créer de fissures, mais plutôt des déformations.

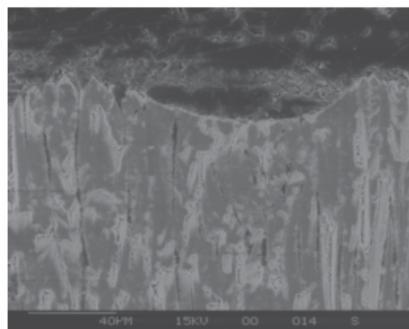


Figure 31 : Micrographie d'un endommagement par compaction d'une barrière thermique obtenue par le procédé EB-PVD [69]

1.4.2.2. Caractérisation de la ténacité par indentation interfaciale

Le but est de réaliser une indentation directement à l'interface substrat/revêtement en utilisant un indenteur de type Vickers de forme pyramidale à base carrée [71] afin de provoquer la formation d'une fissure dont la taille pourra être corrélée à la ténacité apparente de l'interface. La Figure 32 illustre les différentes étapes de cette méthode. L'indentation se fait au niveau de la couche d'oxyde TGO, zone dans laquelle les cas de ruptures sont principalement observés.

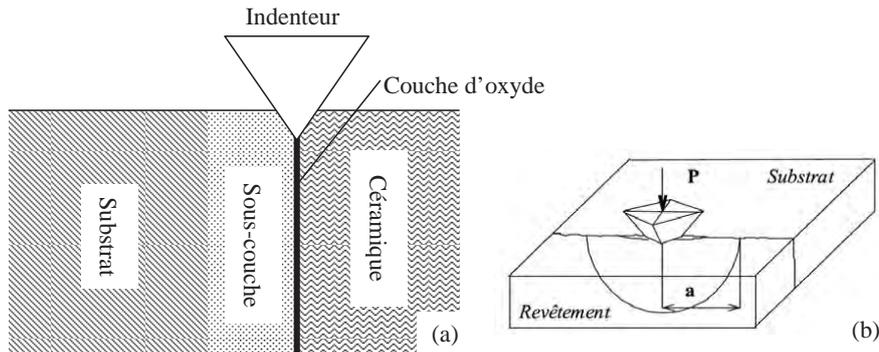


Figure 32 : (a) Principe de l'indentation interfaciale des barrières thermiques ; (b) Illustration caractéristique de la fissure créée [72]

L'indentation interfaciale laisse une empreinte sur l'échantillon dont la taille est notée $2a$. Cette longueur représente la diagonale de l'empreinte. Lorsque la charge est suffisante, une fissure est générée dans le plan de l'interface Figure 32.b comme l'ont montré les travaux d'Ostojic [73], de Richard [74] et de Sniezewski [75]. Cette charge minimale nécessaire pour générer la fissure est appelée «charge critique» P_c . Ensuite, connaissant cette charge critique et la longueur critique des fissures, la ténacité apparente K_{ca} de l'interface peut être calculée en utilisant la formule suivante :

$$K_{ca} = 0,015 \frac{P_c}{a c^{3/2}} \left(\frac{E}{H} \right)^{1/2}_i$$

Où :

P_c la charge critique (N)

a_c la longueur critique de la fissure (μm)

E le module d'Young (GPa)

H la dureté (GPa)

i un paramètre relatif à l'interface, BC un paramètre relatif à la sous-couche, TC un paramètre relatif à la barrière thermique.

La valeur du rapport (E/H) est donnée par l'équation suivante :

$$\left(\frac{E}{H}\right)_i^{1/2} = \frac{\left(\frac{E}{H}\right)_{BC}^{1/2}}{1 + \left(\frac{H_{BC}}{H_{TC}}\right)^{1/2}} + \frac{\left(\frac{E}{H}\right)_{TC}^{1/2}}{1 + \left(\frac{H_{TC}}{H_{BC}}\right)^{1/2}}$$

TC et BC désignent respectivement le revêtement (Top coat) et la sous-couche de liaison (Bond coat). Cette formule est valable pour la plupart des matériaux et employée par Chicot [76] dans le calcul de la ténacité interfaciale entre un substrat et un revêtement.

Cette caractérisation nous permet de comparer les ténacités des barrières thermiques suivant le procédé utilisé. Des travaux antérieurs ont permis de trouver des valeurs de ténacité de 45 J.m⁻² pour un échantillon EB-PVD non vieilli dans le cas d'un test de ténacité interfaciale [75]. Eberl et al [67] trouvent quant à eux une ténacité de 57,3 J.m⁻² en utilisant un essai de flexion. Mercer et al. [77] obtiennent une valeur de ténacité voisine de 45 J.m⁻². Ainsi, en fonction des résultats obtenus, le procédé d'élaboration qui aura permis d'obtenir des barrières thermiques avec une ténacité assez importante sera privilégié.

Les barrières thermiques sont des systèmes multicouches très complexes autant pour l'élaboration que pour la compréhension des endommagements. C'est pourquoi, les industriels veulent aujourd'hui trouver de nouveaux procédés simples à mettre en œuvre afin d'obtenir des revêtements ayant des performances similaires voire meilleures que celles des revêtements actuels. Cette avancée technologique ne pourra être effectuée que par la compréhension des mécanismes d'endommagement de ces systèmes. Les revêtements obtenus devront donc être performants durant les différents tests qu'ils subiront. Cela passera par une amélioration du procédé d'élaboration des barrières thermiques dans un premier temps. Ces améliorations seront évaluées et quantifiées par différentes caractérisations comme l'oxydation cyclique, l'indentation interfaciale, les observations MEB ou encore la rugosimétrie optique. Ces caractérisations permettront de quantifier leur durée de vie ainsi que la ténacité interfaciale qui est directement reliée à l'adhérence du dépôt. Pour améliorer la robustesse du procédé d'élaboration de revêtement, la mise en place de protocoles précis sera nécessaire pour obtenir une répétabilité des manipulations.

Chapitre II : Techniques expérimentales

Chapitre II : Techniques expérimentales	49
II.1. Caractérisations physico-chimiques, microstructurales et structurales	54
II.1.1. Mesures rhéologiques	54
II.1.2. Observations microstructurales	54
II.1.2.1. Préparations des échantillons	54
II.1.2.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)	55
II.1.2.3. Microscopie optique numérique 3D	55
II.1.3. Caractérisation de l'état de surface	55
II.1.4. Diffraction des rayons X	56
II.1.5. Analyse d'images	57
II.1.5.1. Paramètres dimensionnels des réseaux de fissures	57
II.1.5.1.i. Densité de fissures	57
II.1.5.1.ii. Surface des cellules	57
II.1.5.1.iii. Longueur et largeur moyennes des fissures	58
II.1.5.2. Evolution de l'épaisseur de la couche TGO et de l'effet « rumpling »	59
II.2. Oxydation des barrières thermiques	61
II.2.1. Description du pilote d'oxydation	61
II.2.1.1. Description générale	61
II.2.1.2. Performances du banc	63
II.2.2. Oxydation isotherme	64
II.3. Ténacité apparente des barrières thermiques	64
II.3.1. Nano-indentation	64
II.3.2. Micro et Macro duromètre	65
II.3.2.1. Macro-duromètre	65
II.3.2.2. Micro-duromètre	65

Les barrières thermiques aéronautiques ont pour rôle de préserver le plus longtemps possible les pièces (alliages, superalliages) qu'elles protègent thermiquement. L'une des caractéristiques étudiée est donc la durée de vie d'une pièce. Pour ce faire, un essai dit « d'oxydation cyclique » est classiquement utilisé pour évaluer cette durée. Cette caractérisation est valable pour n'importe quel revêtement barrière thermique (EB-PVD, sol-gel, ...). Cela permet, d'un point de vue surfacique, d'observer les endommagements et les mécanismes d'écaillage. Les différences de microstructures selon le procédé d'élaboration étant avérées, les mécanismes d'endommagements seront comparés. En effet, la microstructure d'un échantillon sol-gel présente une microfissuration répartie sur la surface mais aussi à l'intérieur de la barrière. Aussi, il est important de pouvoir caractériser les paramètres dimensionnels de ces fissures et d'observer s'ils évoluent en fonction de l'oxydation et si cela a un effet prépondérant sur la durée de vie du système. Or, il a été vu dans le chapitre I, que la dégradation s'initie au niveau de l'interface barrière/substrat. C'est pour cela qu'il est intéressant de caractériser ces endommagements au niveau de cette interface pour ainsi mieux comprendre les mécanismes d'amorçage et de propagation de fissures. Cette dégradation est associée à la perte d'adhérence du revêtement. La propriété de cette perte d'adhérence est la ténacité interfaciale. Elle peut être évaluée par des tests d'indentation au niveau de l'interface zircone/substrat. Cette méthode est bien maîtrisée pour les barrières conventionnelles et il serait donc intéressant de pouvoir caractériser des revêtements sol-gel de la même manière.

Ce chapitre a pour but de décrire les différentes techniques et équipements associés utilisés pour les caractérisations effectuées durant ces travaux de thèse. Il s'articule en trois parties. La première présentera les techniques de caractérisation structurale et microstructurale avec notamment une grande part consacrée à l'analyse d'images utilisée pour les deux types de revêtements. Pour les barrières sol-gel, il s'agit de déterminer les paramètres dimensionnels surfaciques du revêtement, et pour les barrières EB-PVD, il s'agit d'obtenir des informations au niveau de l'interface (épaisseur de la TGO, indice de tortuosité lié au phénomène de rumpling, densité de barbules) pour comprendre les mécanismes d'endommagement. Une deuxième partie sera consacrée aux expériences d'oxydation des barrières thermiques avec notamment des comparaisons du comportement selon le type de dispersant dans la composition de la barrière thermique. La dernière partie de ce chapitre se focalisera sur la technique d'indentation interfaciale, avec la détermination des modules d'élasticité et de dureté par nano-indentation, et la méthodologie utilisée pour réaliser les tests interfaciaux.

II.1. Caractérisations physico-chimiques, microstructurales et structurales

II.1.1. Mesures rhéologiques

La viscosité des sols chargés a été mesurée à température ambiante (20°C) à l'aide d'un viscosimètre à cisaillement à géométrie cône-plan (Figure 33.a). C'est un viscosimètre de type *ANTON PAAR Physica MCR 301*. Son fonctionnement consiste à mettre en rotation un cône avec un plan fixe placé perpendiculairement à l'axe du cône (Figure 33.b), le tout, avec un léger contact. L'angle de cône θ est faible ($0,5^\circ < \theta < 5^\circ$), ce qui entraîne un taux de cisaillement pratiquement constant dans le volume de mesure. Le sol chargé est placé entre le cône et la partie fixe. L'avantage principal de cet appareil est qu'il ne nécessite que très peu de sol chargé (≈ 4 mL). Il permet aussi de connaître directement la viscosité apparente des sols pour des vitesses de cisaillement comprises entre 10s^{-1} et 1000s^{-1} . Dans notre cas, la valeur de viscosité retenue est pour une vitesse de cisaillement de 100s^{-1} .

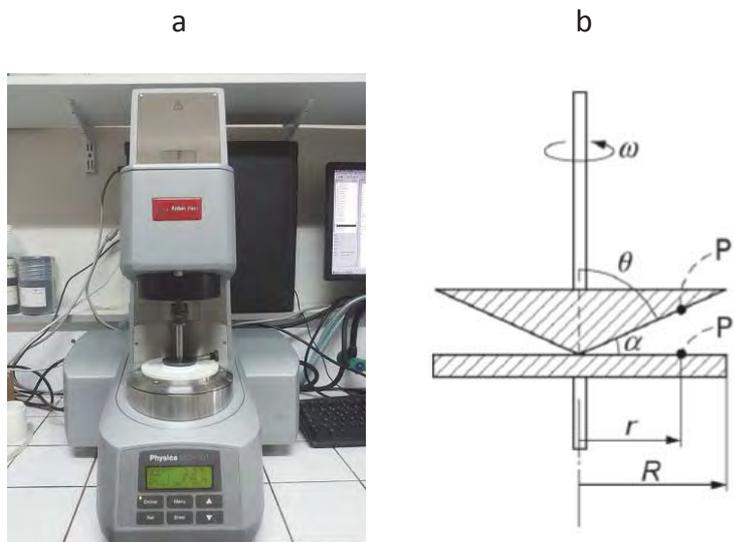


Figure 33 : a) Photographie du rhéomètre ; b) Schéma d'un viscosimètre cône-plan [78]

II.1.2. Observations microstructurales

II.1.2.1. Préparations des échantillons

Pour caractériser les barrières thermiques préparées par voie sol-gel et par EB-PVD après élaboration ou après les tests en oxydation cyclique, il est important de pouvoir analyser l'interface substrat/barrière thermique et son éventuelle dégradation. Pour cela, une observation en coupe est nécessaire. Les échantillons sont préalablement enrobés dans une résine époxy (Résine *EPOFIX-STRUERS*) possédant un temps de réticulation assez long (24h) afin de ne pas les endommager lors de la découpe. Ils sont tronçonnés, puis polis avec différents grades de polissage. Les disques de

polissage sont de type SiC pour les granulométries de 600, 800, 1000, 1200 et de type feutres pour les granulométries 1, 3 et 6 microns.

II.1.2.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les observations en coupe des échantillons sont réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage *FEI Novanosem 450*. Il est utilisé soit en mode « électrons secondaires » (SE : Secondary Electrons) ce qui permet un contraste topographique de la zone observée, soit en mode « électrons rétrodiffusés » (BSE : Back Scattering Electrons) où le capteur permet de différencier les éléments selon leur numéro atomique. Cette différence est observée par une variation du contraste des éléments. Un spectromètre à dispersion d'énergie de type *EDAX* permet d'obtenir le spectre d'émission X ou EDS (Energy Dispersion Spectroscopy). L'analyse des spectres renseigne sur la composition chimique de la zone ciblée. Des images en cartographie X sont aussi réalisables.

II.1.2.3. Microscopie optique numérique 3D

L'état de surface des échantillons est caractérisé par microscopie optique grâce à un microscope numérique *KEYENCE VHX-1000*. Cet appareil possède une profondeur de champ supérieure à celle des microscopes optiques conventionnels, ce qui permet d'observer avec une bonne précision les topographies de surfaces présentant une rugosité importante. Les micrographies ont une résolution de 1600 x 1200 pixels. Grâce à un diffuseur, il est possible d'ajuster l'angle d'incidence du faisceau lumineux afin d'accentuer ou d'atténuer les topographies surfaciques des revêtements. Ce microscope est utilisé pour réaliser des clichés de la surface et donc du réseau de microfissures notamment sol-gel qui est généré par le traitement thermique et les cycles d'oxydation. Ces photographies vont donc permettre de réaliser l'analyse d'images qui nous permettra de déterminer les paramètres dimensionnels du réseau de microfissures.

II.1.3. Caractérisation de l'état de surface

L'état de surface des barrières thermiques est caractérisé par microtopographie de surface sans contact. L'apport de cette technique est double : d'une part, déterminer les paramètres usuels de surface tels que la rugosité arithmétique moyenne de surface R_a et le paramètre R_{sk} , paramètre lié à la topographie de surface (Figure 34). Ce paramètre peut être négatif, positif ou nul. Et d'autre part, cette technique permet de décrire et d'appuyer les conclusions faites sur des points spécifiques (défauts de surface, surépaisseur, arrachement de matière,...).

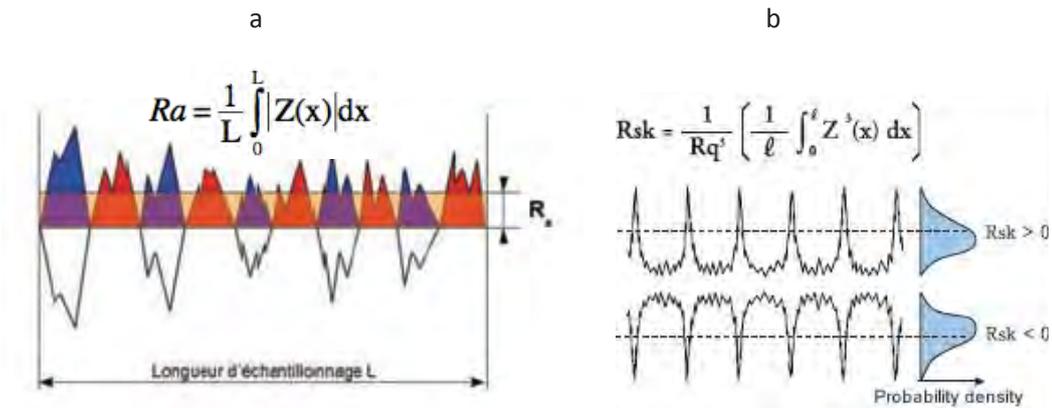


Figure 34 : Paramètres de rugosité étudiés a)Ra; b)Rsk

Le principe de fonctionnement de l'appareil *Altisurf 520*, de marque *Altimet*, consiste à faire passer, à l'aide d'une fibre optique, un faisceau lumineux issu d'une lampe halogène (lumière blanche polychromatique) jusqu'à une sonde passive. Cette sonde possède une lentille à forte aberration chromatique. Le rôle de la lentille est de décomposer le faisceau en ondes monochromatiques sur une certaine distance appelée gamme de mesure, ici 350 μm . En fonction du relief de la zone analysée, les longueurs d'ondes sont réfléchies et ces dernières sont interprétées en termes d'altitude, ce qui va permettre d'obtenir des profils en coupe sur une ligne sélectionnée.

Le logiciel *Altimap* est utilisé pour le traitement des données, comme la visualisation de la surface en 3D, ou encore l'extraction du profil (Figure 35), qui permet de caractériser la profondeur et la largeur des fissures.

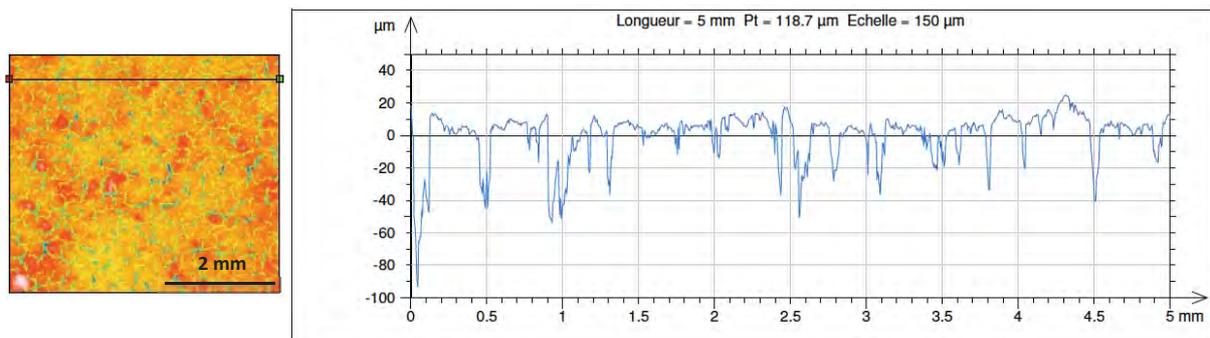


Figure 35 : Profil caractéristique de la surface d'une barrière thermique élaborée par voie sol-gel

II.1.4. Diffraction des rayons X

Un diffractomètre des rayons X de type *BRUKER D4 ENDEAVOR* équipé d'un détecteur linéaire *BRUKER LynxEye* est utilisé pour caractériser les poudres. Les analyses sont effectuées en mode Θ - 2Θ dans une gamme angulaire 10° à 100° , avec un pas de mesure de $0,016^\circ$ et un temps de comptage de 0,15s par pas. La source de rayonnement est produite par une anticathode de cuivre ($\lambda(\text{Cu}_{K\alpha 1}) =$

0,15406 nm; $\lambda(\text{Cu}_{K\alpha 2}) = 0,15444$ nm). La raie $K\alpha$, $K\beta$ et la fluorescence sont absorbées sélectivement par un filtre de nickel à l'extérieur du détecteur. L'identification des phases cristallines est réalisée via le logiciel *EVA*. Ce logiciel permet, grâce à une bibliothèque de données, d'identifier la composition d'une poudre ou d'un massif et de connaître sa structure cristalline.

II.1.5. Analyse d'images

Toutes les analyses présentées dans ces travaux ont été réalisées avec le logiciel *APHELION* (*ADCIS*). Ce logiciel a permis de quantifier les paramètres dimensionnels du réseau de microfissures mais aussi de mesurer l'évolution de l'épaisseur de la couche TGO lors du vieillissement.

II.1.5.1. Paramètres dimensionnels des réseaux de fissures

II.1.5.1.i. Densité de fissures

Les différentes valeurs obtenues pour les paramètres dimensionnels ont été obtenues à partir des micrographies réalisées au microscope optique numérique 3D. La Figure 36 illustre l'étape de seuillage nécessaire pour obtenir une valeur quantitative du taux de fissures.

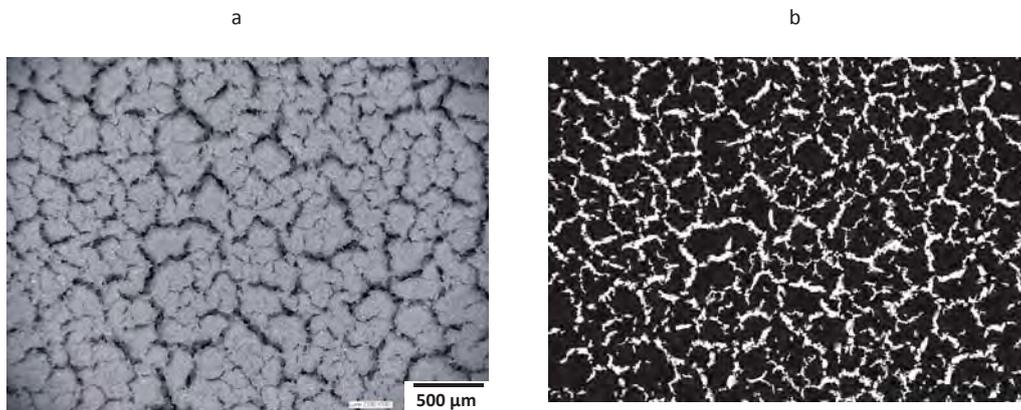


Figure 36 : Principe de seuillage d'une image réalisée au microscope optique numérique

Le principe consiste à binariser le cliché obtenu au microscope numérique (Figure 36.a) et le convertir en une image en noir et blanc (Figure 36.b). La valeur de taux de fissures est définie par la surface blanche divisée par la surface totale. Il est à noter que pour chaque cliché traité, le seuillage pour obtenir la Figure 36.b est effectué manuellement car il existe une grande disparité des réseaux de microfissures et le seuillage automatique n'est pas adapté à cette hétérogénéité.

II.1.5.1.ii. Surface des cellules

A partir de la Figure 36.b, l'obtention de la surface moyenne des cellules est envisageable grâce au logiciel *Aphelion*. Sur la Figure 37 est présenté un exemple d'image obtenue pour cette analyse.

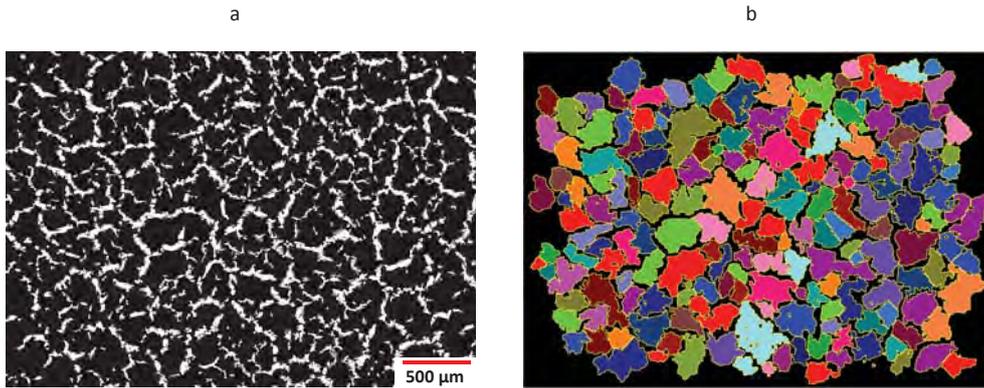


Figure 37 : Etapes pour obtenir la surface de chaque cellule

La Figure 37.b représente l'ensemble des cellules, affectées chacune d'une couleur différente, et obtenues à partir du cliché binarisé. Les cellules sortant de l'image n'ont pas été retenues pour ne pas fausser les résultats. Grâce au logiciel, les données sont stockées dans un tableau où est reportée la surface en μm^2 pour chaque cellule. Il est possible à partir de ces données de calculer une valeur moyenne de la surface des cellules mais aussi de déduire le diamètre moyen des cellules comme cela sera détaillé dans le Chapitre IV.

II.1.5.1.iii. Longueur et largeur moyennes des fissures

Il est possible par ailleurs, à partir de l'image binarisée, de déterminer la largeur et la longueur moyennes des fissures. Ces étapes sont présentées sur la Figure 38.

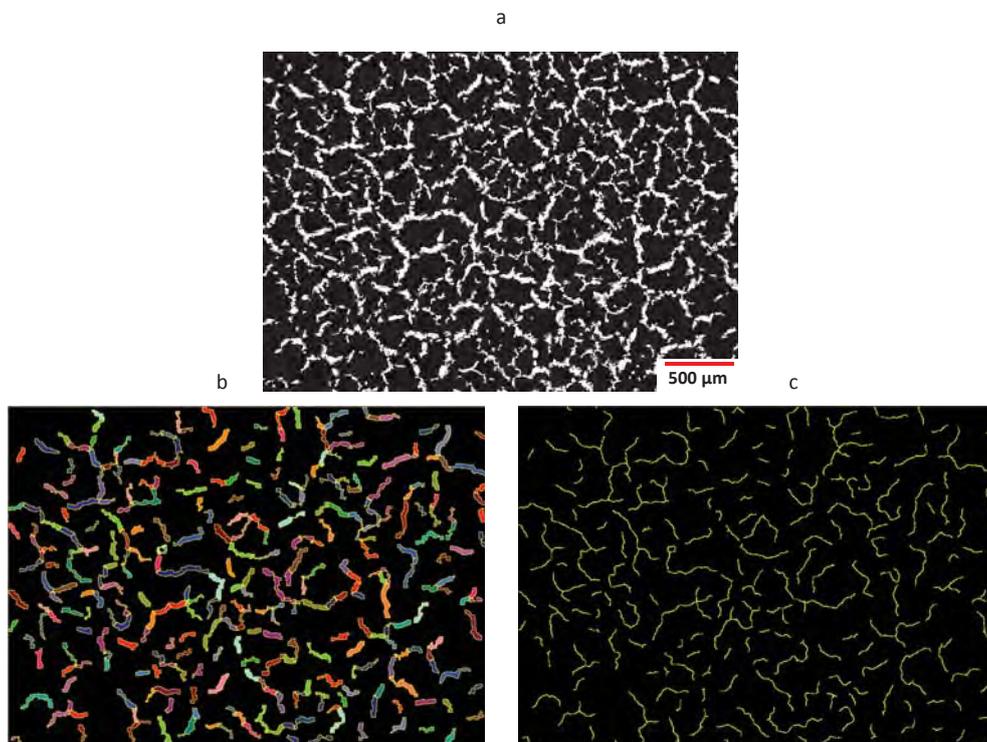


Figure 38 : Etapes pour l'obtention des longueurs et largeurs de fissures

La Figure 38.b représente toutes les fissures retenues pour l'analyse d'image chacune étant représentée par une couleur. L'étape suivante consiste à définir une segmentation des fissures, comme on peut l'observer sur la Figure 38.c, à partir de la Figure 38.b. Chaque segment représente le profil médian pour chaque fissure. La valeur obtenue est donc très précise. Les longueurs des segments sont assimilées aux longueurs des fissures et sont accessibles dans un tableau récapitulatif. Il ne faut pas oublier d'éliminer les fissures qui se situent entre deux images. Connaissant les longueurs de fissures et l'aire de chaque fissure, il est possible d'obtenir alors une largeur moyenne de fissure à l'aide des valeurs déterminées.

C'est à partir de cette analyse d'images que les paramètres dimensionnels pour chaque réseau de microfissures ont pu être calculés. Ces résultats d'analyse d'images sont détaillés et exploités dans le Chapitre IV.

II.1.5.2. Evolution de l'épaisseur de la couche TGO et de l'effet « rumpling »

Au-delà de la mesure d'épaisseur, ces analyses ont pour objectif d'obtenir les rapports entre la longueur du profil supérieur et la longueur du profil moyen ainsi que les rapports entre la longueur du profil inférieur et la longueur du profil moyen. Ces valeurs peuvent nous donner une idée de la courbure de la couche TGO sous haute température après différents vieillissements.

L'analyse quantitative du « rumpling » est effectuée à partir d'images acquises au MEB (Microscope Electronique à Balayage). Pour chaque température, l'acquisition de 30 champs-images jointifs est réalisée pour avoir une longueur représentative d'environ 5 mm. Les détecteurs et paramètres utilisés pour l'acquisition sont les suivants : détecteur CBS (électrons rétrodiffusés, permettant un contraste de phase pour distinguer la couche TGO du reste de l'échantillon), grandissement x750 (la longueur du champ est de 160 μ m), résolution $r = 0,08 \mu\text{m}/\text{pixel}$.

Un algorithme est appliqué de façon automatique sur l'ensemble des images de la série. Il se décompose en deux procédures (Figure 39 et Figure 40).

Procédure 1 (Figure 39)

- filtrage médian pour atténuer le bruit.
- détection de la couche TGO par seuillage à niveaux de gris (image binaire 1). Cette étape ne permet pas d'éliminer complètement les porosités inter-colonnaires.
- seuillage pour détecter les porosités inter-colonnaires de couleur noire ou gris foncé (image binaire 2).
- différence logique des 2 images binaires ((image 1)-(image 2)) pour détecter seulement la couche TGO (image 3).

- filtrage morphologique du bruit binaire (érosion-reconstruction et remplissage des trous) pour « nettoyer » la couche TGO (image 4).
- analyse de la surface (A) de la couche TGO (en pixels²), afin de calculer son épaisseur équivalente.
- érosion de taille 1 de l'image 4, qui permet d'enlever une épaisseur de 1 pixel de chaque côté de la couche TGO (image 5).
- Différence logique entre les images 4 et 5, pour récupérer les deux profils (supérieur et inférieur) de la couche (image 6), à savoir l'épaisseur de 1 pixel enlevé de l'étape précédente.

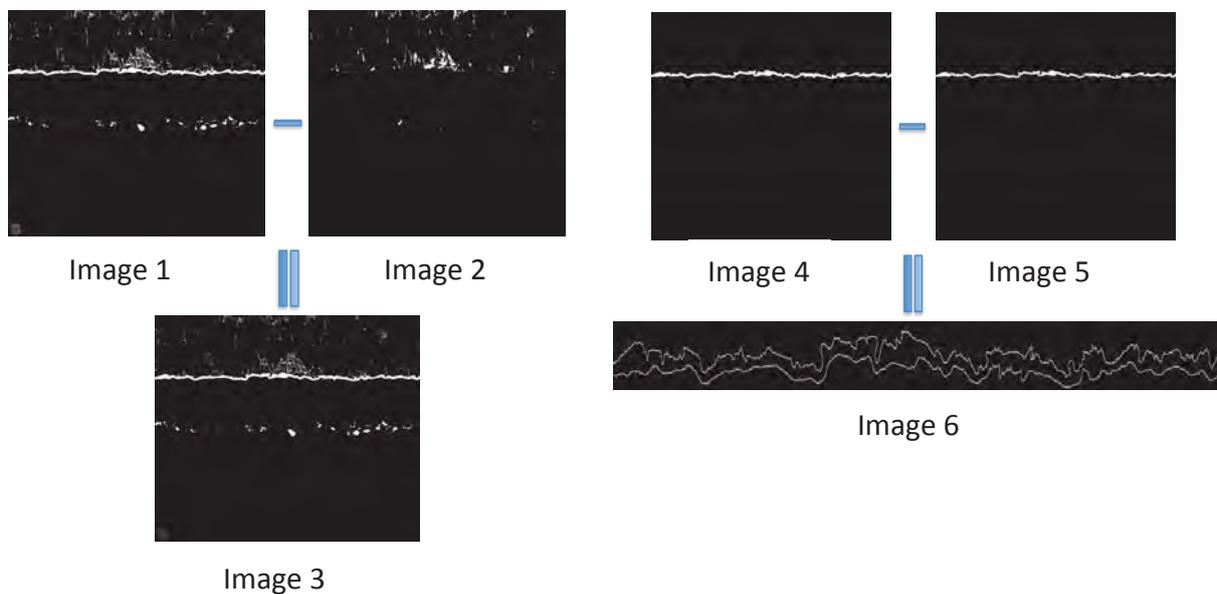


Figure 39 : Différentes étapes de la procédure 1 pour obtenir les profils supérieur et inférieur de la couche TGO

Procédure 2 (Figure 40)

- extraction du profil supérieur par labellisation de l'image 6 et seuillage du premier profil (label 1).
- extraction du profil inférieur par labellisation de l'image 6 et seuillage du second profil (label 2).
- détermination de la longueur développée (en pixels) respective des deux profils, $L_{p_{sup}}$ et $L_{p_{inf}}$.
- squelettisation de la couche TGO (image 4), pour détecter l'axe médian de la couche. Le squelette possède des « barbules parasites » qu'il faut éliminer avant de calculer la longueur de l'axe médian (image 7).
- ébarbulage à convergence pour éliminer les barbules sur l'axe médian (image 8), puis analyse de la longueur médiane L_m .

- ébarbulage partiel du squelette (image 7) pour éliminer les barbules de taille inférieure à 1 μm (image 8).
- extraction des points triples (nœuds) correspondant au départ des barbules sur l'axe médian.
- soustraction des points triples et du squelette ébarbulé pour conserver uniquement les barbules significatives (image 9).
- comptage des barbules résiduelles (de longueur > 1 μm) : Nb : Nombre de barbules.

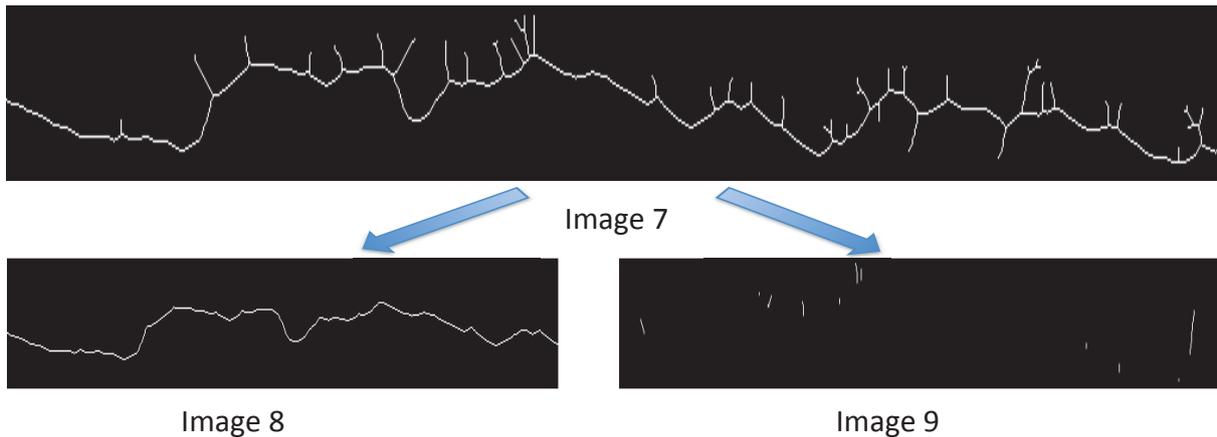


Figure 40 : Étapes de la procédure 2 permettant de remonter à l'épaisseur de la TGO et au nombre de barbules

L'épaisseur équivalente de la couche TGO est calculée par la formule suivante :

$$e = A \times r / L_m$$

où A est la surface de la couche TGO, r est la résolution de l'image et L_m la longueur développée de l'axe médian de la couche.

La « rugosité » des profils est obtenue par le rapport L_p/L (longueur développée du profil/longueur droite de l'image).

La densité linéaire de barbules sur le profil est calculée par la relation suivante : db = Nb/L_m où Nb est le nombre de barbules et L_m longueur développée du profil médian.

II.2. Oxydation des barrières thermiques

II.2.1. Description du pilote d'oxydation

II.2.1.1. Description générale

Les cycles d'oxydation imposés aux barrières thermiques ont souvent des caractéristiques très similaires dans la plupart des laboratoires de recherche travaillant sur le sujet et un cycle de référence "standard" est utilisé [53, 79-83]. Il consiste en un chauffage en 5 minutes jusqu'au palier, un maintien de 60 minutes au palier dont la température est 1050, 1100 ou 1150°C selon les

procédures et enfin, un refroidissement de 10 minutes jusqu'à la température ambiante. Dans notre cas, le refroidissement retenu est de 5 minutes. Ce type de cycle est considéré comme représentatif des cycles de température vus par les pièces en service sur les turbines à gaz aéronautiques pour des vols de courte distance. Afin de respecter la rampe de refroidissement imposée par le cycle, les échantillons sont refroidis par un jet d'air. Le cycle est répété plusieurs centaines ou milliers de fois jusqu'à atteindre un niveau d'endommagement des échantillons, défini par la fraction surfacique écaillée, par exemple. Des analyses non destructives peuvent être réalisées en cours de cycles (cycles interrompus) afin de caractériser au mieux l'évolution de l'endommagement des échantillons.

Le banc d'oxydation utilisé pour la caractérisation des échantillons à l'ICA d'Albi est un pilote unique, développé par Julien Sniezewski lors de ces travaux de thèse [83] et utilisé par la suite dans les travaux de Lisa Pin [53], permettant l'étude des dégradations relatives à l'oxydation à haute température. Le nom utilisé pour le désigner est EVE pour Etude Vidéométrique de l'Ecaillage. Géré automatiquement par des moyens informatiques et équipé d'un four dépassant les 1300°C, il permet de réaliser de longues séries de cycles de manière parfaitement reproductible. Ce pilote possède des caractéristiques spécifiques, qui permettent de réaliser des essais d'oxydation pouvant être assimilés d'un point de vue thermique aux conditions réelles de fonctionnement d'une barrière thermique. De plus, l'originalité de ce pilote réside dans l'emploi d'une caméra CCD permettant de suivre *in situ* l'endommagement et donc l'écaillage subi par les échantillons durant l'étape de refroidissement après chaque cycle.

La photographie présentée sur la Figure 41 détaille le moyen d'essai. Les différents éléments qui le composent sont explicités. Le four navette (1) est mobile et se déplace, en condition d'oxydation, sur le porte-échantillons (2). Lorsque le maintien en température est terminé, le four revient à sa position initiale laissant le porte-échantillons refroidir afin de générer un cycle complet d'oxydation. La caméra et le système d'éclairage (3) se mettent alors en route pour enregistrer en temps réel durant le refroidissement, l'évolution de la surface de l'échantillon. Une interface de commande (5) permet de piloter le four, et de programmer les cycles d'oxydation de façon automatique. Enfin, un échangeur thermique (6) permet de refroidir le porte-échantillon, afin d'appliquer un gradient thermique dans l'épaisseur du revêtement. Une nouveauté a été apportée depuis les derniers travaux de thèse pour avoir un meilleur contrôle de la mesure de température. En effet, lorsque le four navette, en position (1), atteint 1100°C, et qu'il se déplace sur le porte-échantillons, la température du four est commandée par un thermocouple S placé au niveau des échantillons pour avoir une température s'approchant des 1100°C sur les échantillons.



Figure 41 : Banc d'oxydation cyclique (EVE) [53]

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

II.2.1.2. Performances du banc

Le principe utilisé pour établir un gradient thermique au sein du matériau consiste à absorber le flux de chaleur qui provient de la surface inférieure de l'échantillon, alors que sa surface supérieure est exposée au rayonnement de la résistance chauffante du four situé 10 cm au-dessus de l'échantillon. Pour garantir ces conditions thermiques, un porte-échantillon spécifique, composé d'un cylindre métallique refroidi par un échangeur de chaleur à base d'eau, a été conçu. La Figure 42 montre différents exemples qu'il est possible d'obtenir sur des échantillons de type barrière thermique. Ainsi il est possible, soit de fixer le gradient thermique et d'ajuster les températures de surface et de l'interface, soit de diminuer le gradient thermique en choisissant l'une des températures extrêmes. Des expériences isothermes peuvent être réalisées si le porte-échantillon est isolé de l'échangeur de chaleur.

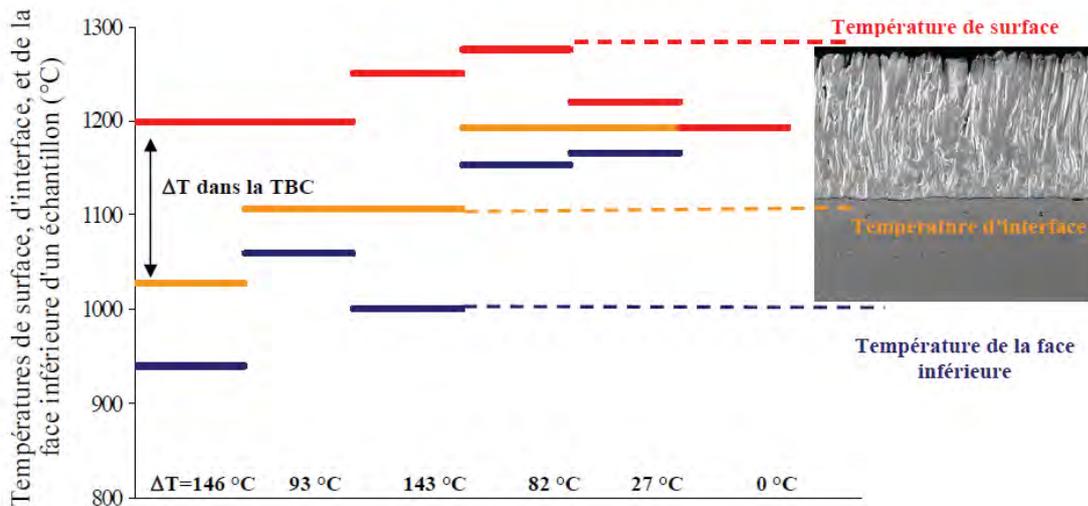


Figure 42 : Performance thermique du banc d'essai [53]

II.2.2. Oxydation isotherme

Les vieillissements isothermes sont faits dans des fours automatisés. Dans notre cas d'étude, la température de vieillissement doit être précise car quelques degrés en plus peuvent favoriser l'endommagement des échantillons. Par conséquent, chaque four a été étalonné avant utilisation. Une fois la température du détecteur cohérente avec la température de consigne, les températures de vieillissement et le temps de vieillissement sont programmés. Une rampe de descente en température est ensuite commandée sur le programme. Ce type de vieillissement a été utilisé pour les barrières thermiques caractérisées par indentation interfaciale.

II.3. Ténacité apparente des barrières thermiques

II.3.1. Nano-indentation

L'utilisation d'un nano-indenteur a permis de mesurer le module d'élasticité et la dureté de chaque couche (couche de liaison, barrière thermique, substrat). Le nano-indenteur est de type « NANO HARDNESS TESTER » de marque *CSM-INSTRUMENTS SA*. Le test est visible en temps réel à l'aide du logiciel d'indentation *CSM* où l'on suit la force en fonction de la pénétration dans le matériau. Les résultats obtenus au nano-indenteur vont permettre de déterminer les valeurs de module d'élasticité et de la dureté des différentes couches du système. Il sera vu par la suite que cette approche locale atteint les limites lorsque la microstructure du matériau à caractériser est poreuse et/ ou microfissurée.

II.3.2. Micro et Macro duromètre

II.3.2.1. Macro-duromètre

Le macro-duromètre utilisé pour réaliser les indentations interfaciales nécessaire à la détermination de la ténacité et de type « *TESTWELL* ». L'indent utilisé est une pointe pyramidale à base carrée en diamant type Vickers. Dans le but de faire plusieurs essais à différentes charges, un étalonnage est nécessaire pour obtenir une relation entre les charges ajoutées et la charge vue par les échantillons. Les charges applicables pour cet appareil sont comprises entre 1 et 100kg. Dans ces travaux, nous nous sommes limités à des charges allant jusqu'à 10 kg. Il sera vu dans le chapitre III l'utilité de faire une préparation des échantillons avant les tests de nano-indentation.

II.3.2.2. Micro-duromètre

Dans certains cas, des charges plus faibles suffisent à provoquer un délaminage interfacial. Le micro-duromètre « *MICROMET 5104* » de marque *BUEHLER* présenté sur la Figure 43 est alors utilisé pour les mesures de dureté à l'interface substrat/barrière thermique. Il est composé de 3 objectifs microscopiques (x10, x25, x50) permettant d'observer la zone à indenter et de centrer l'indenteur de type Vickers. Le micro-duromètre possède aussi une table x, y qui permet de positionner précisément l'échantillon. En parallèle, à l'aide du logiciel « *Omnimet MHT* », les empreintes sont mesurées une première fois avec les objectifs du micro-duromètre et une deuxième mesure est faite lors de l'observation des interfaces au MEB pour obtenir une valeur plus précise.



Figure 43 : Micro-duromètre et table x-y associée

Les indentations sont réalisées de la même manière que pour le macro-duromètre, il existe des charges de diverses valeurs : 10g, 25g, 50g, 100g, 200g, 300g, 500g et 1kg. Pour mieux repérer les empreintes au MEB, les indentations dans la sous-couche sont effectuées au début de chaque rangée de charge.

**Chapitre III : Elaboration et caractérisations de barrières
thermiques par voie sol-gel**

Chapitre III : Elaboration et caractérisations de barrières thermiques par voie sol-gel.....	67
III.1. Formulation et synthèse des sols de zircone yttriée.....	71
III.1.1. Elaboration de la poudre d'aérogel	72
III.1.2. Mise en œuvre du sol chargé.....	75
III.1.3. Choix du dispersant de substitution au Beycostat C213	77
III.1.3.1. Etude rhéologique des barbotines	78
III.1.3.1.i. Cas du Beycostat C213 dispersant de référence.....	78
III.1.3.1.ii. Cas de l'Hypermer KD2	79
III.1.3.1.iii. Cas du PVP Mw 55000.....	80
III.1.3.1.iv. Cas du PVP Mw 3500	81
III.1.3.2. Etude rhéologique des sols chargés.....	82
III.2. Mise en forme des dépôts	84
III.2.1. Préparation des substrats.....	84
III.2.2. Conditions de dépôts	84
III.2.2.1. Elaboration des barrières thermiques	84
III.2.2.2. Renforcement du réseau de microfissures	86
III.2.2.2.i. Renforcement par pulvérisation	86
III.2.2.2.ii. Renforcement par électrophorèse	87
III.3. Comparaison microstructurale des barrières thermiques C213 et PVP	88
III.3.1. Diamètre moyen des cellules, longueur et largeur de fissures	88
III.3.1.1. Comparaison microstructurale du réseau de microfissures de BT _{C213} et BT _{PVP}	89
III.3.1.2. Comparaison microstructurale du réseau de microfissures pour des viscosités de sol chargé différentes dans le cas du PVP	95
III.3.1.3. Comparaison microstructurale du réseau de microfissures pour des échantillons renforcés et non renforcés.....	100
III.3.2. Etude profilométrique des réseaux de microfissures.....	104
III.3.2.1. Profilométrie des réseaux de microfissures de BT _{C213} et BT _{PVP}	105
III.3.2.2. Profilométrie des réseaux de microfissures pour des BT _{PVP-NC} à différentes viscosités de sol chargé	107
III.3.2.3. Profilométrie des réseaux de microfissures pour des BT _{PVP-NC} , BT _{PVP-Elec} et BT _{PVP-SC}	109
III.4. Caractérisation de BT_{PVP} et BT_{C213} en oxydation cyclique	111
III.5. Corrélation entre les paramètres dimensionnels des réseaux de microfissures et le comportement en oxydation cyclique.....	119
III.5.1. Etude des paramètres dimensionnels du réseau de microfissures en fonction de l'épaisseur de la barrière thermique après frittage.....	119

III.5.2. Evolution des paramètres dimensionnels du réseau de microfissures en fonction du vieillissement en oxydation cyclique.....	123
III.6. Conclusions	130

Au travers d'une expérience de plus de 10 ans, diverses générations de barrières thermiques issues de la voie sol-gel ont été formulées et développées au sein du laboratoire qu'elles soient non colmatées ou renforcées par immersion ou par pulvérisation [35] avec des durées de vie en oxydation cyclique, dans ce dernier cas, similaires à celles obtenues sur des systèmes EB-PVD.

Toutefois, les formulations nécessitent le choix de précurseurs inorganiques formateurs du réseau mais également d'additifs organiques jouant des rôles importants lors de la dispersion des particules par exemple pour la mise en œuvre de sols chargés. Or, compte tenu des exigences de plus en plus strictes imposées par la réglementation REACH, des évolutions au niveau de la formulation ont été nécessaires dans le cadre de ces travaux en particulier en ce qui concerne la nature du dispersant. Une partie significative est donc consacrée au choix du nouveau dispersant à utiliser (en substitution au Beycostat C213) dans la formulation des sols chargés. Une post-évaluation des 2 types de barrières thermiques issues de la voie sol-gel (avec l'ancien et le nouveau dispersant) a été menée pour permettre, après mise en forme et traitement thermique complet des barrières thermiques, d'identifier les différences microstructurales générées par ce changement de dispersant. N'oublions pas que la morphologie des micro-réseaux fissurés constituant les revêtements céramiques va jouer un rôle clef sur la durée de vie des systèmes après oxydation cyclique [54]. Les parties suivantes présentent une analyse quantitative des paramètres de fissuration (longueur, largeur des fissures obtenues durant le traitement thermique, etc...). Dans ce chapitre sont également proposés des mécanismes associés à la formation des fissures durant le traitement thermique d'une part et durant le vieillissement en oxydation cyclique d'autre part. Ces paramètres d'évolution de la fissuration sont par ailleurs corrélés à la durée de vie en oxydation cyclique mais aussi à l'évolution de la couche d'oxyde TGO (épaisseur, microstructure) en fonction du vieillissement du système.

III.1. Formulation et synthèse des sols de zirconie yttrée

Avant de déposer les revêtements sur les substrats, l'étape de formulation du sol chargé doit être optimisée. Cette étape se déroule en trois parties (sols, poudres, mélange) représentées sur la Figure 44.

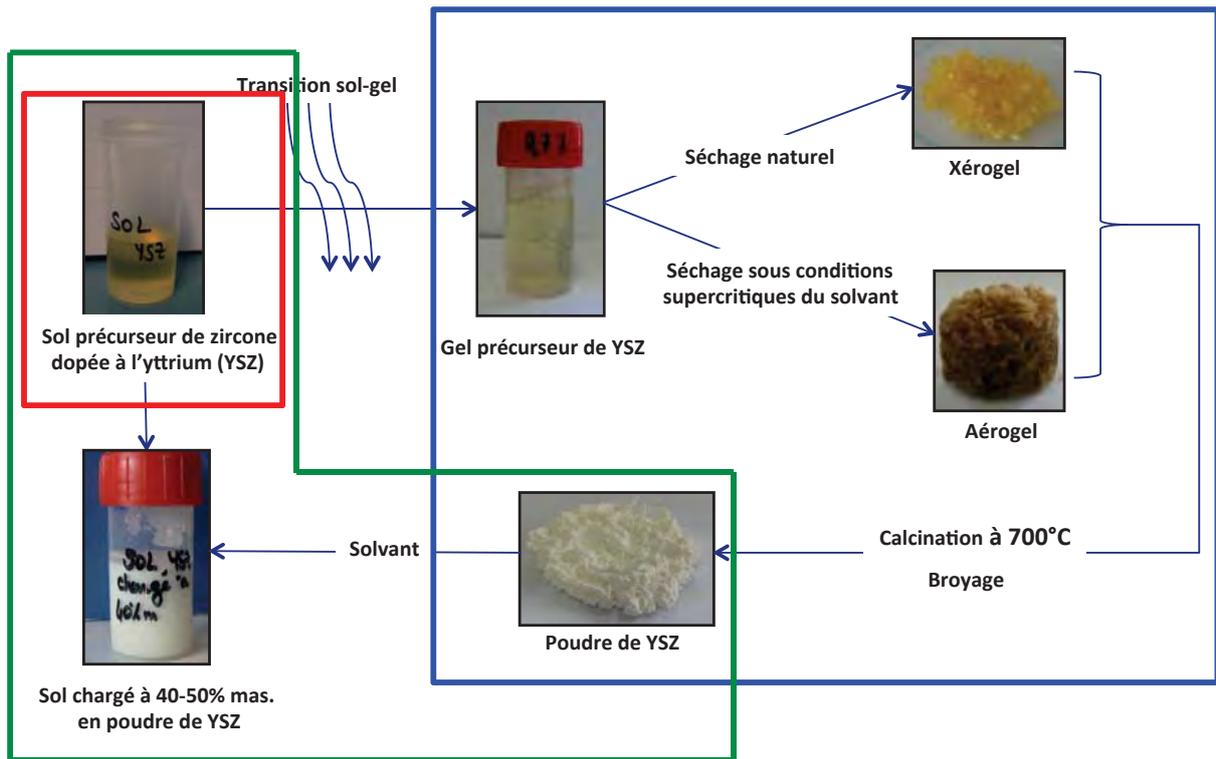


Figure 44 : Différentes étapes pour l'obtention d'un sol chargé

La première partie consiste donc à préparer un sol de zircone yttrée (Partie en rouge sur Figure 44), la deuxième est relative à l'obtention de la poudre de zircone yttrée (Partie en bleu sur Figure 44), et enfin la dernière partie du processus correspond à la mise en œuvre du sol chargé qui consiste à incorporer la poudre issue de la voie sol-gel dans le sol initial (Partie en vert sur Figure 44).

III.1.1. Elaboration de la poudre d'aérogel

De nos jours, les barrières thermiques utilisées comme revêtements de protection notamment pour les aubes de turbines sont élaborées en zircone partiellement stabilisée à l'oxyde d'yttrium. La structure cristalline est quadratique métastable t' . Des travaux effectués au sein du laboratoire [49, 52, 53] ont montré que ce type de structure est stable lorsque l'ajout d'oxyde d'yttrium est de $9,7\%_{\text{mol}} \text{YO}_{1,5}$.

Cette partie a pour but de présenter la méthode utilisée pour élaborer la poudre de zircone yttrée. Cette poudre est ensuite dispersée dans le sol avant la mise en forme de barrières thermiques épaisses par voie sol-gel. La poudre est obtenue à partir d'un sol précurseur de zircone yttrée constitué d'un mélange de plusieurs réactifs et solvants. Comme présentée sur la Figure 45, la

synthèse consiste à mélanger le solvant 1-propanol avec l'acétylacétone (AcAc). L'acétylacétone est un agent complexant permettant de ralentir les réactions d'hydrolyse par des phénomènes de répulsions stériques qui se produisent durant la synthèse [43]. Après avoir effectué ce premier mélange, les précurseurs sont ensuite ajoutés : tout d'abord, le propoxyde de zirconium IV ($Zr(OC_3H_7)_4$), qui est l'alcoxyde métallique, puis le nitrate d'yttrium hexahydraté à des proportions correspondantes à 9,7%_{mol} de $YO_{1,5}$. Comme indiqué précédemment, ce pourcentage permet la stabilisation de la phase quadratique métastable t'. Enfin, la dernière étape est l'ajout d'un mélange d'eau ultra-pure avec du 1-propanol à une concentration de 10 mol.L⁻¹, l'eau va ainsi amorcer les réactions d'hydrolyse et de condensation, qui, à terme, vont permettre la formation de liaisons métal (zirconium)/oxygène/métal (zirconium), ce qui va générer la formation du réseau. Les rapports du taux d'hydrolyse ($[H_2O]/[précurseurs]$) et du taux de complexation ($[AcAc]/[précurseurs]$) ne sont pas modifiés par rapport aux travaux antérieurs menés au laboratoire [53], à savoir, respectivement 8,7 et 0,7. Les quantités utilisées sont reportées dans le tableau suivant (Tableau 2).

Nom des produits	Volume (mL)
1-propanol	7,18
Acétylacétone (AcAc)	0,89
Propoxyde zirconium	5,00
Nitrate d'yttrium	2,40
Mélange eau ultrapure/1-propanol	9,88

Tableau 2 : Volume des différents produits pour élaborer un sol de 25 mL

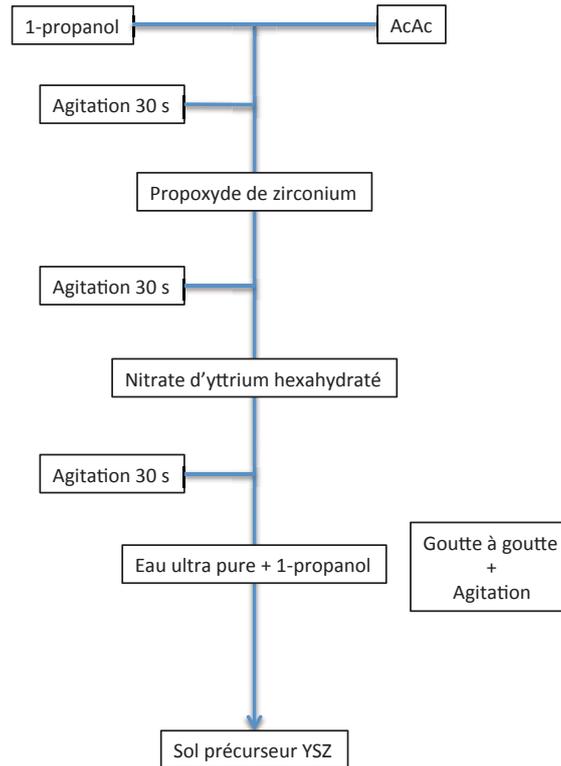


Figure 45 : Protocole utilisé pour l'élaboration d'un sol précurseur de zircone yttrée

Une fois le gel précurseur obtenu, deux types de séchage sont possibles comme cela est présenté sur la Figure 44 : soit le séchage conventionnel qui conduit à la formation du xérogel, soit le séchage en conditions supercritiques du solvant qui conduit à la formation de l'aérogel. Ces différents termes ont été explicités dans le Chapitre I. Dans notre cas, le séchage du type aérogel est privilégié car un meilleur état de dispersion et une granulométrie plus fine des poudres sont obtenus en comparaison au séchage de type xérogel. Cette taille plus petite des particules permet une meilleure mise en suspension des poudres dans le solvant et donc, à terme, une meilleure stabilité du sol chargé. Le séchage se fait dans les conditions supercritiques du solvant (1-propanol). Les paramètres critiques du 1-propanol sont $T_c = 263^\circ\text{C}$ et $P_c = 5,1 \text{ MPa}$. Les conditions opératoires dans notre cas pour un sol de départ de 600 mL sont une température de 270°C , et la pression atteinte est voisine de 90 bars pour une durée d'une heure. Une fois cette étape terminée, une calcination à 700°C pendant une heure est effectuée pour évacuer les derniers composés organiques présents dans le système réactionnel. Enfin, une dernière étape de broyage au broyeur à boulets est nécessaire pour désagglomérer la poudre après recuit. Les paramètres de broyage utilisés sont une vitesse de rotation de 350 tours par minute pendant une heure avec une alternance de la rotation toutes les minutes. C'est donc par ce procédé qu'est obtenue la poudre de zircone yttrée. Pour vérifier la structure cristallographique de la poudre, une analyse par diffraction des rayons X est systématiquement réalisée. Pour 600 mL de sol, nous obtenons environ 30 g de poudre. C'est à partir

de cette poudre que sont élaborées les barrières thermiques. Nous allons donc nous intéresser maintenant au procédé utilisé pour la mise en œuvre des barrières thermiques proprement dites.

III.1.2. Mise en œuvre du sol chargé

Dans la littérature, la voie sol-gel est bien connue pour élaborer des films en couche mince et ainsi obtenir des propriétés multifonctionnelles dans le domaine de l'anticorrosion [84-87], de la tribologie [88-91] ou bien alors dans le domaine de l'optique [92-94]. Dans le cas de l'élaboration de revêtements épais, deux voies peuvent être envisagées selon la gamme d'épaisseur visée : la première est d'utiliser un sol à viscosité très élevée. Néanmoins, cette solution génère le plus souvent des phénomènes de dégradation et/ou d'écaillage du revêtement lors du traitement thermique de frittage de la céramique. Ceci est dû généralement à la quantité de composés organiques très importante à évacuer lors de l'étape de combustion. La deuxième solution possible est d'utiliser un sol dit « chargé », c'est-à-dire que dans ce cas, le sol est chargé en poudre de zircono yttrique qui est ajoutée au sol précurseur de zircono yttrique. Cette formulation permet ainsi une continuité de matière lors du frittage du revêtement et la génération de ponts de frittage entre les particules, due à la cristallisation du sol chargé (Figure 46).

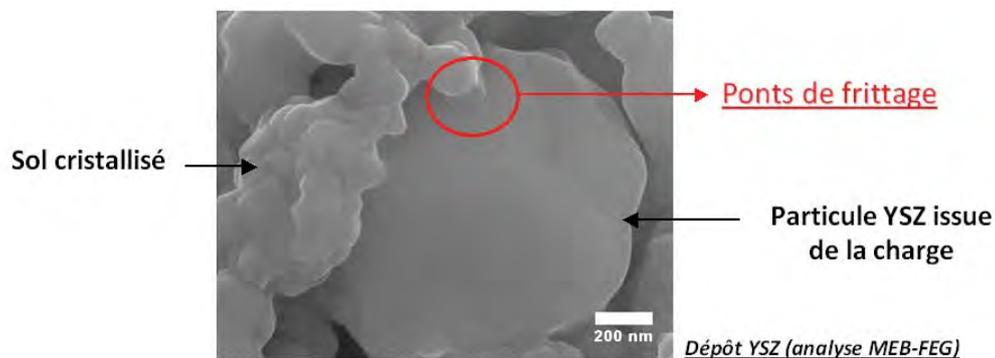


Figure 46 : Micrographie montrant les ponts de frittage obtenus pendant le traitement thermique [49]

Un point important avant de mettre en œuvre les dépôts est de s'assurer de la stabilité du sol chargé durant les diverses phases de trempage/retrait du substrat et bien évidemment d'éviter la gélification du système. Un premier point à prendre en considération est la présence d'humidité dans la poudre qui peut accélérer les réactions d'hydrolyse des précurseurs et conduire à la gélification prématurée du milieu réactionnel. Une étape de lyophilisation de la poudre a donc été intégrée au procédé pour extraire l'eau potentiellement adsorbée à la surface de la poudre. La lyophilisation est une technique permettant une déshydratation à basse température. Elle se déroule en deux étapes : la première consiste à congeler la poudre à l'aide d'azote liquide, pendant environ cinq minutes, ainsi l'eau est transformée en glace. La deuxième étape consiste à déshydrater la poudre en la plaçant

dans un pilulier raccordé au lyophilisateur sous vide (pression de 0,1 mbar environ). L'eau présente dans la poudre va donc être désorbée.

Une fois cette étape de lyophilisation effectuée, la mise en suspension de la poudre peut se faire. Cette étape consiste à mélanger le solvant utilisé (1-propanol) avec le dispersant (soit le Beycostat C213 qui correspond à l'ancienne formulation soit le nouveau dispersant présenté plus loin) et à laisser agiter pendant 15 minutes environ pour assurer une bonne homogénéisation du mélange. Le dispersant C213 est un ester phosphorique composé à 50% d'un monoester hydrophobe et 50% d'un groupe diester hydrophile. Cet additif permet ainsi une meilleure dispersion de la poudre grâce aux forces de répulsion stériques combinées aux forces de répulsion électrostatiques. Ensuite, la poudre est ajoutée par petites quantités pour éviter une gélification de la suspension. L'ajout de la poudre doit se faire progressivement pour avoir à terme un sol chargé stable. La suspension est laissée sous agitation pendant huit heures pour bien l'homogénéiser. A partir de là, le sol peut être ajouté à la suspension pour former le sol chargé. C'est à partir de ce sol que les barrières thermiques sont réalisées. Les quantités des différents produits sont reportées dans le Tableau 3 et sont inchangées par rapport aux travaux antérieurs menés au laboratoire [49, 52, 53].

Produits	Pourcentage Massique (%)
1-propanol	28,3
Beycostat C213	2,8
Poudre YSZ	48,6
Sol YSZ	20,3

Tableau 3 : Pourcentages massiques des différents constituants du sol chargé

Néanmoins, comme indiqué plus haut, le protocole présenté ci-dessus est celui utilisé pour élaborer les sols chargés durant les premiers mois de mes travaux de thèse avec le Beycostat comme dispersant dans la formulation. Toutefois, très rapidement, une contrainte de réglementation environnementale est apparue sur le dispersant Beycostat C213 et l'industriel qui fournissait cet additif a arrêté sa production. La cause de cet arrêt de production est liée au fait que l'un des précurseurs utilisés dans la conception du dispersant a été interdit par la réglementation européenne REACH. De ce fait, la recherche d'un dispersant de substitution présentant des caractéristiques similaires au C213 mais sans caractère de toxicité potentielle a été indispensable, à ce stade, pour pouvoir élaborer les sols chargés.

Ce sont précisément ces travaux qui sont présentés dans le paragraphe suivant.

III.1.3.Choix du dispersant de substitution au Beycostat C213

Comme mentionné précédemment, le dispersant joue un rôle prépondérant sur la stabilité du sol chargé et donc vis-à-vis de la microstructure finale de la barrière thermique. La stabilité dépend notamment de l'énergie totale d'interaction entre les particules où sont en compétition des forces d'attraction telles que les forces de London et Van der Waals, et des forces de répulsion comme les forces d'origine électrostatique et stérique. La stabilité est atteinte lorsque les forces de répulsion prennent le pas sur les forces d'attraction. Des dispersants ioniques, stériques ou mixtes sont utilisés pour augmenter l'intensité des forces répulsives [95]. Le but a été ici de trouver un nouveau dispersant de substitution sans changer radicalement le protocole utilisé jusqu'à présent. Pour ce faire, l'étude a porté sur 5 dispersants différents en faisant varier plusieurs paramètres, notamment la longueur de chaîne polymérique, la composition et le mécanisme de dispersion. Le Beycostat C213 est, quant à lui, utilisé comme dispersant de référence, et va servir de base pour comparer les différentes caractéristiques observées. Les dispersants utilisés sont répertoriés dans le Tableau 4 ci-dessous.

Dispersant	Composition principale	Masse volumique (g.cm ⁻³)
Beycostat C213	Ester Phosphorique	1,065
Hypermer KD1	Copolymère polyester polyamine	1,13
Hypermer KD2	-	-
PVP 3500	polyvinylpyrrolidone	1,20
PVP 55000	polyvinylpyrrolidone	1,20

Tableau 4 : Différents dispersants utilisés pour l'étude

La température de dégradation thermique de ces composés est inférieure à la température de frittage utilisée pour les barrières thermiques, ce qui n'aura, a priori, pas d'incidence sur le résultat final. Ces températures sont retranscrites dans le Tableau 5.

Dispersant	Température de dégradation (°C)
Beycostat C213	271
Hypermer KD1	520
Hypermer KD2	320
PVP 3500	540
PVP 55000	540

Tableau 5 : Température de dégradation des dispersants utilisés

Comme vu auparavant, l'objectif est de ne changer que la nature du dispersant. Le solvant utilisé reste donc le 1-propanol, il va donc falloir vérifier, dans un premier temps, que les dispersants choisis sont solubles dans ce solvant. Dans ce cas, la stabilisation est dite stérique puisqu'elle se fait par l'intermédiaire des chaînes polymériques des dispersants. Pour qu'il y ait stabilisation électrostatique, un milieu aqueux doit être privilégié. Or dans notre cas, une quantité d'eau trop importante favoriserait le phénomène d'hydrolyse du sol et accélérerait donc la gélification. A ce stade, l'Hypermer KD1 est éliminé puisqu'il ne se dissout pas dans le 1-propanol. A partir des dispersants restants, compatibles avec le 1-propanol, une étude rhéologique de barbotine est réalisée pour comparer les viscosités les plus intéressantes (proches de la référence C213) pour l'élaboration des barrières thermiques.

III.1.3.1. Etude rhéologique des barbotines

Avant de comparer les différentes barbotines, sur la Figure 47 est présenté le protocole utilisé dans notre cas. Le solvant (1-propanol) et le dispersant sont tout d'abord mélangés et laissés sous agitation pendant 15 minutes. La prochaine étape consiste à ajouter progressivement la poudre. Cette étape est très importante. En effet, si la poudre est ajoutée trop rapidement, la formation d'une pâte est alors visible et lors de l'élaboration du sol chargé, une viscosité trop importante sera atteinte et le dépôt ne sera donc pas envisageable. Les quantités utilisées restent inchangées, à savoir, 7g de solvant ; 0,7g de dispersant et 12g de poudre. Ce protocole est identique à celui mené dans le cadre des travaux antérieurs [53].

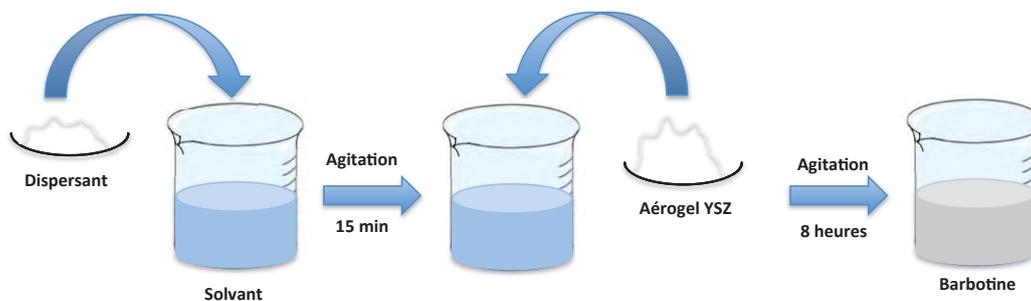


Figure 47 : Préparation d'une barbotine

Nous allons maintenant comparer les résultats obtenus pour chaque dispersant et retenir le meilleur candidat de substitution au Beycostat C213.

III.1.3.1.i. Cas du Beycostat C213 dispersant de référence

Comme indiqué précédemment, le dispersant C213 est le dispersant de référence dans notre cas puisqu'il a été utilisé dans les travaux réalisés précédemment [49, 52, 53]. Le Beycostat est une ester phosphorique composé à 50% d'un monoester et 50% d'un diester. Une représentation de ce dispersant est décrite sur la Figure 48.

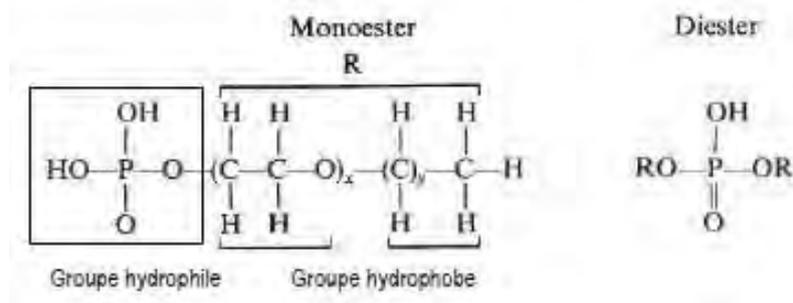


Figure 48 : Structure d'un monoester (à droite) et d'un diester (à gauche) phosphorique

Le pourcentage de dispersant est de 10% par rapport à la masse de solvant (1-propanol). L'étude rhéologique servira donc, dans ce cas, de référence. Sur la Figure 49 est présenté le graphe caractéristique de la viscosité en fonction de la vitesse du taux de cisaillement d'une barbotine chargée à 10% massique de C213.

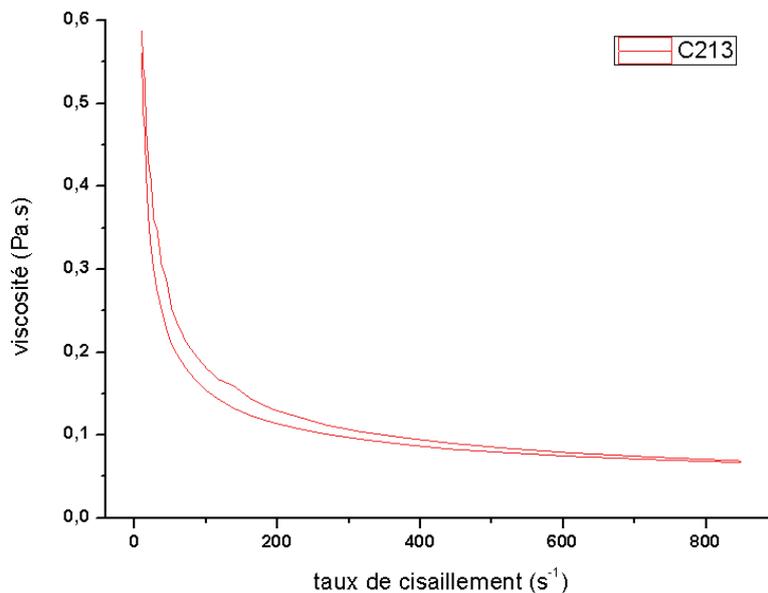


Figure 49 : Evolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement dans le cas d'une barbotine chargée à 10% en C213

Ces essais ont été réalisés avec un rhéomètre à géométrie cône-plan comme cela est expliqué dans le Chapitre II. La viscosité retenue dans notre étude correspond à un taux de cisaillement de 100 s⁻¹. A ce taux de cisaillement, la viscosité de référence est égale à 18 mPa.s. L'étude va maintenant porter sur les dispersants candidats à la substitution.

III.1.3.1.ii. Cas de l'Hypermer KD2

Le dispersant KD2 est un copolymère dont le caractère dispersant est basé sur l'encombrement stérique lié à ses chaînes. Les tests ont été effectués pour des quantités de dispersant différentes afin d'observer la variation de viscosité. Les quantités utilisées sont 1%, 5%, 10% et 15% massique par rapport à la quantité de solvant. Les résultats sont présentés sur la Figure 50.

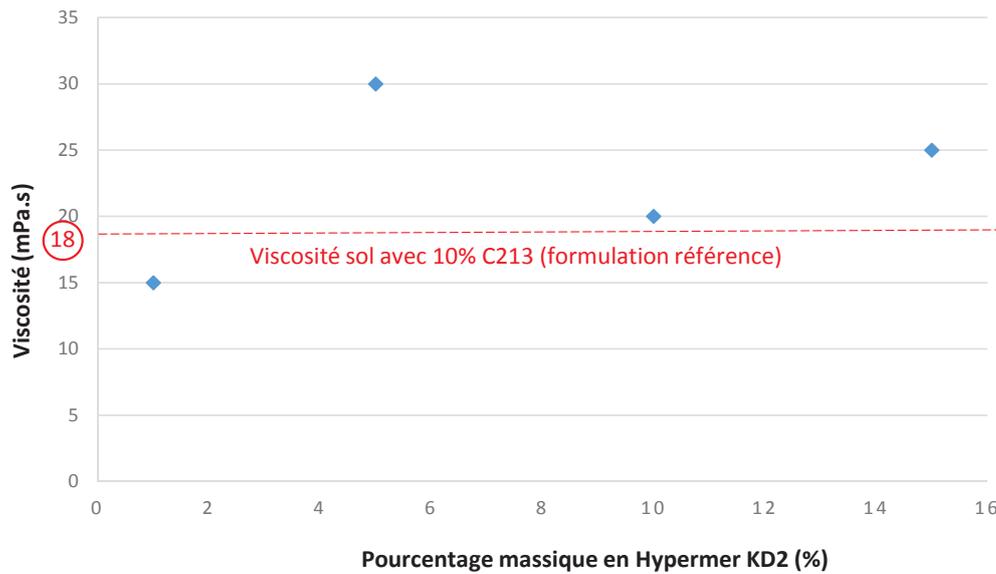


Figure 50 : Evolution de la viscosité en fonction de la quantité de dispersant Hypermer KD2 à un taux de cisaillement de $100s^{-1}$

Pour toutes les quantités de dispersant utilisées, la dispersion de la poudre est suffisante puisque les milieux sont restés liquides donc stables après 8 heures d'agitation. Les résultats obtenus montrent une grande dispersion des valeurs de viscosité en fonction de la quantité de dispersant. Cette fluctuation pourrait être expliquée par des variations de pH qui seraient la conséquence d'un arrangement spatial des chaînes polymériques de l'additif. Cet arrangement peut varier entre un alignement linéaire et une forme plus enchevêtrée, ce qui peut conduire à une forte variation de la viscosité.

Pour le dispersant Hypermer KD2, la valeur retenue pour la suite de l'étude est 10% car la valeur de viscosité est proche de 18 mPa.s qui correspond à la viscosité de la barbotine pour le dispersant C213.

III.1.3.1.iii.Cas du PVP Mw 55000

Cet agent dispersif appartient à la famille des « polyvinylpyrrolidone » avec une masse molaire moyenne de $55000 g.mol^{-1}$. Sa structure chimique est décrite sur la Figure 51.

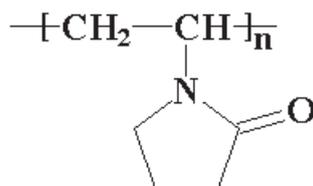


Figure 51 : Architecture du polyvinylpyrrolidone

Il se dissout dans pratiquement tous les solvants organiques et en particulier dans le 1-propanol. Il est constitué de chaînes assez longues ce qui lui confère une capacité à inhiber les

interactions entre les particules de YSZ par un effet d'encombrement stérique. Les mêmes quantités de dispersant ont été utilisées que dans le cas de l'Hypermer KD2 à savoir 1%, 5%, 10% et 15% massique par rapport à la masse de solvant. Après 8 heures sous agitation, les différentes barbotines sont toutes devenues très visqueuses et n'ont pas permis de disperser la poudre. Cette grande viscosité est la conséquence de chaînes polymériques trop longues et ne permettent pas de disperser la poudre d'aérogel.

III.1.3.1.iv.Cas du PVP Mw 3500

Le PVP 3500 appartient également à la famille des « polyvinylpyrrolidone » avec une masse molaire moyenne inférieure à celle vue précédemment. Elle est ici de 3500 g.mol⁻¹. Cet agent a la même composition chimique et les mêmes caractéristiques que le PVP 55000. Seules les chaînes polymériques sont plus courtes ce qui induit, pour les mêmes quantités de dispersant, une viscosité plus faible. Les quantités utilisées sont les mêmes que dans le cas précédent.

Il en résulte que pour les barbotines à 10% et 15% en PVP, la viscosité est encore trop importante et au bout de 8 heures d'agitation, il se forme un gel. Les mesures rhéologiques sont donc impossibles à réaliser dans ces deux cas. Pour les barbotines contenant 1% et 5% de dispersant, les résultats de viscosité obtenus sont présentés sur la Figure 52.

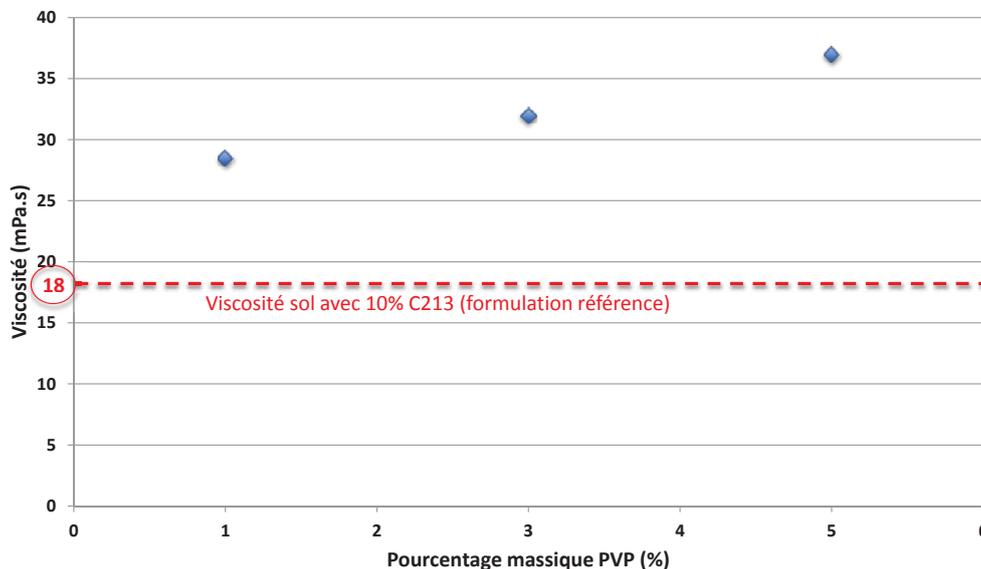


Figure 52 : Evolution de la viscosité en fonction de la quantité de dispersant PVP Mw 3500 à un taux de cisaillement de 100s⁻¹

Dans le cas du PVP 3500, l'augmentation du pourcentage massique de dispersant augmente la viscosité du système. La valeur retenue dans ce cas là est 1% car pour cette quantité, la valeur de la

viscosité est la plus faible et se rapproche de 18 mPa.s, valeur de référence obtenue dans le cas du dispersant C213.

Maintenant que l'étude rhéologique a été effectuée sur les barbotines et que les quantités de dispersant à utiliser ont été fixées, une étude rhéologique peut être envisagée sur les sols chargés. Les dispersants utilisés pour la suite de l'étude sont donc le dispersant C213 (référence), le PVP 3500 et le KD2.

III.1.3.2. Etude rhéologique des sols chargés

Comme cela a été vu dans le Chapitre I, le sol chargé est constitué de la barbotine à laquelle nous venons ajouter le sol précurseur de zircone yttriée comme le montre le schéma de la Figure 53. La quantité de sol à ajouter est égale à 5 g de façon à avoir un sol chargé à 50% en poudre.

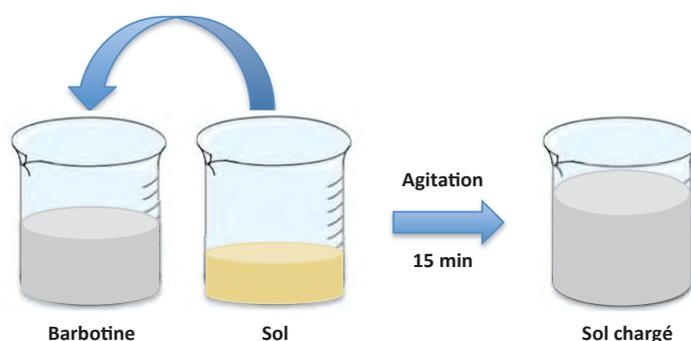


Figure 53 : Mise en œuvre du sol chargé

Lors de ces travaux, il est à noter un taux d'humidité important dans la salle de manipulations. Cela a eu pour conséquence des réactions d'hydrolyse avec des cinétiques beaucoup plus rapides qu'à l'accoutumée et donc une gélification des sols chargés prématurée ce qui a rendu impossible la réalisation de dépôts. Afin d'éviter ces réactions trop rapides et de minimiser ces effets de taux d'humidité, la quantité d'agent complexant acétylacétone (AcAc) a été augmentée (de 50% massique) lors de l'élaboration du sol. Dans le Tableau 6 sont retranscrites les quantités utilisées pour le nouveau sol.

Nom des produits	Volume (mL)
1-propanol	7,18
Acétylacétone (AcAc)	1,36
Propoxyde zirconium	5,00
Nitrate d'yttrium	2,40
Mélange eau ultrapure/1-propanol	9,88

Tableau 6 : Quantités des précurseurs pour l'élaboration d'un sol dans le nouveau protocole

Sur la Figure 54 sont présentés les résultats de la viscosité pour chaque dispersant.

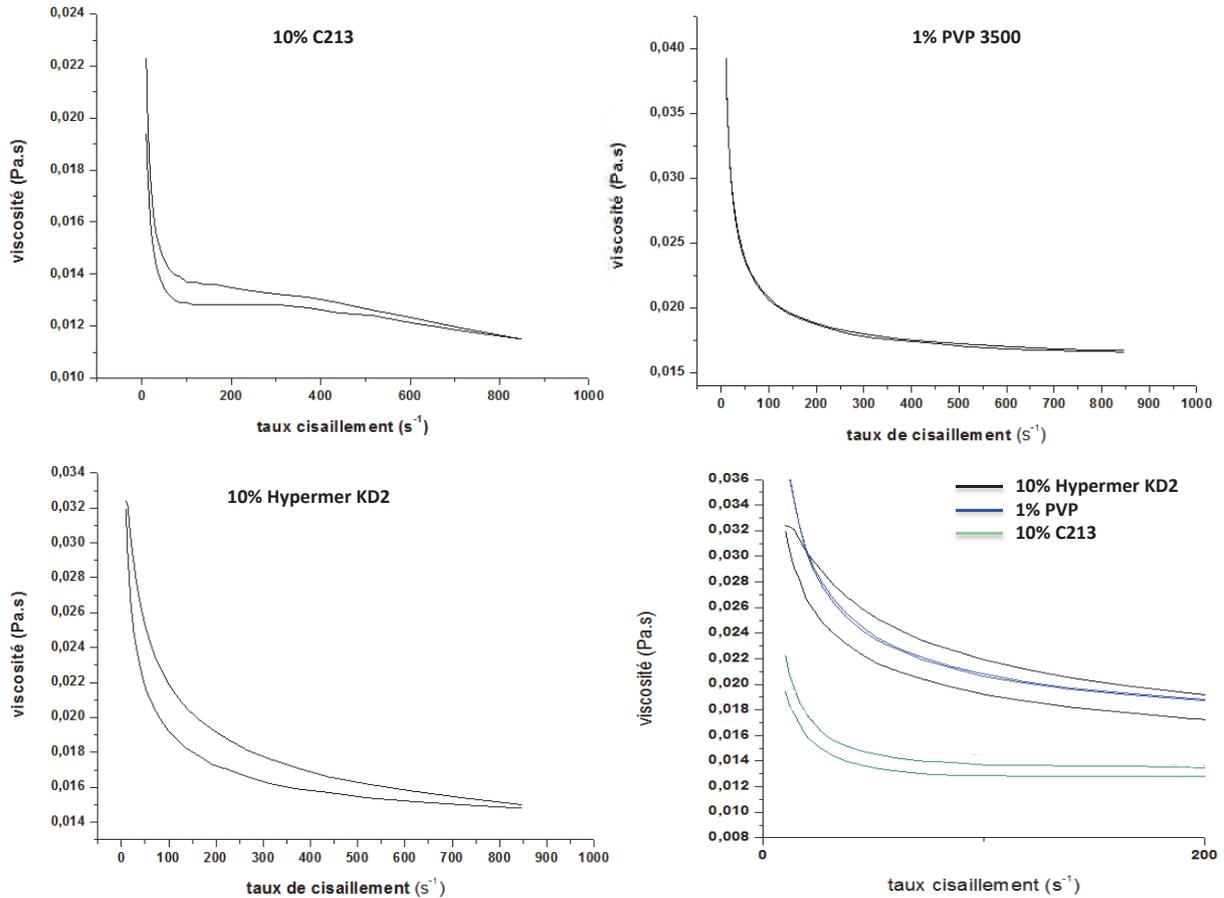


Figure 54 : Evolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement pour les dispersants C213, PVP 3500 et Hypermer KD2
Superposition des courbes et zoom sur la zone d'intérêt à 100 s^{-1}

La constatation qui peut être faite ici est que nous observons deux phénomènes différents selon le dispersant utilisé. Dans le cas des dispersants Beycostat C213 et Hypermer KD2, il y a formation d'un cycle d'hystérésis lors des analyses rhéologiques. Ce phénomène signifie une perte de stabilisation du sol chargé ce qui n'est pas le cas pour le sol chargé avec le PVP 3500. Dans ce cas, le cycle d'hystérésis est très faible voire quasi-nul ce qui nous permet de garantir une bonne stabilisation du sol chargé. Certes la viscosité avec le PVP, à un taux de cisaillement de 100 s^{-1} , est supérieure à celle avec le C213 mais il y a une meilleure stabilité des particules pour le PVP ce qui n'est pas le cas pour l'Hypermer KD2.

Au vu de ces résultats, le candidat retenu comme substituant au Beycostat C213 est le PVP 3500. Des essais avec un aérogel lyophilisé et non lyophilisé ont permis en outre de s'affranchir de l'étape de lyophilisation de la poudre. C'est un premier vecteur important qui génère un gain de temps significatif dans le protocole d'élaboration. Il est à noter aussi que le protocole pour l'élaboration n'a pas été modifié mis à part la quantité d'acétylacétone pour la préparation du sol chargé.

Rappelons par ailleurs que le protocole pour l'élaboration n'a pas été modifié mis à part la quantité d'acétylacétone pour la préparation du sol chargé et le remplacement de 10% de dispersant C213 par 1% de PVP 3500.

III.2.Mise en forme des dépôts

III.2.1.Préparation des substrats

Pour rappel, les substrats utilisés sont des superalliages monocristallins à base de nickel du type AM1 (fournis par Snecma). La sous-couche de liaison est de type β -(Ni, Pt) Al. Les substrats se présentent sous forme de disque de 25 millimètres de diamètre et de 2 millimètres d'épaisseur. Il a été montré dans de précédents travaux [53] que la croissance de la couche d'alumine (TGO) α -Al₂O₃, couche d'alumine la plus stable à haute température, permettait d'augmenter la durée de vie du système barrière thermique en oxydation cyclique. Sa croissance a une cinétique plus faible que pour les autres phases comme par exemple γ , δ et θ , ce qui lui confère un caractère protecteur marqué.

Cette couche d'alumine est réalisée au laboratoire suivant un protocole bien défini [17]. Tout d'abord, les substrats sont sablés pour éliminer la couche d'oxyde primaire formée à la surface. Le sablage se fait à une pression de 2 bars pendant 10 secondes sur chaque face du pion. Les pions sont maintenus à 20 centimètres du pistolet avec un angle compris entre 45° et 60° par rapport à la normale verticale.

Une fois cette étape effectuée, les substrats sont nettoyés sous ultrasons, successivement à l'eau pour faire un premier rinçage, à l'acétone pour éliminer les restes de graisses, et enfin au 1-propanol pour le lavage final.

Enfin, les pions sont pré-oxydés sous air synthétique à une température de 950°C pendant 2 heures sous vide secondaire (5.10^{-4} mbar). Les substrats sont, à ce stade, prêts pour l'étape d'élaboration des barrières thermiques.

III.2.2.Conditions de dépôts

III.2.2.1.Elaboration des barrières thermiques

La méthode utilisée pour réaliser les dépôts issus de la voie sol-gel est la méthode de trempage-retrait ou dip-coating. Le procédé consiste à immerger le substrat dans le sol chargé, puis à le retirer avec une vitesse contrôlée. Cela permet de créer des dépôts homogènes en épaisseur et en composition sur des substrats de géométrie complexe comme vu dans le Chapitre I.

Pour la réalisation de dépôts épais, il est nécessaire d'effectuer plusieurs étapes de trempage-retrait successives avec une étape de séchage entre chaque dépôt. L'épaisseur visée est d'environ

150 μm comme pour les barrières industrielles conventionnelles. Les paramètres utilisés pour la mise en œuvre des dépôts sont : une vitesse d'immersion et de retrait de $250 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$, un temps d'immersion de 10 s et une étape de séchage à l'étuve de 5 min à 50°C entre chaque dépôt. Les échantillons ne sont mis à l'étuve qu'après disparition totale de l'auréole due à l'évaporation du solvant. Ce temps augmente avec le nombre de dépôts effectués. Ce protocole ne change pas par rapport aux travaux initiés dans le cadre d'études précédentes [49, 52, 53]. Une fois les revêtements déposés par trempage-retrait, les échantillons sont placés pendant 1 heure à l'étuve toujours à 50°C afin de s'assurer qu'une grande partie du solvant se soit évaporée. Vient ensuite l'étape de traitement thermique final qui constitue l'étape de frittage de la céramique. Les paramètres utilisés pour ce traitement sont rappelés sur la Figure 55 et sont conformes aux travaux d'optimisation menés au laboratoire [53].

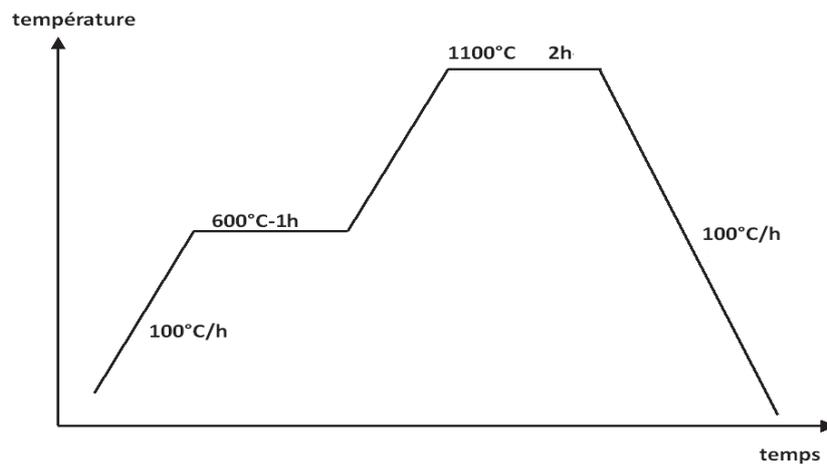


Figure 55 : Paramètres du traitement thermique de frittage des échantillons après trempage-retrait [53]

Il est à noter que tous les échantillons élaborés avec les sols chargés à 10% C213 ou 1% PVP ont été observés en microscopie optique numérique avant le traitement thermique de frittage et ne présentaient aucune fissure à l'échelle microscopique. Par contre, après le frittage, tous les échantillons présentent un réseau de microfissures qui varie selon la nature du dispersant utilisé (C213 ou PVP) mais aussi de l'épaisseur de la barrière thermique. Ces paramètres sont discutés dans la suite de ce chapitre et comparent les microstructures des systèmes barrières thermiques suivants : BT avec C213 sans colmatage, BT avec C213 colmaté par pulvérisation (cf travaux de Lisa Pin [54]) et BT avec PVP. En effet, antérieurement, la méthode classiquement utilisée pour le renforcement du réseau microfissuré était la pulvérisation. Mais une autre technique a été également envisagée dans le cadre de mes travaux de thèse pour renforcer ce réseau de microfissures : le procédé électrophorétique. Ce sont ces deux techniques de colmatage qui sont discutées dans la prochaine partie.

III.2.2.2. Renforcement du réseau de microfissures

Comme vu précédemment, deux techniques ont été développées pour apporter de la matière dans le réseau de microfissures en vue de le renforcer et ainsi rigidifier le système barrière thermique. Les deux procédés envisagés sont la pulvérisation et l'électrophorèse.

III.2.2.2.i. Renforcement par pulvérisation

Un protocole expérimental a été mis en place dans de précédents travaux [53]. Le renforcement du réseau de microfissures est réalisé à l'aide d'un sol chargé en poudre YSZ commerciale (Tosoh-8Y) et non pas à partir de la poudre aérogel synthétisée au laboratoire. Cette poudre a pour caractéristique de présenter une structure quadratique et des particules nanométriques et monodisperses ($\approx 100\text{nm}$). La poudre est pesée puis mélangée à de l'eau ultrapure qui va permettre de rompre les « capsules » micrométriques de la poudre Tosoh 8Y afin de libérer les particules nanométriques. Le solvant 1-propanol est ensuite ajouté. Le mélange reste sous agitation une quinzaine de minutes avant l'ajout du sol précurseur YSZ. Les travaux précédents menés lors de la thèse de Lisa Pin [53] ont montré que le colmatage « type » par pulvérisation consistait à réaliser la séquence suivante : deux passes à 20%_{mas} puis quatre passes à 10%_{mas}. Les proportions massiques correspondantes sont présentées dans les Tableau 7 et Tableau 8.

Produits	Masse (g)	Pourcentage massique (%)
Poudre YSZ	15	21
Eau ultrapure	2,5	4
1-propanol	37,5	54
Sol YSZ	15	21

Tableau 7 : Sol chargé de YSZ commerciale Tosoh-8Y à 20%

Produits	Masse (g)	Pourcentage massique (%)
Poudre YSZ	7	10
Eau ultrapure	2,5	4
1-propanol	45,5	65
Sol YSZ	15	21

Tableau 8 : Sol chargé de YSZ commerciale Tosoh-8Y à 10%

Ainsi, ce protocole a été conservé pour renforcer le réseau de microfissures obtenu à partir de la formulation avec le dispersant PVP, par pulvérisation. L'efficacité de l'apport de matière et donc du colmatage est évaluée notamment après oxydation cyclique dans le but d'améliorer les

performances des barrières thermiques élaborées par voie sol-gel. Les résultats seront regroupés dans l'étude microstructurale (paragraphe III.3).

III.2.2.2.ii. Renforcement par électrophorèse

La technique de l'électrophorèse est totalement innovante pour le renforcement de barrières thermiques. Elle est en effet utilisée pour d'autres applications (électronique, biomatériaux, ...) [96, 97,98] mais n'a pas été évaluée pour une problématique « barrières thermiques ». Ce procédé est facile à mettre en œuvre, il consiste à immerger deux électrodes (une cathode et une anode) dans une suspension de poudre YSZ et de générer un champ électrique entre ces deux électrodes pour faire migrer les particules chargées vers l'électrode de signe opposé à celui des charges des particules. L'expérience peut s'effectuer à tension ou à intensité constante pendant le temps du dépôt. Dans notre cas, l'électrode vers laquelle migrent les particules est le système barrière thermique. En effet, les particules vont migrer vers la partie la plus conductrice de l'électrode, c'est à dire aux endroits où l'épaisseur de la barrière thermique est la plus faible, à savoir au sein même des fissures. C'est ainsi qu'elles vont être progressivement colmatées. La deuxième électrode qui est nommée contre-électrode est une feuille de platine. Ces deux électrodes sont ensuite plongées dans une suspension de poudre commerciale Tosoh-8Y à une concentration de 10 g.L^{-1} . Le solvant utilisé est le 1-propanol. L'eau n'est volontairement pas utilisée pour rompre les capsules polymériques de la poudre car nous travaillons à des tensions supérieures à 10 V ce qui peut provoquer des réactions d'hydrolyse au niveau de l'électrode de travail et créer des dégagements gazeux de H_2 initiateurs de défauts dans la barrière thermique. Le travail s'effectue à tension constante dans la suite des travaux et plusieurs tensions ont été étudiées pour renforcer le réseau de microfissures. Sur la Figure 56, est présenté le montage utilisé pour mettre en œuvre le renfort par électrophorèse.

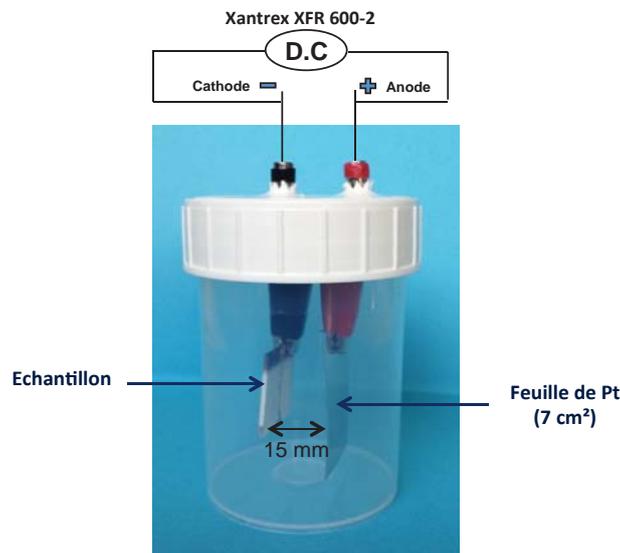


Figure 56 : Photographie du montage utilisé pour le colmatage par électrophorèse

Théoriquement, ce procédé est opérationnel dès lors que le système n'est pas trop isolant. La faisabilité de la méthode a été démontrée à l'aide de micrographies obtenues au microscope électronique à balayage (MEB) comme le montre la Figure 57.

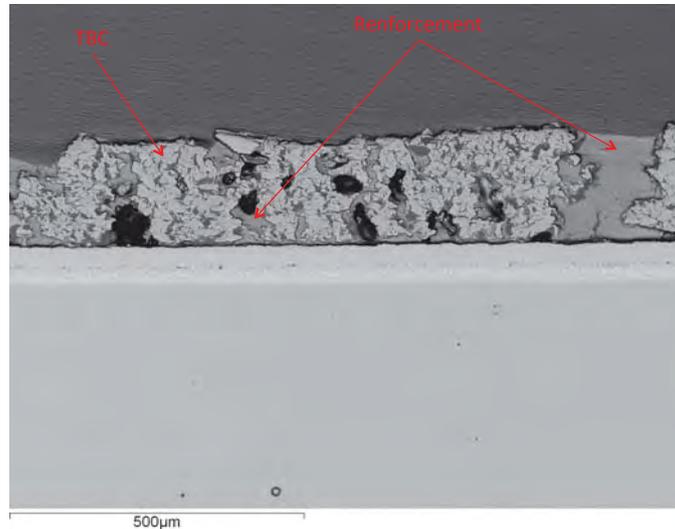


Figure 57 : Micrographie MEB illustrant la faisabilité du renforcement par électrophorèse. Cas d'une BT_{C213} renforcée à 200 V pendant 5 min

L'apport de matière a bien eu lieu au sein des plus grosses fissures ou des pores connectés même si, sur le cas présenté, le procédé n'était pas optimisé et l'épaisseur de renfort était trop importante.

III.3.Comparaison microstructurale des barrières thermiques C213 et PVP

Dans cette partie, la comparaison entre les différents réseaux de microfissures (cellules, longueur et largeur de fissures) est effectuée en étudiant les caractéristiques d'une barrière thermique issue d'un sol chargé avec le Beycostat C213 comme dispersant qui est notre référence et celles d'une barrière thermique issue d'un sol chargé avec le PVP 3500. Pour cette étude, nous avons étudié différents réseaux en faisant varier divers paramètres (viscosité du sol chargé, microstructure, ...). Plusieurs caractéristiques du réseau de microfissures (diamètre moyen des cellules, longueur et largeur des fissures, etc...) ont pu être extraites à partir de clichés obtenus au microscope numérique et seront présentées et discutées dans la suite. Une autre partie sera relative à l'interprétation des paramètres de rugosité obtenus après les caractérisations profilométriques.

III.3.1.Diamètre moyen des cellules, longueur et largeur de fissures

Les microstructures des revêtements sont analysées en décomposant leurs caractéristiques morphologiques en plusieurs paramètres comme la longueur moyenne et la largeur moyenne des fissures mais aussi le diamètre moyen des cellules. Ces paramètres sont obtenus par analyse d'image

présentée dans le Chapitre II. Les cellules sont assimilées à des disques. Un diamètre moyen équivalent est défini à partir des mesures de la surface des cellules, en utilisant simplement la formule suivante :

$$A = \frac{\pi \cdot D^2}{4}$$

- A : Surface de la cellule (m²)
- D : Diamètre de la cellule (m²)

Les paramètres de longueur et largeur de fissures moyennes sont obtenus par analyse d'images comme leur surface moyenne.

III.3.1.1. Comparaison microstructurale du réseau de microfissures de BT_{C213} et BT_{PVP}

La série d'échantillons a été élaborée dans les mêmes conditions opératoires le même jour, à savoir avec un taux d'humidité moyen identique de 53% et une température ambiante de 25,8°C. Sur le Tableau 9 sont reportés les divers échantillons étudiés.

Echantillons	Dispersant	% Dispersant	Viscosité (mPa.s)	Taux humidité (%)	Température (°C)
C123-NC1	C213	10	-	53	25,8
C213-NC2	C213	10	-		
PVP-NC1	PVP	1	14		
PVP-NC2	PVP	1	14		

Tableau 9 : Identification des échantillons et paramètres d'élaboration dans le cas de cette étude

L'appellation des échantillons est détaillée comme suit : « C213-NC1 »

- C123 correspond au dispersant utilisé
- NC signifie Non Colmaté et 1 le numéro de l'échantillon

Par la suite, des appellations telles que SC ou Elec signifieront respectivement un colmatage par Spray-Coating (Pulvérisation) et par Electrophorèse.

Sur la Figure 58 sont présentées les différentes étapes nécessaires à l'analyse d'image permettant de déterminer le diamètre moyen des cellules pour les deux dispersants.

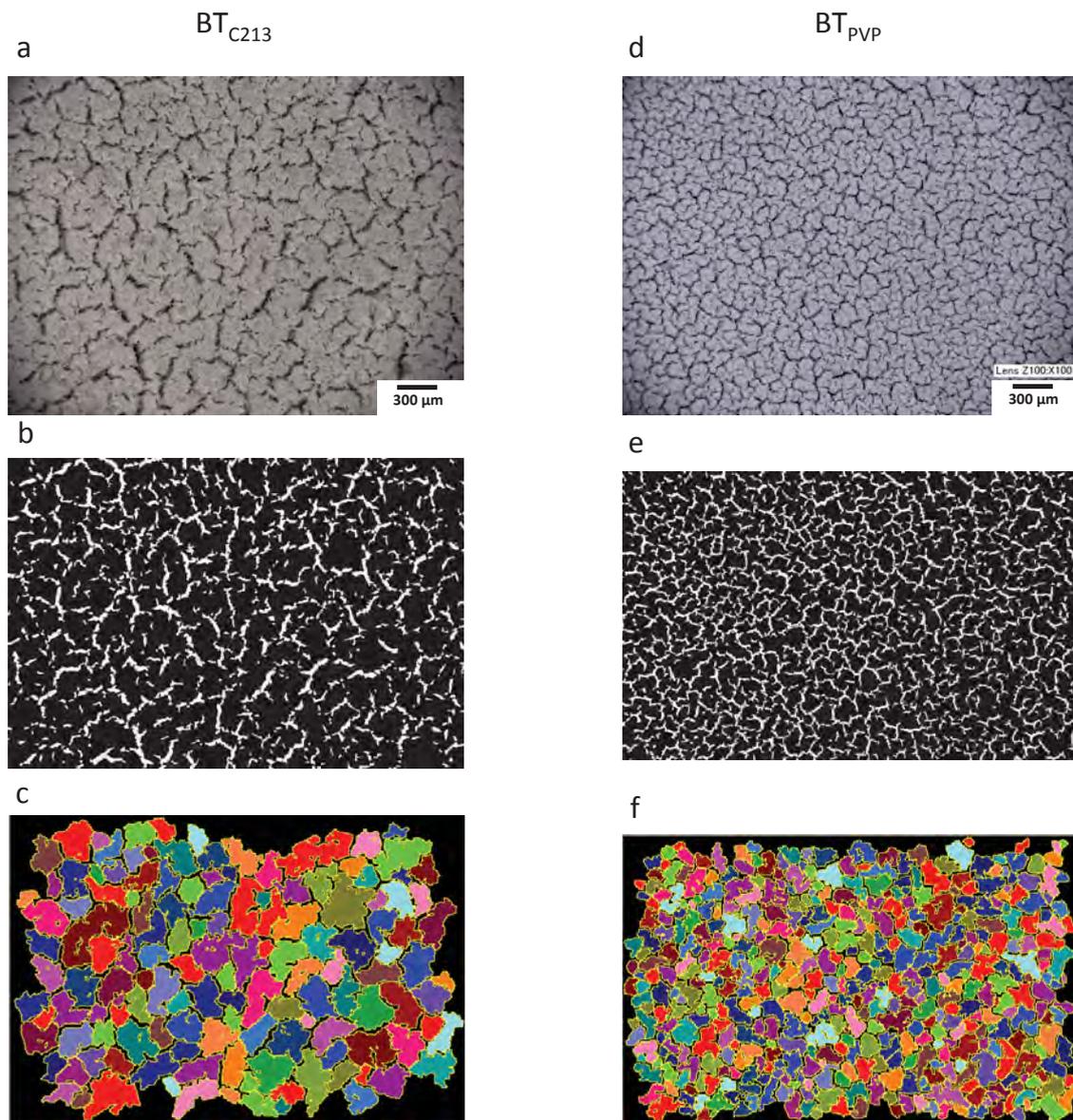


Figure 58 : Différentes étapes de l'analyse d'image permettant d'évaluer le diamètre moyen équivalent des cellules pour chaque dispersant

Les micrographies 58.a et d représentent respectivement la surface des barrières thermiques élaborées avec le dispersant C213 et PVP. Ce sont des clichés réalisés au microscope optique numérique dans des conditions identiques. C'est à partir de ces clichés que l'analyse d'image est réalisée. Les Figure 58.b et e représentent les images binarisées des photographies numériques. Cette binarisation est obtenue à partir du logiciel Aphelion. Les seuillages pour la binarisation sont réalisés manuellement pour chaque cliché de manière à : i) limiter les artefacts inhérents à un seuillage automatique et ii) pouvoir vérifier la bonne représentativité avec le cliché optique initial. A ce stade, une information sur la densité ou le pourcentage de fissures peut être obtenue. Enfin, les Figure 58.c et f représentent une cartographie des clichés binarisés où chaque cellule est définie par une couleur différente. Le logiciel donne la valeur de la surface de chaque cellule, ce qui permet

d'obtenir un diamètre moyen équivalent de cellules après traitement des données. Il faut savoir que cette opération est effectuée systématiquement sur trois micrographies pour chaque échantillon afin de garantir une bonne répétabilité des résultats.

Une observation des micrographies numériques (Figures 58 a et d) montre déjà une différence sensible des réseaux de microfissures en fonction du dispersant utilisé. En effet, les fissures dans le cas du Beycostat C213 semblent plus larges que dans le cas du PVP. Il en va de même pour ce qui est de la taille des cellules. La valeur de la densité de fissures de la Figure 58.b et e est respectivement de 14% et 18%. Ce résultat montre qu'en termes de densité de fissures, les deux systèmes semblent similaires. Ce sont donc probablement d'autres paramètres qui probablement diffèrent. A partir des Figure 58.c et f, des paramètres de longueurs ont ainsi pu être calculés. Ceux-ci sont représentés sur la Figure 59.

La Figure 59.a représente la distribution de la densité de cellules en fonction du diamètre moyen équivalent des cellules en fonction du dispersant utilisé pour l'élaboration des barrières thermiques. La distribution bleue représente la barrière thermique obtenue avec le PVP et la distribution rouge celle, élaborée avec le dispersant C213. Dans un premier temps, on constate que les densités maximales obtenues dans les deux cas sont différentes. Pour la BT_{PVP} , le diamètre moyen équivalent de cellules est d'environ 100 μm pour une densité maximale de cellules de 35%. Alors que pour la BT_{C213} , pour une densité de cellules maximale de 13%, le diamètre moyen équivalent est de 170 μm . On constate dans un second temps que la distribution de la BT_{PVP} est plus resserrée que celle de la BT_{C213} ce qui montre dans ce cas que les BT_{PVP} ont une taille de cellules et donc une microstructure à la fois plus fines et plus homogènes. Dans le cas de la BT_{C213} , l'hétérogénéité de la taille moyenne des fissures pourrait avoir comme conséquence lors de l'oxydation cyclique que les toutes petites cellules soient des amorces privilégiées d'écaillage. Cela pourrait ainsi expliquer deux points :

- i) un écaillage partiel des barrières thermiques est observé lorsque les cellules ne sont pas colmatées (comme cela a été observé lors des travaux antérieurs de Lisa Pin [54])
- ii) des résultats quelquefois peu reproductibles en termes de durabilité en oxydation cyclique sur des BT mises en œuvre avec le dispersant C213

Or, dans le cas de la BT_{PVP} , l'homogénéité du réseau de microfissures témoignerait d'une meilleure stabilité du sol chargé lors de l'élaboration. Dans ce cas, nous pourrions nous attendre à un meilleur comportement en oxydation cyclique. Ces aspects durabilité en conditions d'usage seront étudiés en fin de chapitre.

La Figure 59.b donne des informations sur la largeur des fissures. La distribution rouge correspond à la BT_{C213} et la bleue correspond à la BT_{PVP} . Le paramètre étudié ici est la largeur moyenne des fissures. Les deux distributions diffèrent en termes d'allure. En effet, le graphe rouge (avec PVP) correspond à une distribution relativement serrée et centrée sur une largeur moyenne de $18 \mu\text{m}$ (largeur à mi hauteur du pic de $20 \mu\text{m}$ environ) alors que pour la BT_{C213} , le maximum est atteint pour une largeur moyenne de $28 \mu\text{m}$ mais il y a superposition des diverses populations de largeurs moyennes de fissures (respectivement centrées sur $18 \mu\text{m}$, $30 \mu\text{m}$, $40 \mu\text{m}$ et une petite contribution vers $55 \mu\text{m}$).

Cela apporte la preuve, dans ce cas, que le changement de dispersant a un effet direct sur le réseau de microfissures formé puisque à iso-épaisseur de barrière thermique (environ $100 \mu\text{m}$), les paramètres dimensionnels des cellules et des fissures sont différents.

Ainsi, le réseau de microfissures plus fin et homogène observé dans le cas où l'on utilise le PVP comme dispersant peut être mis en regard de la quantité de dispersant utilisée (1% PVP contre 10% C213). En effet, après traitement thermique, la matière « organique » (issue du dispersant) qui est dégradée sera donc beaucoup plus réduite dans le cas du PVP et devrait générer des lacunes de matière de dimension plus petite.

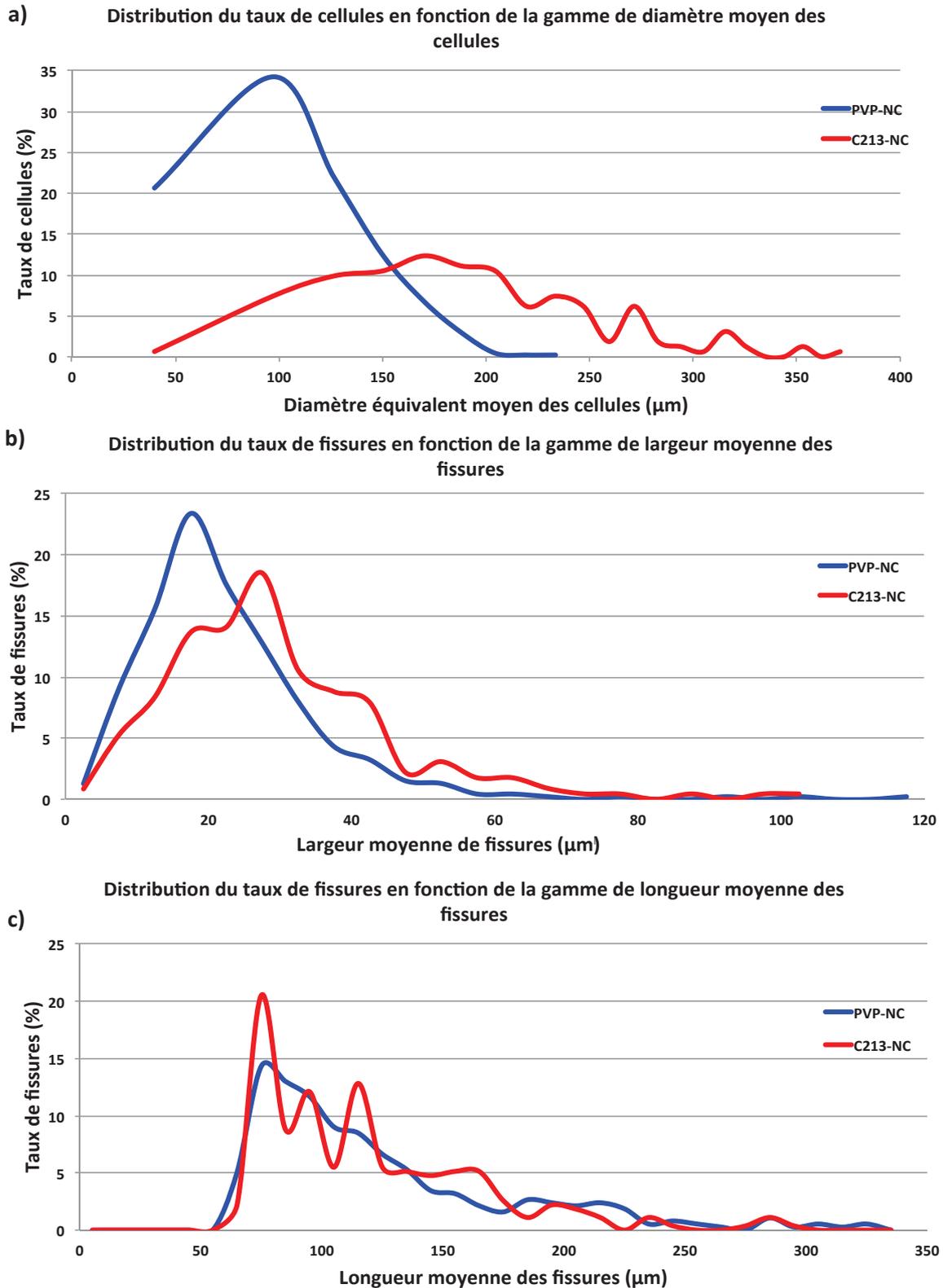


Figure 59 : Comparaison des distributions des différents paramètres selon le dispersant utilisé

Sur la Figure 59.c est représentée la distribution des densités de fissures en fonction de la longueur moyenne des fissures pour les deux dispersants. La distribution rouge représente la BT_{C213}

et la bleue, la BT_{PVP}. Pour ce paramètre, il n'y pas de grande différence entre les deux réseaux. Les distributions sont semblables même si la courbe avec C213 est toujours plus irrégulière. Toutefois une déconvolution des pics issus de la courbe bleue (BT_{PVP}) nous permettrait de retrouver les diverses contributions repérées dans le cas de la BT_{C213}. Un point à signaler (qui peut être attribué au seuillage réalisé) est qu'aucune fissure de longueur inférieure à 50 µm n'est détectée et ce quel que soit le dispersant. Ainsi, plusieurs populations de longueurs des fissures sont à noter dans la gamme 50 à 200 µm environ.

Le changement de dispersant n'a donc pas une influence très significative sur la longueur moyenne des fissures.

Un résumé de ces caractéristiques microstructurales pour les réseaux de microfissures relatifs à l'utilisation des deux dispersants est fourni sur le Tableau 10.

Echantillons	Densité cellules (%)	Diam. moyen. (µm)	Densité fiss. (%) (Largeur)	Largeur moyen. (µm)	Densité fiss. (%) (Longueur)	Longueur moyen. (µm)
BT _{PVP}	35	81-113	24	16-20	14	71-80
BT _{C213}	13	161-179	19	26-30	20	71-80

Tableau 10 : Récapitulatif des résultats obtenus pour les paramètres des réseaux de microfissures suivant le dispersant

En conclusion de cette partie, on note que le changement de dispersant a permis de mettre en évidence une différence au niveau des réseaux de microfissures. Le polyvinylpyrrolidone PVP permet ainsi d'obtenir un réseau de microfissures plus fin et plus homogène que pour le dispersant Beycostat C213. Cette homogénéité pourrait découler de la stabilité du sol chargé avec le PVP ainsi que du taux plus réduit utilisé (1% contre 10% pour le C213). Il permet aussi d'obtenir des fissures avec une distribution de largeur plus faible que dans le cas du C213. Une hypothèse pourrait laisser penser que les fissures qui ont une largeur plus faible, seraient moins profondes que dans le cas du C213 ce qui permettrait donc un meilleur recouvrement du substrat. Cette hypothèse sera étudiée et discutée dans la partie « profilométrie des réseaux de microfissures ». Le prochain paragraphe porte sur l'étude de barrières thermiques obtenues avec le dispersant PVP mais pour des viscosités de sol chargé variables. Cette étude va permettre de vérifier si la viscosité joue un rôle dans les paramètres du réseau de microfissures final.

III.3.1.2. Comparaison microstructurale du réseau de microfissures pour des viscosités de sol chargé différentes dans le cas du PVP

Les échantillons comparés sont issus de plusieurs lots préparés à des périodes différentes (ce qui explique des températures un peu différentes) et ces paramètres sont répertoriés dans le Tableau 11. Trois valeurs de viscosités ont été étudiées (14, 60 et 120 mPa.s).

Echantillons	Dispersant	%dispersant	Viscosité (mPa.s)	Température (°C)
PVP-14-NC1	PVP	1	14	25,8
PVP-14-NC2	PVP	1	14	25,8
PVP-60-NC1	PVP	1	60	24,3
PVP-60-NC2	PVP	1	60	24,3
PVP-120-NC1	PVP	1	120	23,9

Tableau 11 : Nomenclature des échantillons et paramètres opératoires

La nomenclature des échantillons est détaillée comme suit : « PVP-14-NC1 »

- PVP correspond au dispersant utilisé
- 14 correspond à la viscosité du sol chargé
- NC signifie Non Colmaté et 1 le numéro de l'échantillon

Dans cette étude, les échantillons ont été doublés dans deux cas sur trois pour avoir une répétabilité des mesures. Trois catégories d'échantillons sont étudiées pour évaluer l'influence de la viscosité des sols chargés sur la microstructure finale des barrières thermiques et donc du réseau de microfissures.

Ainsi, la Figure 60 montre, comme pour le cas précédent, les différentes étapes de l'analyse d'images qui permettent d'obtenir les valeurs moyennes des paramètres. Les échantillons sont classés par viscosité croissante. C'est à dire que les échantillons PVP-14-NC ont été réalisés avec un sol chargé à basse viscosité (14 mPa.s), les échantillons PVP-60-NC avec un sol chargé à moyenne viscosité (60 mPa.s) alors que les échantillons PVP-120-NC ont été réalisés avec un sol chargé de plus grande viscosité (120 mPa.s). Il est à noter que macroscopiquement, il semblerait qu'en augmentant la viscosité du sol, la taille des cellules soit plus importante. Cela reste à confirmer avec les mesures des paramètres géométriques. Comme précédemment, les Figure 60.a, d et g sont les clichés obtenus à partir du microscope optique numérique utilisés pour l'analyse d'image. Les densités de fissures mesurées pour les Figure 60.b, e, et h sont respectivement de 18%, 18%, et 13%. Il y a très peu de variation sauf pour le cas où la viscosité est la plus élevée. La valeur se rapproche de celle

obtenue pour le dispersant C213 qui est 14%. Les Figure 60.c, f et i sont exploitée dans la suite afin d'obtenir les paramètres dimensionnels du réseau de microfissures.

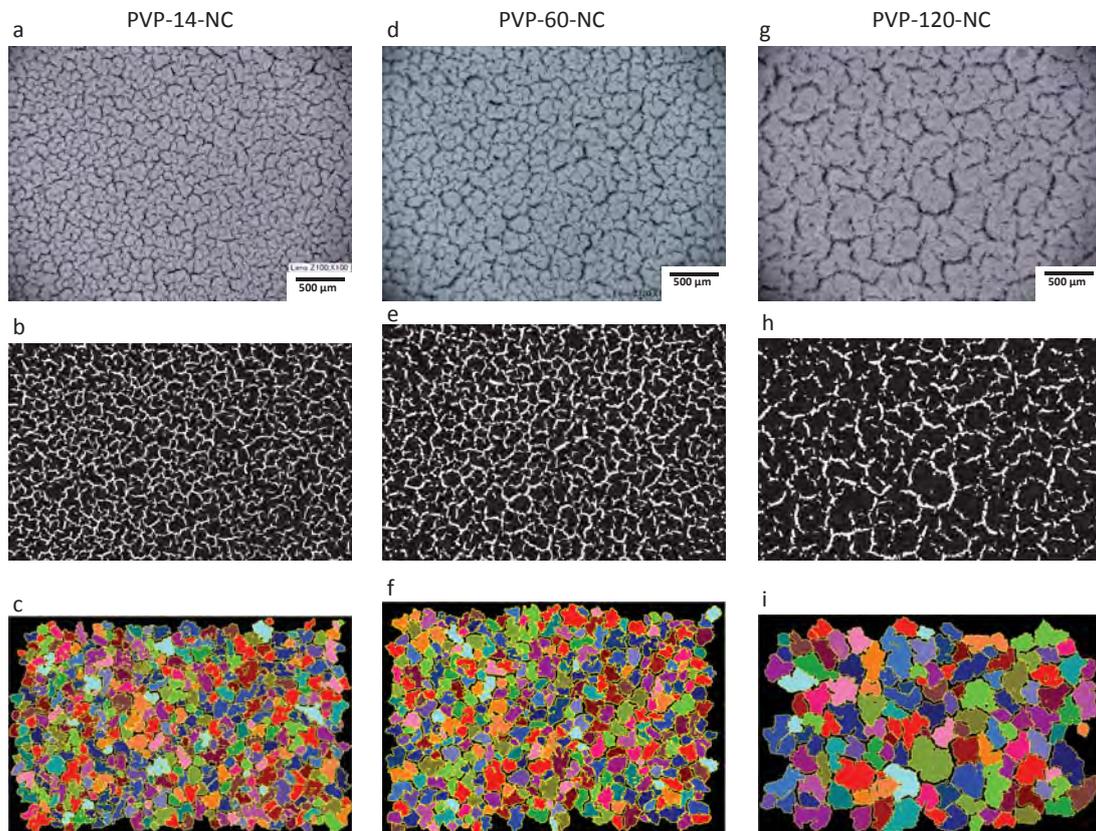


Figure 60 : Etapes de l'analyse d'image permettant de déterminer les paramètres de longueurs des réseaux de microfissures

Les différents résultats obtenus sont présentés sur La Figure 61.a et correspondent à la distribution de la densité de cellules en fonction du diamètre moyen équivalent des cellules pour des réseaux de microfissures obtenus à partir de sols chargés avec une viscosité différente. Le dégradé de couleur utilisé est le bleu foncé pour la viscosité du sol chargé la plus faible, et le bleu le plus clair pour la viscosité du sol chargé la plus importante. Il est à noter ici que deux distributions (14 et 60 mPa.s) ont une même allure quasi-gaussienne mais elles sont décalées. Notons à ce niveau là, que le seuillage nous a conduit à éliminer les cellules dont le diamètre « équivalent » était inférieur à 50 µm (artefacts au niveau des clichés optiques) ce qui donne une allure « tronquée » à ces courbes. Pour la distribution avec le sol chargé le plus visqueux (120 mPa.s), l'allure est moins régulière. Pour la distribution avec le sol chargé le plus visqueux (120 mPa.s), l'allure est moins régulière. Pour la BT_{PVP-14} , la distribution est étroite et le taux de cellules maximal de 35% est obtenu pour un diamètre moyen de cellules de 100 µm. Pour la BT_{PVP-60} , la distribution est décalée vers la droite et la pseudo-gaussienne est un peu plus étalée ce qui suggère que la dispersion en taille des cellules est plus importante. Ici, 25% des cellules ont une taille moyenne 128 µm. Enfin, pour la $BT_{PVP-120}$, la distribution est encore décalée vers la droite ce qui signifie une augmentation du diamètre moyen

des cellules et une dispersion importante en taille. Dans ce cas, 17% des cellules, valeur qui correspond au pourcentage maximal dans la distribution, ont un diamètre moyen équivalent de 188 μm . L'étude de ce paramètre montre que l'augmentation de la viscosité du sol chargé lors de l'élaboration des barrières thermiques a pour conséquence un diamètre moyen équivalent des cellules plus élevé ce qui avait été constaté par microscopie (Figures 60 a,d,g).

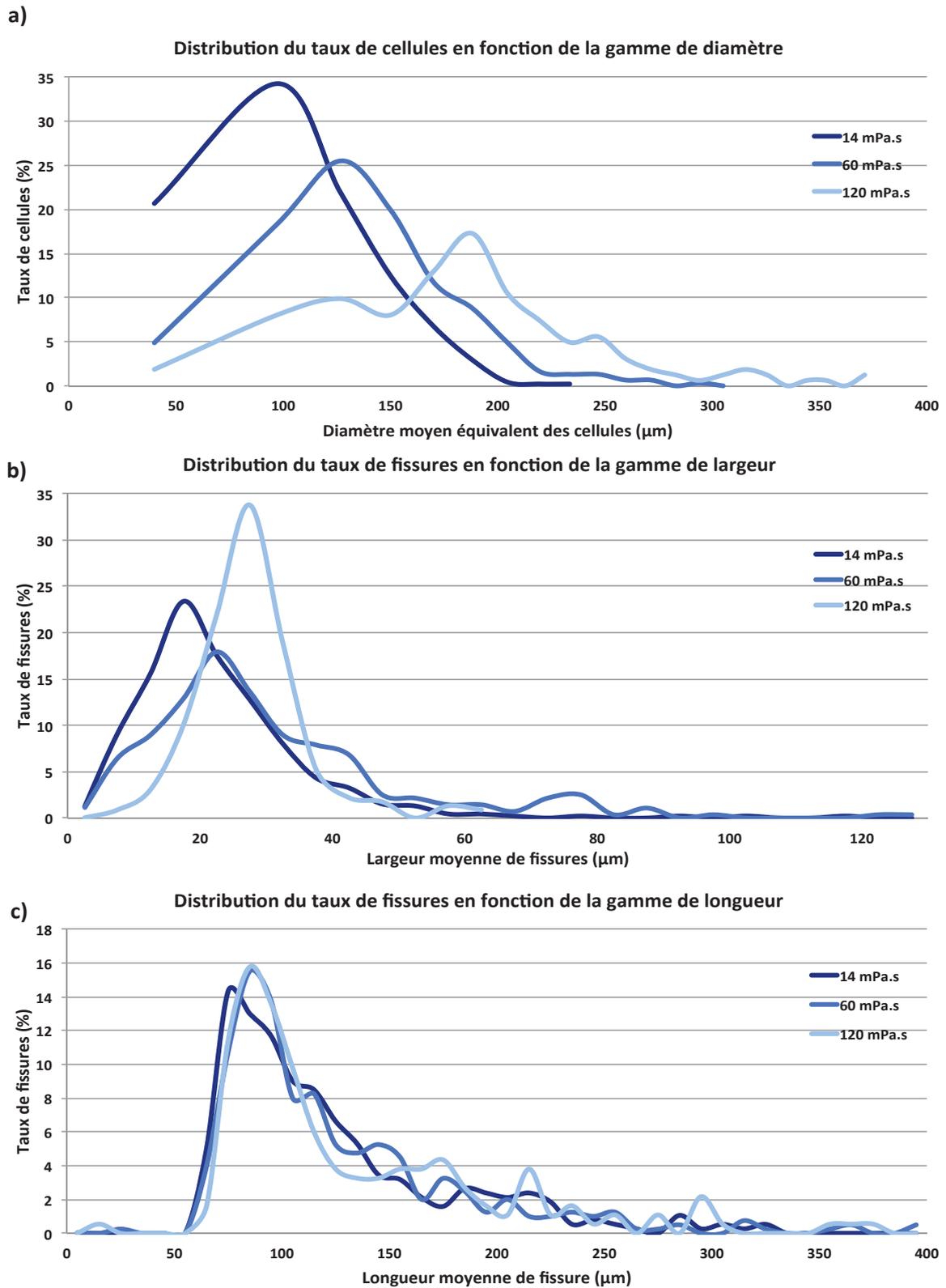


Figure 61 : Distribution de densité de cellules et densité de fissures en fonction des paramètres de longueur à différentes viscosités de sol chargés

Concernant le paramètre largeur des fissures, l'évolution des distributions est semblable pour les 3 viscosités même si lorsque la viscosité augmente (Figure 61.b.), on note un léger décalage vers

les largeurs de fissures plus élevées et une distribution plus reserrée. Pour la BT_{PVP-14}, 24% des fissures ont une largeur moyenne de 18 µm ce qui est très proche de la BT_{PVP-60} pour laquelle la largeur moyenne est de 25 µm pour un taux de fissures maximal de 22%. En revanche, pour la BT_{PVP-120}, la largeur moyenne est centrée sur 28 µm pour une densité maximale de fissures de 34%. Ces résultats montrent bien que la viscosité joue un rôle prépondérant sur la microstructure finale de la barrière thermique. En effet, non seulement, le diamètre moyen des cellules augmente avec la viscosité, mais aussi la largeur moyenne des fissures.

En ce qui concerne la Figure 61.c, où est présentée la distribution du taux de fissures en fonction de la longueur moyenne des fissures pour des viscosités de sol chargé différentes, l'évolution de la longueur moyenne des fissures n'est en aucun cas affectée.

Le bilan des résultats est compilé sur le Tableau 12.

Echantillons	Densité cellules (%)	Diam. moyen. (µm)	Densité fiss. (%) (Largeur)	Largeur moyen. (µm)	Densité fiss. (%) (Longueur)	Longueur moyen. (µm)
BT _{PVP-14}	35	81-113	24	16-20	14	71-80
BT _{PVP-60}	25	114-139	22	21-25	15	81-90
BT _{PVP-120}	17	180-196	34	26-30	16	81-90

Tableau 12 : Résumé des résultats des paramètres pour chaque viscosité

En conclusion, la variation de la viscosité dans les sols chargés joue un rôle très important sur la microstructure finale de la barrière thermique. Plus la viscosité du sol est importante, plus le diamètre moyen des cellules est grand et plus la largeur moyenne des fissures sera élevée. Cette évolution pourrait être expliquée par le fait que lors de l'élaboration, une couche déposée avec un sol chargé à 120 mPa.s est plus épaisse qu'une couche déposée avec un sol chargé à 14 mPa.s. Donc, lors du séchage de 5 minutes à l'étuve, comme le stipule le protocole, cette durée ne permettrait pas d'évaporer tout le solvant présent dans la couche la plus épaisse. En sachant que cela pourrait se produire sur les différentes couches déposées, lors du traitement thermique, la relaxation des contraintes pourrait provoquer des fissures plus profondes donc plus larges en surface avec des tailles de cellules plus élevées. Cette étude sera complétée par une étude sur les paramètres de rugosité des divers systèmes.

Le dernier paramètre qui sera étudié ici concerne l'effet du renforcement dans le cas d'échantillons colmatés et non colmatés sur le système BT_{PVP}.

III.3.1.3. Comparaison microstructurale du réseau de microfissures pour des échantillons renforcés et non renforcés

Dans cette étude, les échantillons ont tous été réalisés dans les mêmes conditions. Certains ont été colmatés par les deux méthodes de colmatage décrites précédemment (spray-coating –SC1 et SC2- et électrophorèse-Elec1 et Elec2-. Les différents échantillons pour cette étude sont répertoriés sur le Tableau 13.

Echantillons	Dispersant	%dispersant	Viscosité (mPa.s)	Température (°C)
PVP-NC1	PVP	1	14	25,8
PVP-NC2	PVP	1	14	25,8
PVP-Elec1	PVP	1	14	25,8
PVP-Elec2	PVP	1	14	25,8
PVP-SC1	PVP	1	14	25,8
PVP-SC2	PVP	1	14	25,8

Tableau 13 : Echantillons utilisés pour comparer des barrières thermiques renforcées et non renforcées.

Pour ce qui est du renforcement par pulvérisation, le même protocole que précédemment a été utilisé à savoir un sol chargé à 20 %_{mass} (2 passes) et un sol chargé à 10 %_{mass}. (4 passes). Au niveau du colmatage par électrophorèse, la tension utilisée et le temps de travail ont été choisis arbitrairement en se basant sur des travaux antérieurs dans le cadre d'autres applications [98, 99]. La tension appliquée est de 300 V pendant 5 min.

Dans cette étude, les échantillons ont été doublés pour vérifier d'une part que la mesure est répétable et d'autre part, pour étudier à la fois la durabilité en oxydation cyclique et caractériser en coupe transversale la microstructure par microscopie électronique à balayage.

La même analyse d'images que celle présentée dans les paragraphes précédents est effectuée sur ce lot d'échantillons. Sur la Figure 62 sont présentées les différentes étapes de cette analyse.

La première observation qui peut être faite sur les Figure 62.a, d, et g est que les différences topographiques associées au phénomène de renforcement sont visibles même en microscopie optique numérique. En effet, sur la micrographie d'une barrière thermique renforcée par le procédé électrophorétique (Figure 62.d), on observe un rétrécissement de la dimension des fissures notamment en largeur. Pour ce qui concerne la Figure 62.g, relative au renforcement par pulvérisation, l'effet du colmatage est encore plus visible : la plupart des fissures ont été totalement colmatées et il semblerait même qu'il y ait un effet de surépaisseur aux endroits où celles-ci ne sont plus visibles.

A partir des images binarisées 62.b, 62.e et 62.h, la valeur de la densité de fissures peut être calculée. Pour l'échantillon non renforcé, la valeur estimée est de 18%. Pour les échantillons renforcés, cette valeur diminue, elle est de 13% pour la BT_{PVP-Elec} et de 7% pour la BT_{PVP-SC}. Ces valeurs de densité de fissures montrent bien une diminution de la surface occupée par les fissures démontrant donc l'effet du colmatage des fissures.

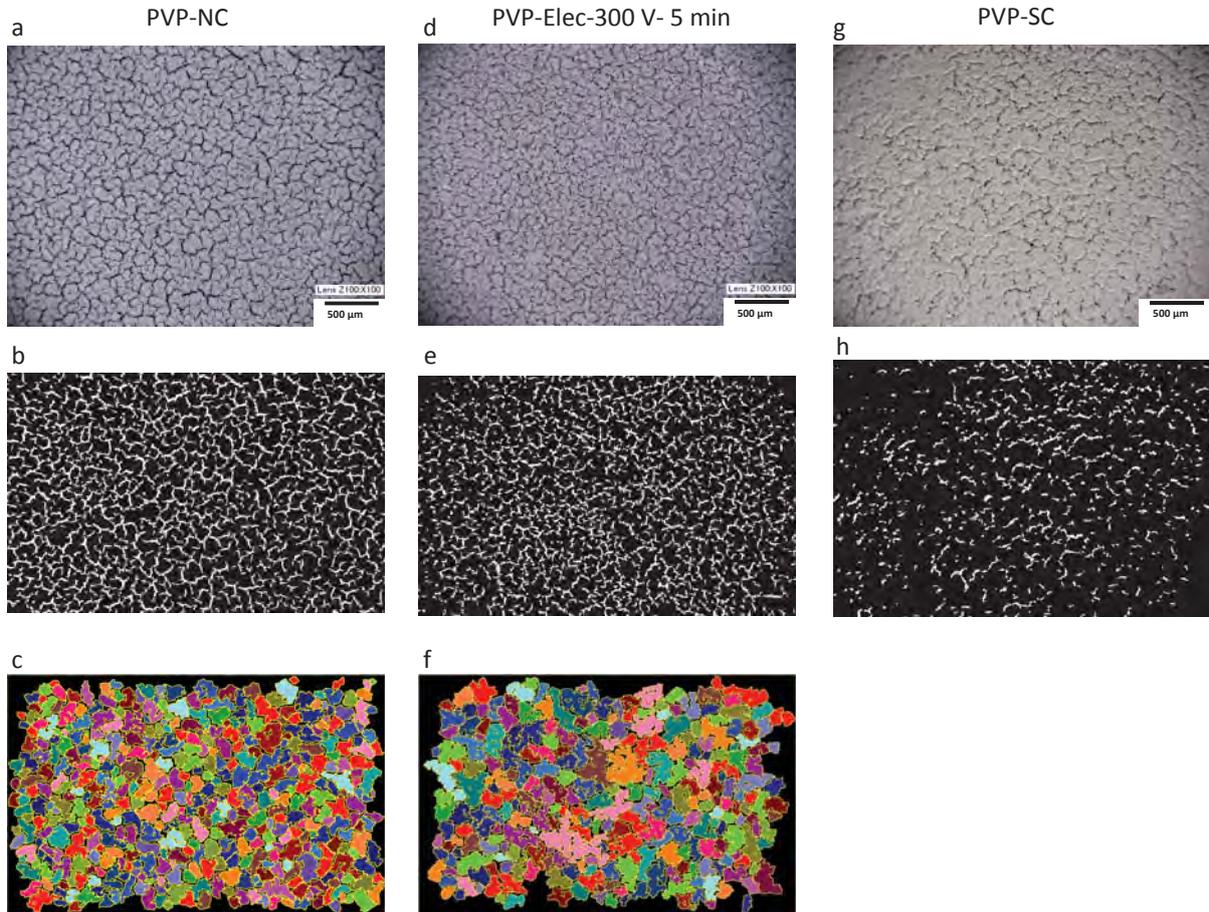


Figure 62 : Comparaison de barrières thermiques colmatées et non colmatées dans le cas du dispersant PVP

Les Figure 62.c et f sont utilisées pour obtenir les distributions des densités de fissures et de cellules en fonction des paramètres dimensionnels. Il est à noter ici qu'il n'y a pas de Figure 62.i puisque l'effet de surépaisseur ne permet pas la visualisation rigoureuse et la séparation des cellules. Ce constat met, en revanche, en évidence l'effet du renforcement par pulvérisation qui n'est pas adapté dans ce cas. Notons par ailleurs que le protocole de renforcement par pulvérisation utilisé ici correspondait à celui mis au point dans le cas de la thèse de Lisa Pin [53] pour la formulation avec le dispersant C213 dont la microstructure et en particulier la largeur des fissures était très différente (réseau de microfissures beaucoup plus grossier que dans le cas de la formulation PVP). En conséquence, ce protocole de colmatage mériterait d'être adapté à une microstructure plus fine

pour éviter au maximum les surépaisseurs et faciliter l'imprégnation de la matière dans les microfissures du réseau BT_{PVP} .

Sur la Figure 63, sont présentés les résultats obtenus pour les paramètres de cellules et de fissures.

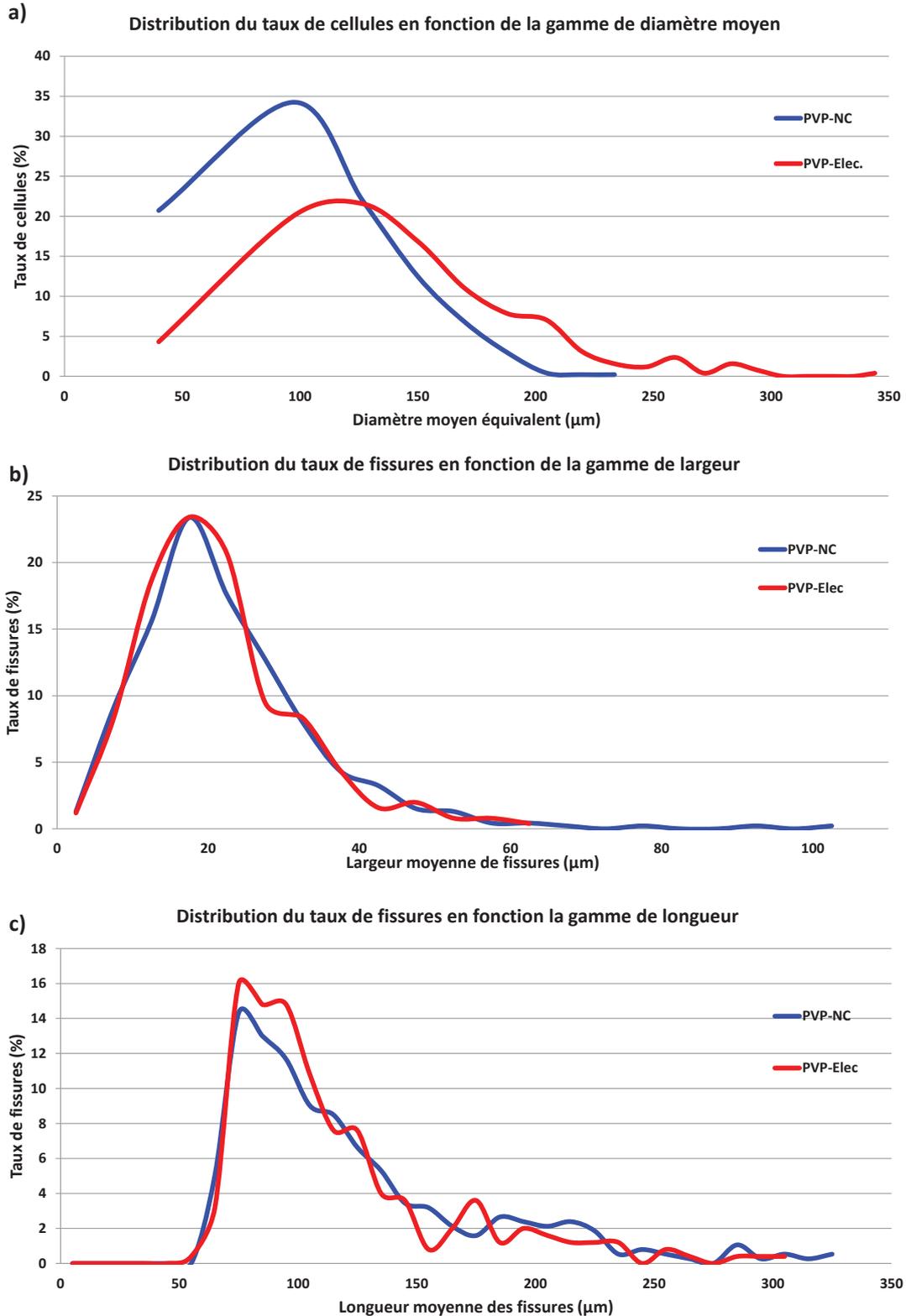


Figure 63 : Distribution des densités de cellules et de fissures en fonction des paramètres de longueur pour des échantillons non colmatés et colmatés

Sur la Figure 63.a sont représentées les distributions des densités de cellules en fonction de leur diamètre moyen équivalent pour des échantillons renforcés par électrophorèse et non renforcés. Il s'avère, en comparant les deux distributions, que le renforcement par électrophorèse a pour effet d'augmenter très légèrement le diamètre moyen des cellules comme cela peut être constaté sur la Figure 62.d. Pour l'échantillon BT_{PVP-NC} , la densité maximale de cellules est de 35% pour un diamètre moyen équivalent est de 100 μm . Pour la $BT_{PVP-Elec}$, il est de 127 μm pour un taux de cellules maximal de 22%. On peut estimer que l'apport de matière par électrophorèse dans les fissures ne se fait que partiellement (ce qui peut être visualisé sur la Figure 62.d) avec un contraste moins marqué en fond de fissures. Même si l'on ne peut pas exclure quelques pontages locaux des cellules, le mécanisme majoritaire semble être donc un comblement partiel des fissures avec conservation de la morphologie fissurée (largeur et longueur fissurées). En effet, comme le montre la Figure 63.b, la distribution de la densité de fissures en fonction de la largeur moyenne pour des échantillons renforcés par électrophorèse et non renforcés est similaire pour les BT_{PVP-NC} et $BT_{PVP-Elec}$, la densité maximale de fissures atteinte est de 24% pour une largeur moyenne de 18 μm . Les conclusions sont également les mêmes pour l'évolution de la longueur de fissures (Figure 63.c).

Les résultats sont synthétisés dans le Tableau 14.

Echantillons	Densité cellules (%)	Diam. moyen. (μm)	Densité fiss. (%) (Largeur)	Largeur moyen. (μm)	Densité fiss. (%) (Longueur)	Longueur moyen. (μm)
BT_{PVP-NC}	35	81-113	24	16-20	14	71-80
$BT_{PVP-Elec}$	22	114-139	24	16-20	16	71-80

Tableau 14 : Résumé des résultats obtenus sur les conséquences des 2 types de colmatage

En conclusion de cette partie, l'étude a permis d'apporter quelques éléments sur le renforcement du réseau de microfissures des BT_{PVP} . Tout d'abord, le colmatage par pulvérisation (en utilisant le même protocole que celui mis au point dans le cadre de travaux précédents) n'est pas adapté au réseau de microfissures plus fin obtenu avec le dispersant de substitution PVP. Il s'est avéré que le renfort par électrophorèse permettait un remplissage partiel du fond des fissures mais ne modifiait pas significativement le réseau de microfissures en termes de largeur et longueur de celles-ci. Dans la partie suivante, les paramètres de rugosité ont été déterminés pour tenter de quantifier les éventuels phénomènes de surépaisseur associés à ces procédés de colmatage.

III.3.2. Etude profilométrique des réseaux de microfissures

Dans cette partie sont présentés les résultats obtenus par profilométrie optique sur les familles d'échantillons présentés précédemment à savoir :

- i) BT_{C213} vs BT_{PVP}
- ii) BT_{PVP-NC} dans le cas des 3 viscosités : 14, 60 et 120 mPa.s
- iii) BT_{PVP-NC} vs $BT_{PVP-Elec}$ et BT_{PVP-SC}

Ces travaux vont surtout porter sur la détermination des deux paramètres de rugosité que sont R_a et R_{sk} . R_a correspond à la rugosité arithmétique moyenne comme cela est montré sur la Figure 64.a. Plus la valeur de R_a va être élevée, plus la surface sera accidentée et cela permettra de compléter les informations obtenues par analyses d'images. Le paramètre R_{sk} quant à lui va permettre d'obtenir des informations sur la topographie de surface. Une valeur négative du paramètre R_{sk} correspond à un profil topographique en forme de « creux » alors qu'une valeur positive correspond à un profil typique sous forme de pics comme cela est montré sur la Figure 64.b. Dans le cas de nos échantillons, une valeur négative, due aux fissures, de ce paramètre est attendue.

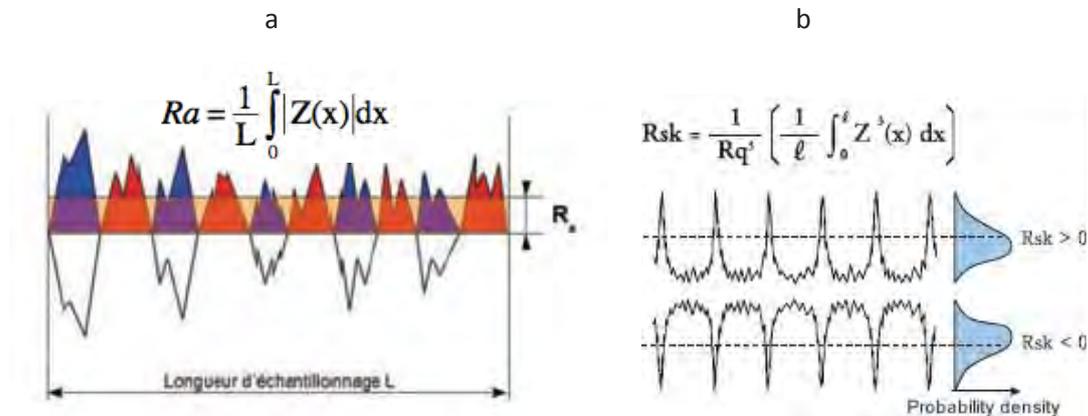


Figure 64 : Paramètres de rugosité étudiés a) R_a ; b) R_{sk}

L correspond à la longueur d'échantillonnage, Z l'ordonnée du profil, et R_q correspond à la déviation standard des valeurs du profil c'est à dire que plus cette valeur est élevée, plus la surface est accidentée.

Les paramètres R_a et R_{sk} vont donc être comparés pour des barrières thermiques obtenues en faisant varier la nature du dispersant, la viscosité des sols chargés et le type de renforcement des fissures.

A titre d'exemple, un profil caractéristique est présenté sur la Figure 65 qui permettra d'accéder aux paramètres de rugosité. Il est à noter que pour chaque échantillon, dix profils caractéristiques ont été effectués afin de disposer de mesures suffisamment représentatives.

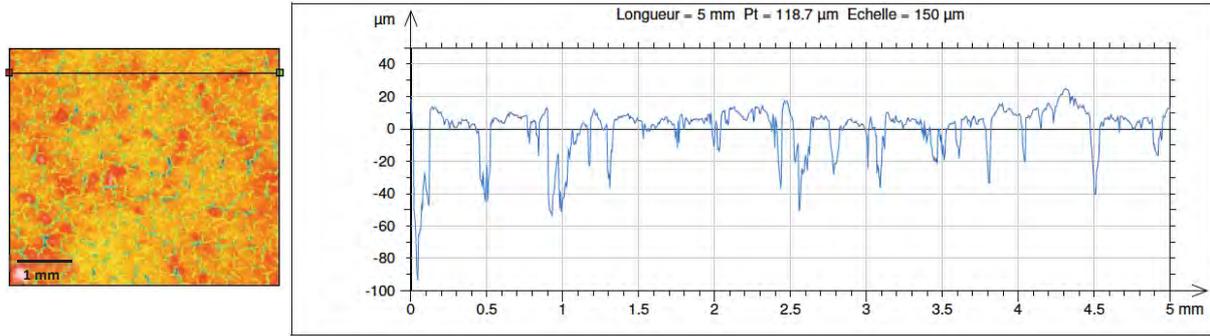


Figure 65 : Profil caractéristique d'une barrière thermique

III.3.2.1. Profilométrie des réseaux de microfissures de BT_{C213} et BT_{PVP}

Les échantillons étudiés ici sont les mêmes que ceux dont les caractéristiques sont données dans la partie I.3.1.1 (tableau 9).

Sur la Figure 66, sont présentés deux profils représentatifs pour ces échantillons.

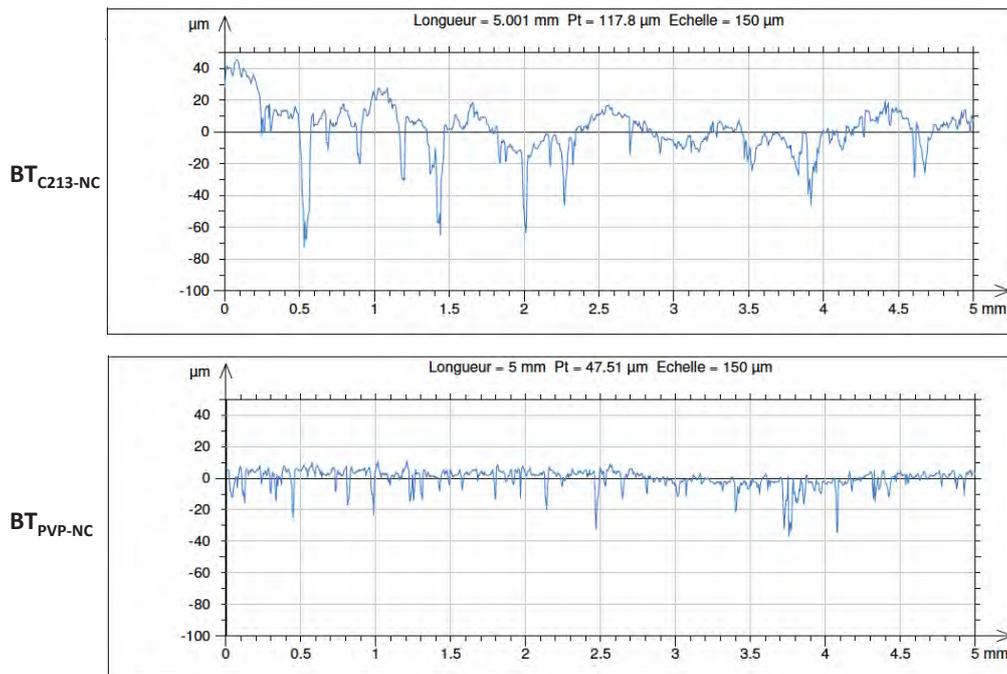


Figure 66 : Profil caractéristique a) $BT_{C213-NC}$ et b) BT_{PVP-NC}

Au niveau des profils (Figure 66), la topographie de la $BT_{C213-NC}$ est beaucoup plus accidentée que celle de la BT_{PVP-NC} (amplitude des anfractuosités par rapport à la surface de $[-62 \text{ à } 40 \text{ }\mu\text{m}]$ pour $BT_{C213-NC}$ et $[-38 \text{ à } 10 \text{ }\mu\text{m}]$ pour BT_{PVP-NC}) avec des profondeurs et largeurs des fissures également plus importantes. Cela devrait se traduire par une évolution des paramètres de rugosité.

Sur les Figures 67.a et b sont représentées les valeurs de paramètres de rugosité R_a et R_{sk} pour chaque échantillon étudié.

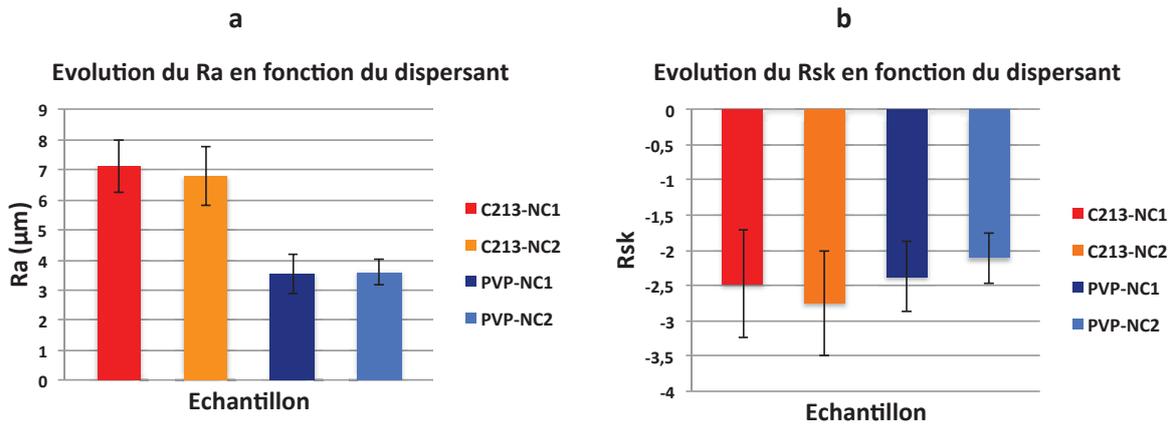


Figure 67 : Evolution des paramètres de rugosité en fonction des échantillons étudiés

La première remarque à faire sur la Figure 67.a porte sur les valeurs de la rugosité arithmétique moyenne. En effet, elles sont pratiquement égales pour les échantillons « doublés » ce qui montre une bonne reproductibilité lors de l'élaboration de barrières thermiques. D'autre part, la valeur obtenue ($Ra = 7 \mu\text{m}$) pour les $BT_{C213-NC}$ est 2 fois plus importante que celle des BT_{PVP-NC} ($Ra = 3,5 \mu\text{m}$) ce qui prouve bien que les déductions faites sur les profils caractéristiques sont confirmées.

Sur la Figure 67.b est représentée l'évolution du paramètre Rsk pour les différents échantillons. Toutes les valeurs sont négatives, cela montre bien que la topographie de surface est plutôt sous forme de « creux » et ce, quel que soit le dispersant, la valeur se situe dans une gamme entre -2 et -2,5.

Cette partie a permis de mettre en évidence que le nouveau dispersant PVP permet d'obtenir un état de surface nettement plus régulier tout en gardant une topographie sous forme de creux correspondante aux fissures. Au vu des paramètres de rugosité, on peut déduire un réseau de microfissures « nivelé » avec le PVP avec des fissures moins profondes que pour le réseau de microfissures C213. Ce dernier point est très important vis-à-vis des propriétés d'usage (et de la durabilité) car un réseau présentant des microfissures moins profondes donc n'atteignant pas nécessairement le substrat pourrait permettre de s'affranchir de l'étape de colmatage permettant de lier les cellules entre elles. On pourrait imaginer, lors de l'endommagement, une propagation des fissures interfaciales le long de la couche d'oxyde sans pour autant favoriser l'écaillage de la barrière thermique.

Dans le cas du dispersant PVP, la prochaine étude va maintenant être axée sur l'évolution de Ra et Rsk pour des barrières thermiques obtenues avec une viscosité différente.

III.3.2.2. Profilométrie des réseaux de microfissures pour des BT_{PVP-NC} à différentes viscosités de sol chargé

Les échantillons étudiés ici sont les mêmes que ceux de la partie III.3.1.2 (cf Tableau 11). Les profils caractéristiques de ces échantillons sont présentés sur la Figure 68.

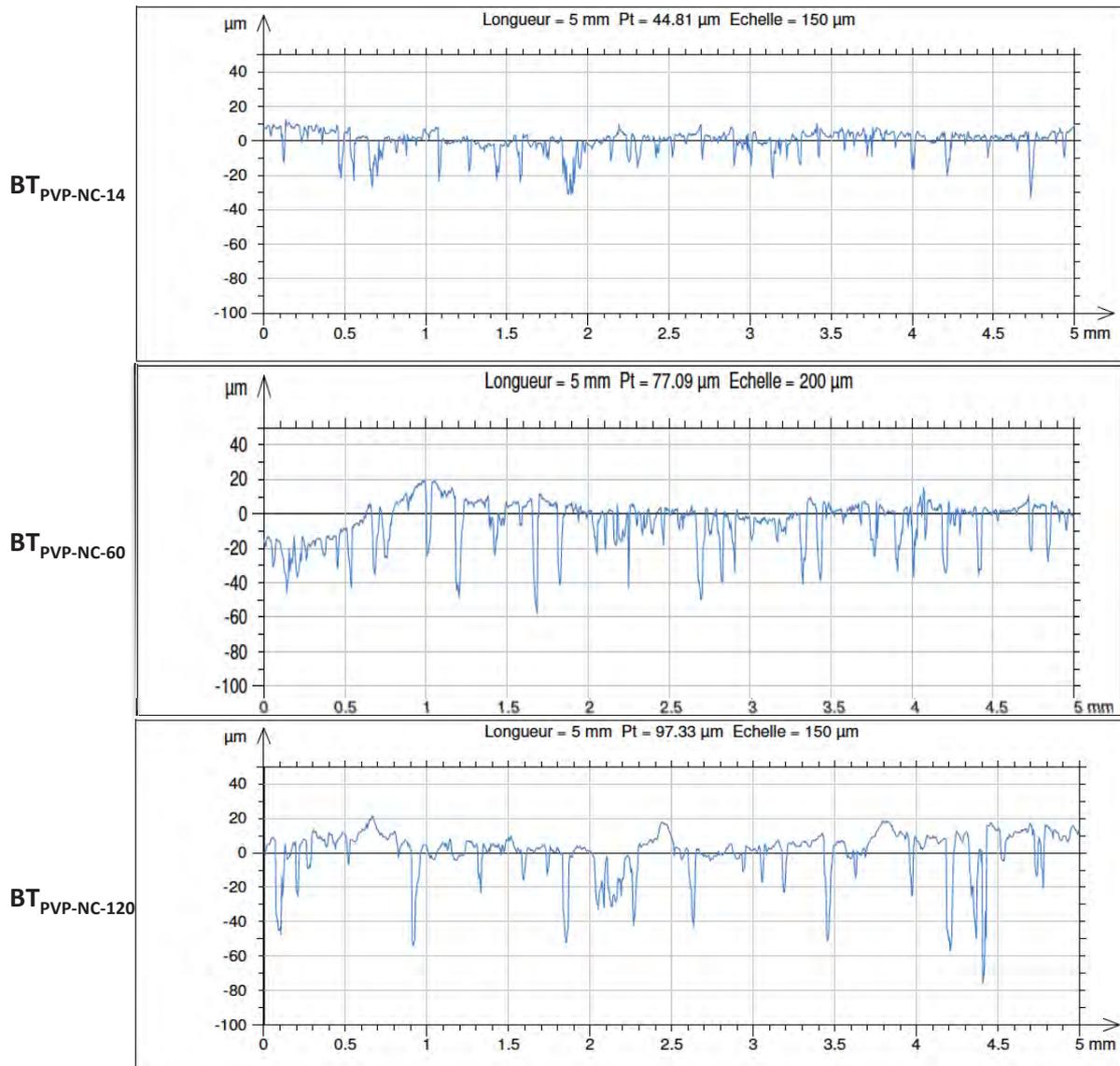


Figure 68 : Profils caractéristiques de BT_{PVP-NC} à plusieurs viscosités de sol chargé

Sur ces profils caractéristiques, la première observation à faire concerne la profondeur des fissures, celle-ci augmente avec la viscosité des sols chargés, à iso-épaisseur de barrière thermique (100 μm). Le sol chargé le plus visqueux (120 $\text{mPa}\cdot\text{s}$) génère des fissures plus profondes (autour de 40 microns) que dans le cas où la viscosité du sol chargé n'est que de 14 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ (environ 20 microns). Pour la viscosité de 60 $\text{mPa}\cdot\text{s}$, la profondeur des fissures est intermédiaire (environ 33 microns). Il semble de plus que la surface soit plus rugueuse lorsque la barrière thermique est élaborée avec un sol très visqueux.

Pour confirmer ces résultats, sur les Figures 69.a et b sont présentés les résultats relatifs aux paramètres de rugosité.

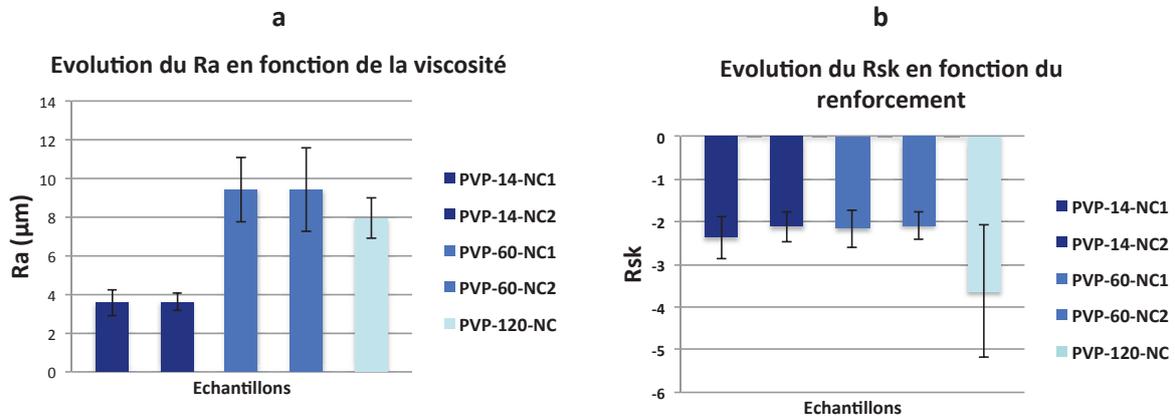


Figure 69 : Evolution des paramètres de rugosité en fonction des échantillons caractérisés

Sur la Figure 69.a est reporté le paramètre de rugosité Ra pour différents échantillons élaborés à partir des sols chargés à viscosité différente. On remarque que la valeur du Ra a plus que doublé pour les échantillons obtenus à partir d'un sol chargé avec une viscosité de 60 et 120 mPa.s. En effet, les valeurs de Ra pour une viscosité de 14 mPa.s sont voisines de 4 µm alors que pour les deux autres viscosités, la valeur de Ra dépasse 8 µm. Par contre, entre les échantillons 60 et 120 mPa.s, on peut noter une diminution peu significative du paramètre Ra compte tenu de l'incertitude de mesure (de 9 µm à 8 µm). Notons un comportement, en termes de Ra, assez proche entre un échantillon élaboré à partir de C213 à faible viscosité (18 mPa.s) et un échantillon issu d'une formulation avec PVP à forte viscosité (>60 mPa.s). Cette évolution semble aller dans le même sens que celle de la taille des cellules (cf Figure 61.a pour laquelle la taille des cellules élémentaires croît significativement en fonction de la viscosité).

Sur la Figure 69.b sont répertoriées comme pour la Figure 69.a, les valeurs du paramètre Rsk en fonction des échantillons. La valeur oscille entre -2 et -2,5 pour les échantillons correspondant à 14 et 60 mPa.s. En revanche, pour une viscosité de 120 mPa.s, la valeur est plus importante (en valeur absolue) puisqu'elle se situe aux alentours de -3,5 ce qui montre ici une accentuation de la topographie en vallées par rapport aux échantillons obtenus aux deux autres viscosités. Néanmoins, pour des raisons expérimentales, cet échantillon n'a pu être doublé donc il serait nécessaire de vérifier ce point.

Pour conclure sur cette partie, l'augmentation des viscosités des sols chargés issus de la formulation PVP conduit à une augmentation du paramètre Ra avec une stabilisation de ce paramètre aux fortes viscosités. Par ailleurs, ces valeurs à 60 et 120 mPa.s sont à rapprocher à la fois de celle des valeurs pour le dispersant C213 et semblent bien se corrélérer avec l'évolution de la taille des cellules.

III.3.2.3. Profilométrie des réseaux de microfissures pour des BT_{PVP-NC} , $BT_{PVP-Elec}$ et BT_{PVP-SC}

Les échantillons étudiés ici sont les mêmes que ceux de la partie III.3.1.3 (cf Tableau 13). Les profils caractéristiques de ces échantillons sont présentés sur la Figure 70.

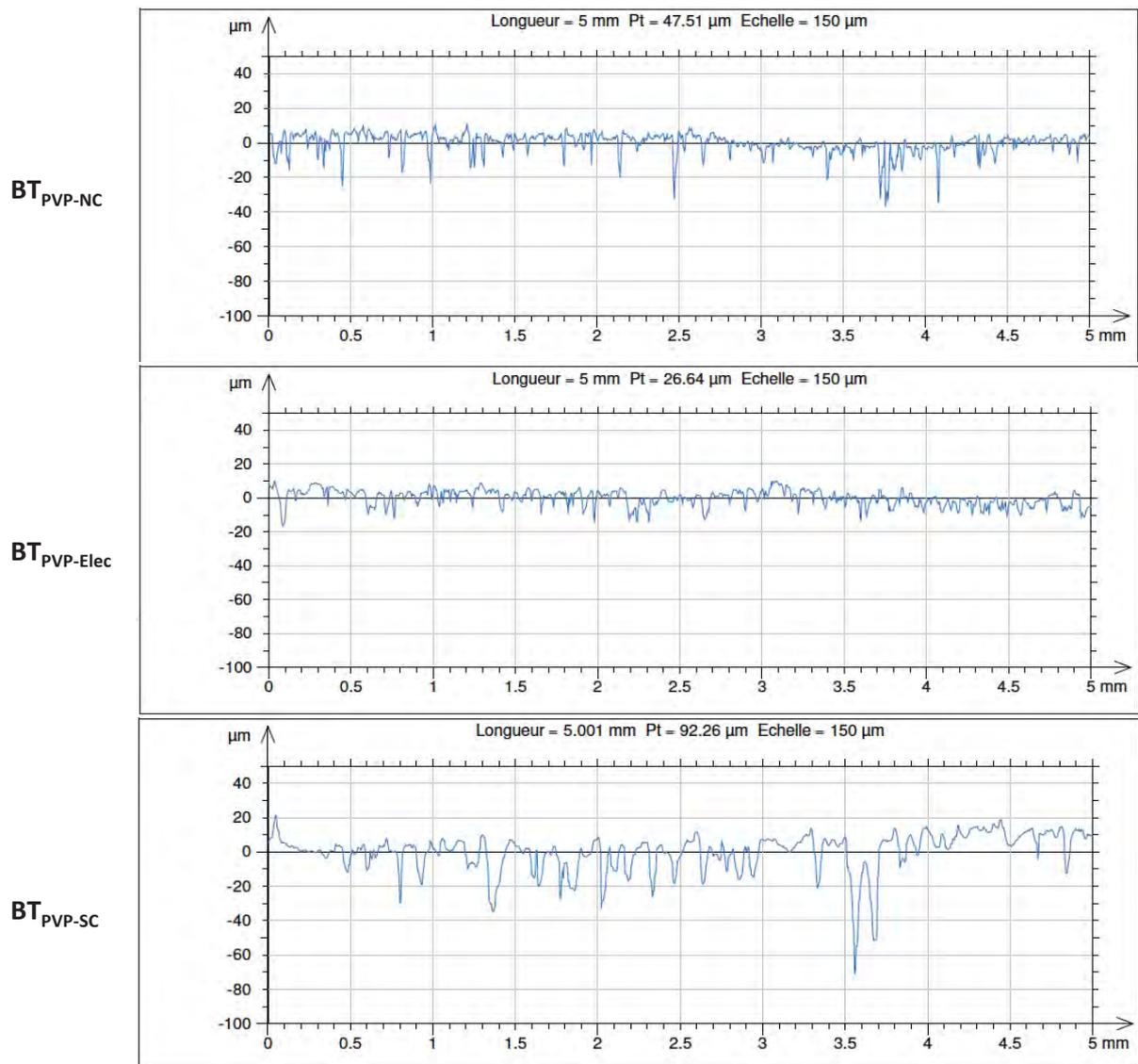


Figure 70 : Profils caractéristiques des échantillons après colmatage du réseau de microfissures

La Figure 70 représente les profils caractéristiques obtenus pour des échantillons non colmatés (NC), et des échantillons colmatés par électrophorèse (Elec) et par pulvérisation (SC). Comparé au profil de référence (NC), le colmatage par électrophorèse semble renforcer partiellement le réseau

de microfissures puisque celles-ci sont à priori moins profondes que pour l'échantillon de référence. Cela confirme les hypothèses que nous avons avancées dans la conclusion du paragraphe III.3.1.3.

En revanche pour le renforcement par pulvérisation (SC), la surface semble beaucoup plus accidentée que la référence elle-même et les anfractuosités sont plus profondes, ce qui semble valider la formation de surépaisseurs déjà constatées précédemment à la surface des barrières thermiques. Les informations sur les paramètres de rugosité vont donc nous permettre de confirmer ces premières observations bien que les incertitudes sur les mesures issues du colmatage par pulvérisation soient importantes. Les paramètres de rugosités sont présentés sur la Figure 71.

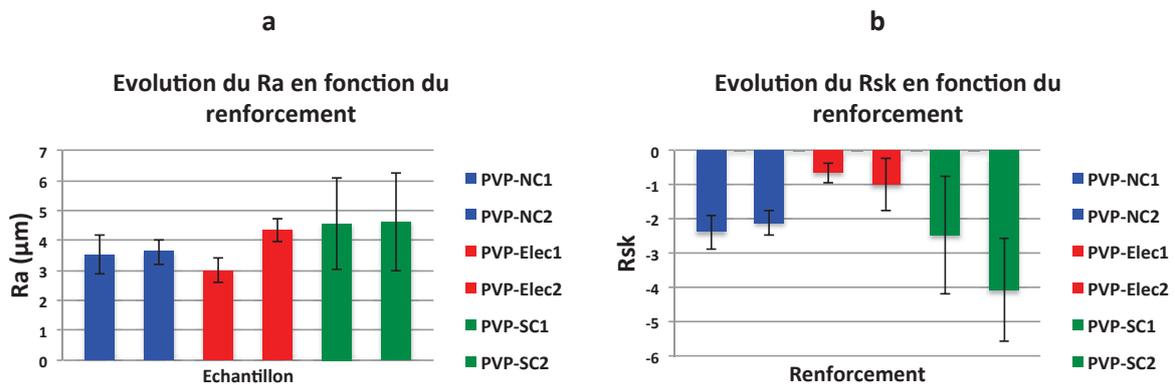


Figure 71 : Evolution des paramètres de rugosité en fonction du renforcement des échantillons

La Figure 71.a présente les résultats du paramètre Ra dans les 3 cas (non colmaté, colmatage Electrolyse et colmatage Pulvérisation).

Si l'on compare tout d'abord la référence avec l'échantillon colmaté par électrophorèse, une première constatation est une stabilité du paramètre Ra associée à une petite dispersion entre les 2 échantillons colmatés. Cela tend à montrer que sur des fissures de faible dimension, le colmatage par électrophorèse peut s'avérer différent en fonction des chemins de conduction pour atteindre le substrat conducteur.

En ce qui concerne le colmatage par pulvérisation, les données obtenues sont peu significatives car la topographie devient de plus en plus accidentée après colmatage. Cette augmentation du paramètre peut être expliquée par la création presque exclusive d'une surépaisseur à la surface ce qui confirme les tendances précédentes (paragraphe III.3.1.3.) à savoir une non-adéquation des paramètres de pulvérisation dans le cas de BT_{PVP} présentant un réseau micro-fissuré très fin. On peut donc dire que le renforcement par pulvérisation n'est pas optimisé dans ce cas et risque d'être préjudiciable lors des oxydations cycliques par rapport à la durabilité du système.

Pour le paramètre Rsk (Figure 71.b), il est délicat de s'avancer d'un point de vue quantitatif mais qualitativement, nous observons systématiquement un profil en « creux ».

Pour conclure sur cette partie, il a été montré que le renforcement partiel par le procédé électrophorétique est envisageable mais n'apporte pas un renforcement complet compte tenu probablement de la taille réduite des fissures qui constituent les chemins de conduction vers le substrat. Néanmoins, la méthode a été validée et pourrait permettre d'envisager une réparation localisée sur des défauts de plus grande taille dans le cas de barrières thermiques endommagées car sa mise en œuvre est facile et peu coûteuse. Le renforcement par pulvérisation est, en revanche, non optimisé dans ce cas, le protocole mis en place lors de précédents travaux (avec le dispersant C213) doit être adapté à la taille des fissures sinon, le risque de surépaisseur augmente et donc à terme une durée de vie du système plus réduite est à craindre. Ce dernier point sera vérifié dans le paragraphe qui suit.

Ainsi, sur la base de ces caractérisations microstructurales, la prochaine partie va porter sur la durée de vie des barrières thermiques et notamment leur comportement en oxydation cyclique en liaison avec les paramètres microstructuraux précédemment identifiés.

III.4. Caractérisation de BT_{PVP} et BT_{C213} en oxydation cyclique

Dans cette partie, la durée de vie des barrières thermiques élaborées à partir de sol chargé avec le Beycostat C213 et le PVP 3500 sera évaluée pour chacun des systèmes. Une comparaison sera ensuite réalisée à partir d'échantillons non colmatés et colmatés avec les procédés présentés précédemment (électrophorèse et pulvérisation). Les résultats obtenus seront comparés à la référence obtenue lors de la thèse de Lisa Pin correspondant à la formulation avec dispersant C213 colmaté par pulvérisation (BT_{C213-SC}) [53], référence pour laquelle les résultats étaient comparables aux meilleures performances d'un système EB-PVD.

Cette caractérisation s'effectue sur le banc d'oxydation cyclique EVE présenté dans le Chapitre II. Le refroidissement est donc filmé à l'aide de la caméra CCD ce qui va permettre de suivre l'évolution de l'endommagement des barrières thermiques en fonction du nombre de cycles [35, 38]. Le cahier des charges industriel stipule que le système est dit viable lorsque 500 cycles d'oxydation cyclique ont été atteints avec moins de 20% de la surface totale écaillée. Dans notre cas, les effets de bords sont importants dus aux angles saillants des substrats. Ces effets ne seront pas pris en compte dans l'interprétation des résultats. Le cycle d'oxydation utilisé a été le même pendant toute la durée de l'étude. Il s'agit de chauffer les échantillons pendant 1 heure, puis de les refroidir sous air ambiant pendant 5 minutes à l'aide d'un ventilateur. Le banc d'essai étant automatisé, les tests se font en totale autonomie.

Dans l'étude qui suit, 6 échantillons ont été suivis en oxydation cyclique.

Echantillons	Dispersant	%dispersant	Renforcement	
			Pulvérisation	Electrophorèse
PVP-Elec-200V-10min	PVP	1		✓
PVP-Elec-200V-5min	PVP	1		✓
PVP-SC	PVP	1	✓	
PVP-NC	PVP	1		
C213-Elec-200V-10min	C213	10		✓
C213-Elec-200V-5min	C213	10		✓

Tableau 15 : Tableau récapitulatif des échantillons utilisés pour les tests en oxydation cyclique

Sur la Figure 72 est présentée la disposition des 6 échantillons dans le four (1/2 disque correspondant aux formulations étudiées).

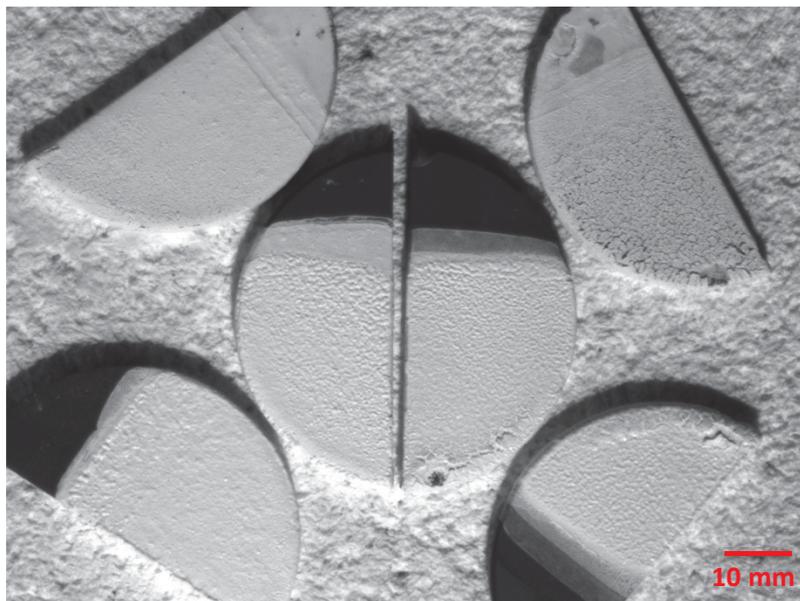


Figure 72 : Disposition des échantillons dans le banc d'essai à t0

Ainsi, grâce à la caméra CCD, l'évolution de l'endommagement est observée au fur et à mesure des cycles.

Le comportement des échantillons durant les cycles d'oxydation est très différent. Voici ci-dessous résumées les principales tendances :

- Après 25 cycles, l'échantillon **C213-Elec-200V-10min** présente des fissures initiées à partir du bord qui se rejoignent après 100 cycles pour former une plus grande fissure. L'apparition de fissures et un écaillage sont également à noter pour l'échantillon **C213-Elec-200V-5min**. L'apparition de fissures prématurée peut laisser penser que le renfort par

électrophorèse n'est pas adapté dans ce cas car il a apporté trop de matière dans le réseau, et le système - trop rigide - ne permet donc plus d'accommoder les contraintes thermomécaniques latérales ce qui provoque une génération rapide de macro-fissures et une délamination précoce comme nous pouvions le prévoir. L'échantillon **C213-Elec-200V-10min** a été sorti du four après 184 cycles (20% écaillage atteint) et l'échantillon **C213-Elec-200V-5min** après 275 cycles.

- De la même manière les échantillons **PVP-Elec-200V-10min** et **PVP-Elec-200V-5min** ont atteint un maximum de 275 cycles au banc d'oxydation. L'hypothèse de rigidification trop importante par colmatage avec l'électrophorèse est confirmée ici également. En effet, le réseau est trop compact et ne permet pas d'accommoder suffisamment les contraintes thermomécaniques.
- L'échantillon **PVP-NC** n'a subi, quant à lui, aucun endommagement notable jusqu'à 1100 cycles si l'on ne prend pas en compte les effets de bord. Cet échantillon a été retiré à 1160 cycles même si le critère des 20% écaillés n'était pas tout à fait atteint.
- L'échantillon **PVP-SC**, contre toute attente, a eu un comportement tout à fait semblable au PVP-NC et a été retiré après 1346 cycles car la barrière thermique n'était plus adhérente. Néanmoins, entre 1100 et 1200 cycles, l'écaillage n'était pas significatif.

En conséquence l'effet du colmatage par pulvérisation sur la BT_{PVP} ne semble pas avoir généré un endommagement précoce et cela confirme que la microstructure de la barrière sous-jacente devait être tout à fait identique à celle de la BT_{PVP} non colmatée. Ainsi le colmatage par pulvérisation n'apporte pas d'effet ni positif ni négatif sur la durée de vie.

Des clichés sous incidence rasante sont présentés sur la Figure 73 et permettent de mieux observer les phénomènes topographiques et les éventuels décollements du revêtement céramique.

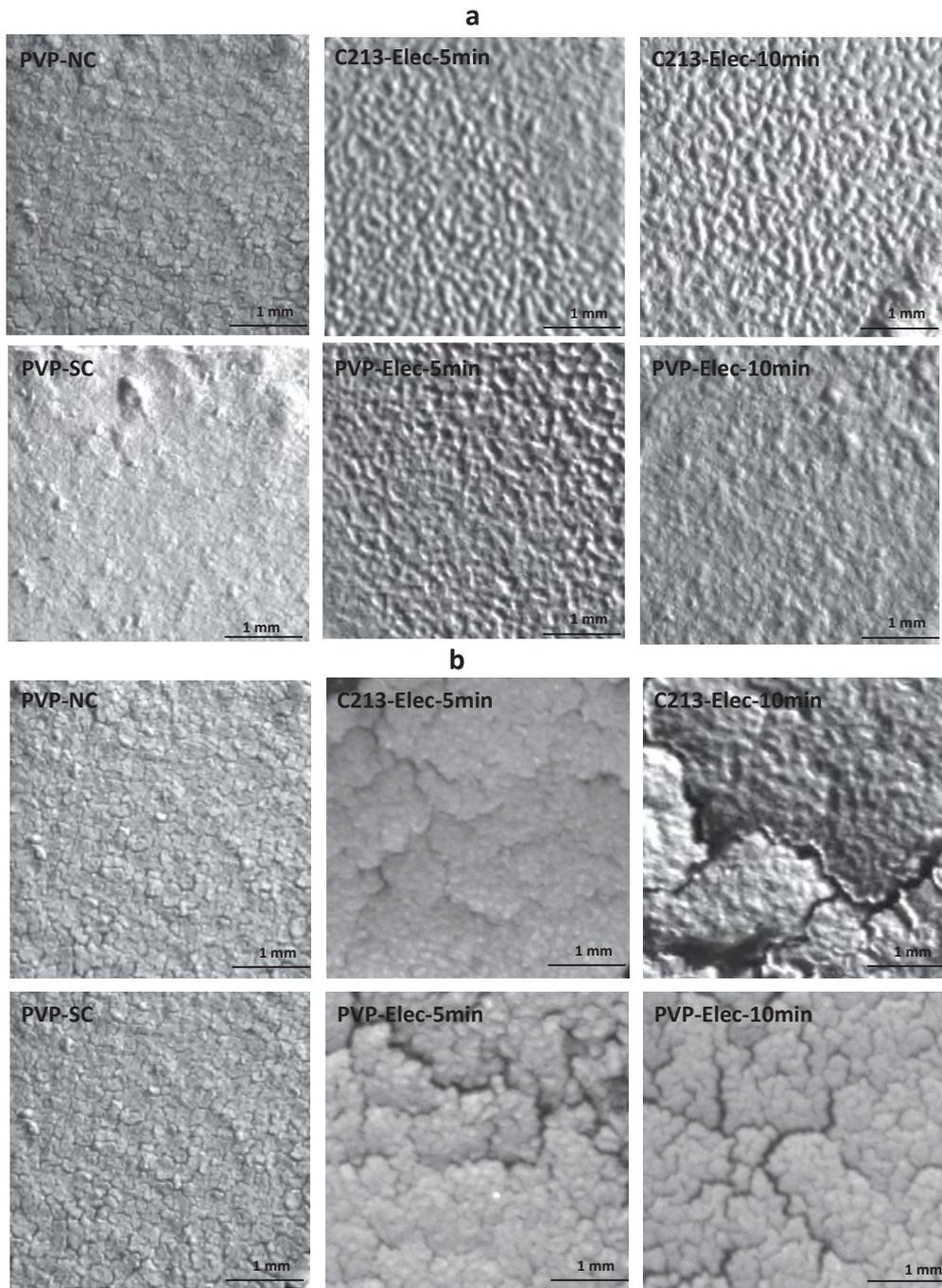


Figure 73 : Evolution de la surface des barrières thermiques après a) 0 cycle; b) 275 cycles

Les endommagements sont ici bien visibles et la différence entre la microstructure initiale (clichés (a) de la figure 73) et celle, obtenue après 275 cycles (clichés (b) de la figure 73), est flagrante. Seuls les échantillons PVP-NC et PVP-SC ne sont pas endommagés après 275 cycles. Sur la Figure 74, est présentée l'évolution des microstructures de ces deux échantillons en fonction du nombre de cycles suivants.

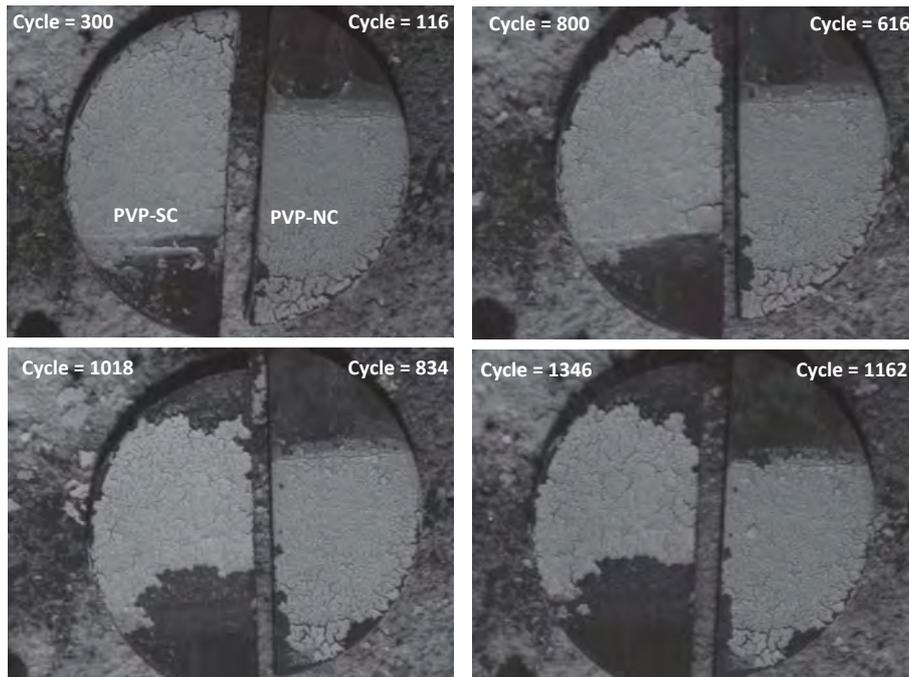


Figure 74 : Evolution de l'endommagement en fonction du nombre de cycles d'oxydation

L'endommagement de ces échantillons se fait à partir du bord, endroits où les angles sont saillants, et le dépôt de matière moins important. Ceci est valable dans les deux cas, renforcé et non renforcé par pulvérisation. Si l'on se concentre sur la partie centrale des échantillons, partie où les effets de bord sont les moins importants, il n'y a pas d'endommagement tel que l'écaillage par exemple. Des zooms sur ces zones centrales sont présentés sur la Figure 75.

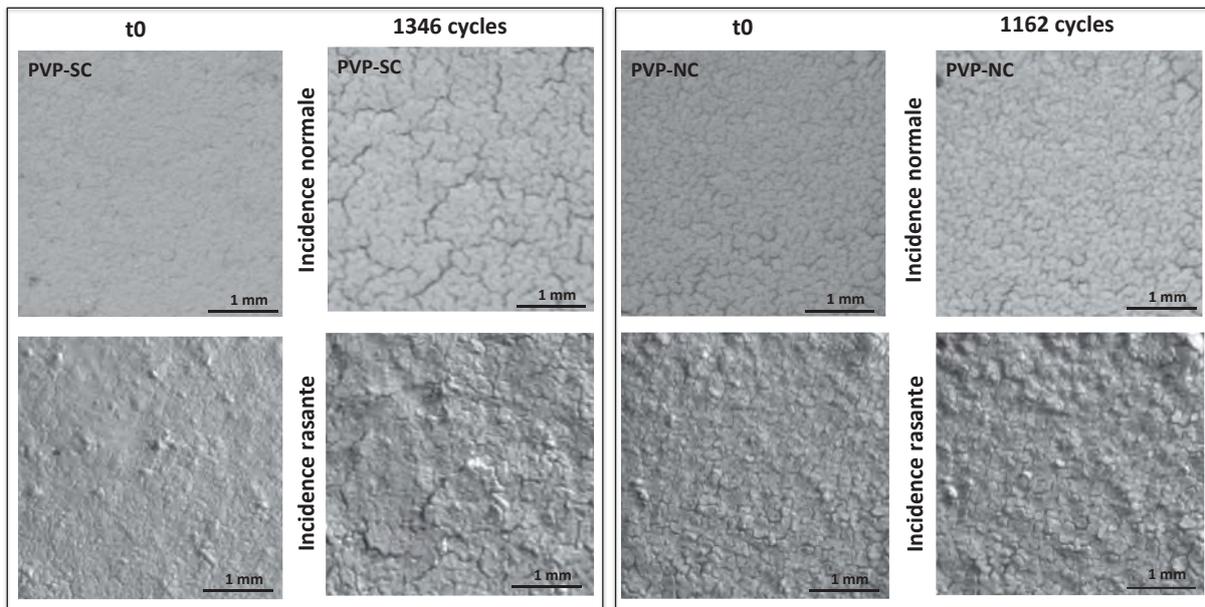


Figure 75 : Evolution du réseau de microfissures avant et après oxydation (épaisseur de barrière thermique de 140 µm)

La Figure 75 présente les microstructures des échantillons PVP-NC et PVP-SC avant et après oxydation cyclique. Dans le cas de l'échantillon PVP-SC, après 1346 cycles, on note la présence de

fissures mais toujours pas d'écaillage ce qui est un point vraiment important puisque les 1000 cycles d'oxydation ont été dépassés sans endommagement rédhibitoire. Il s'avère que pour l'échantillon PVP-NC, 1162 cycles ont été atteints sans écaillage de la barrière thermique. Cela est un excellent résultat car sans colmatage du réseau, les performances sont comparables à celles obtenues dans le cadre des travaux de Lisa Pin [35] avec un échantillon colmaté par pulvérisation en utilisant le dispersant C213 (C213-SC). En conséquence, le nouveau dispersant utilisé, permet de s'affranchir d'une étape supplémentaire de colmatage.

Ainsi sur la Figure 76, on peut proposer un schéma permettant de hiérarchiser les divers systèmes avec un compromis à trouver au niveau de la rigidification du réseau. Ce compromis peut être atteint via divers systèmes : soit le BT C213-SC soit le BT PVP-NC (ou le BT PVP-SC puisque seule la surépaisseur ici est à mentionner par rapport au BT PVP-NC), qui conduiraient tous les trois à des durées de vie de l'ordre de 1000 cycles ou plus et donc tout à fait comparables au système conventionnel industriel EB-PVD.

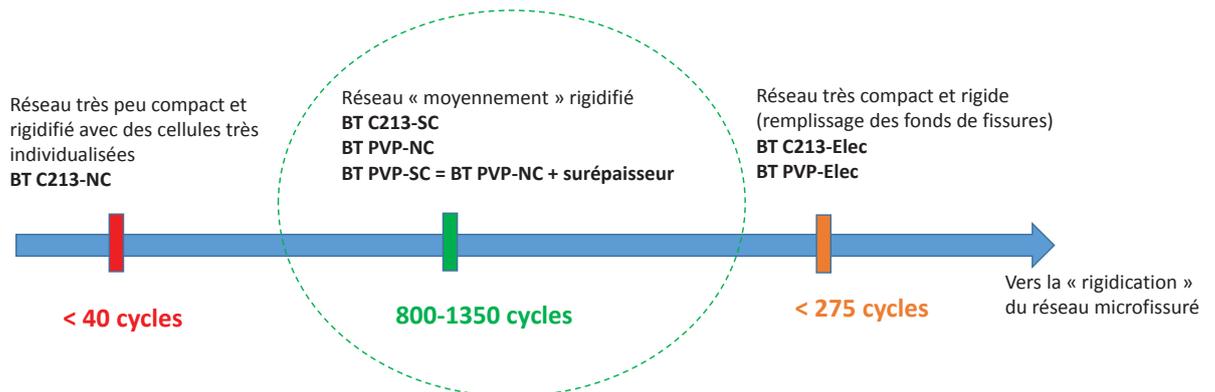


Figure 76 : Schéma récapitulatif de la durabilité des divers systèmes

Pour le C213-SC, il avait été proposé par Lisa Pin [53] un mécanisme de renforcement des BTs colmatées et donc un mécanisme d'endommagement après oxydation cyclique qui permettait d'expliquer les performances fortement augmentées par rapport à un système non colmaté (cf Figure 77).

Dans le cas du PVP non colmaté, on peut proposer ici un mécanisme différent lié à la microstructure beaucoup plus fine probablement due à une meilleure dispersion du sol chargé en présence de cet additif lors de l'élaboration de la barrière thermique. Une dispersion plus fine permettrait de diminuer la taille des agglomérats de poudre et ainsi lors du frittage, une réorganisation des particules optimisée. Cela aurait pour conséquence une contrainte thermomécanique interne plus faible que dans le cas du C213, et donc une profondeur de fissures

plus réduite (cf Figure 78). Le mécanisme d'endommagement proposé est schématisé en diverses étapes sur la Figure 78.

Mécanisme d'endommagement des échantillons C213-SC [3]

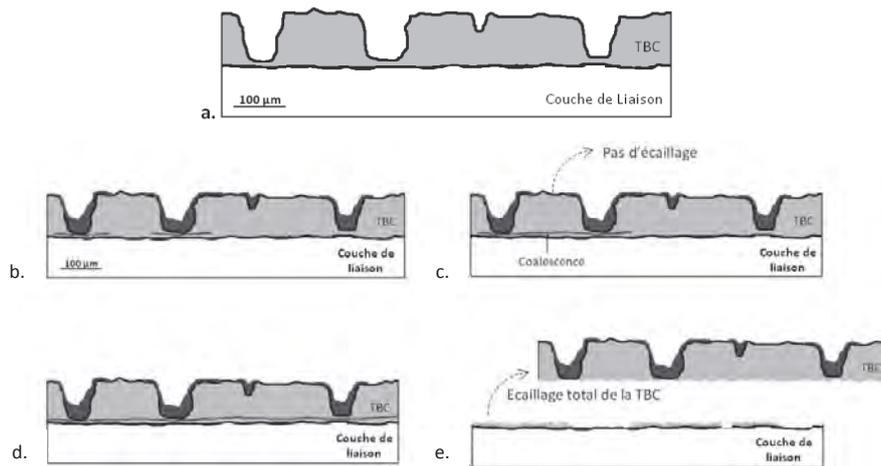


Figure 77 : Mécanisme d'endommagement de barrière thermique proposé par Lisa Pin [53] dans le cas d'échantillons renforcés par pulvérisation

Mécanisme d'endommagement de l'échantillon PVP-NC

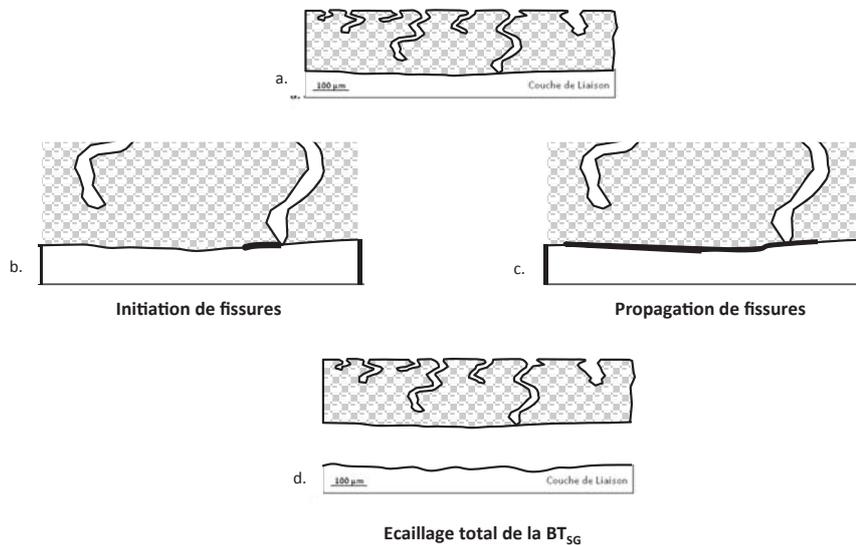


Figure 78 : Proposition de mécanisme d'endommagement dans le cas d'un échantillon PVP non renforcé. b et c sont des zooms au niveau de l'interface.

La différence notable entre les deux barrières thermiques (Figure 77 et Figure 78) est la largeur et la profondeur moindres des fissures dans le cas du PVP par rapport au C213, ce qui permet de s'affranchir d'une étape de renforcement. Dans le cas du PVP, il n'est donc pas nécessaire de

combler les fissures profondes puisque la microstructure plus fine conduit a priori à une proportion significative de ce type de fissures. De plus le réseau étant plus fin, un colmatage par électrophorèse est au contraire à éviter sous peine de rigidifier trop fortement le réseau et de fragiliser fortement la barrière thermique lors des cycles d'oxydation.

Ces deux échantillons ont ensuite été observés en microscopie électronique à balayage. Les clichés sont présentés sur les Figure 79 et Figure 80 :

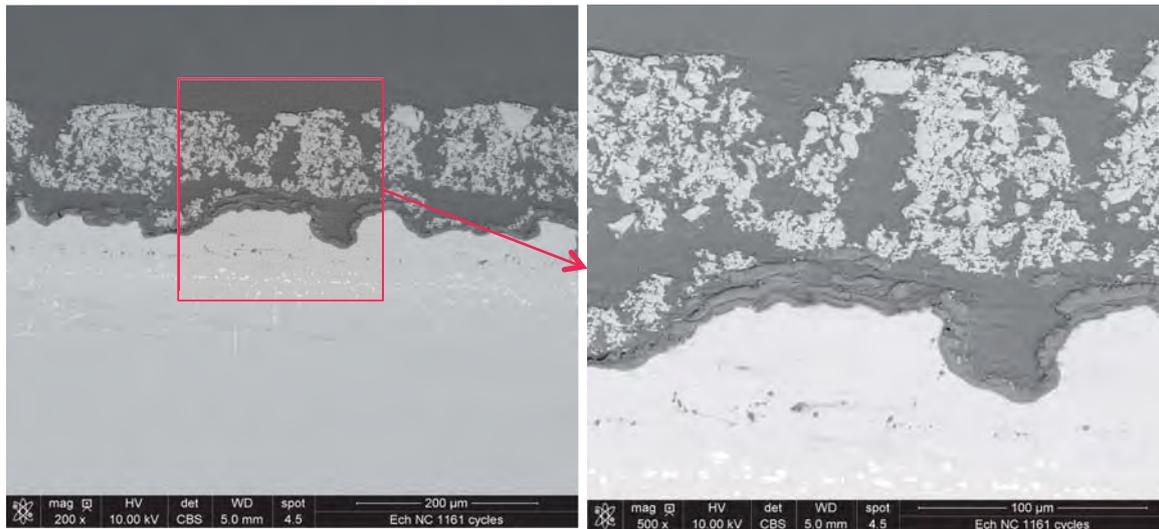


Figure 79 : Microscopie en coupe de l'échantillon PVP non colmaté après 1162 cycles

L'observation des clichés de la Figure 79 montre une décohésion, après 1162 cycles, de la barrière thermique qui peut être causée par deux phénomènes. Le premier élément à prendre en compte ici est le phénomène de rumpling [7, 100, 101] qui est très important ici, ce qui peut fragiliser et diminuer l'adhérence de la barrière thermique. Cela sera discuté dans le Chapitre IV. La décohésion peut aussi provenir de la préparation de l'échantillon pour l'observation MEB (découpe à la micro-tronçonneuse et polymérisation de la résine lors de l'enrobage).

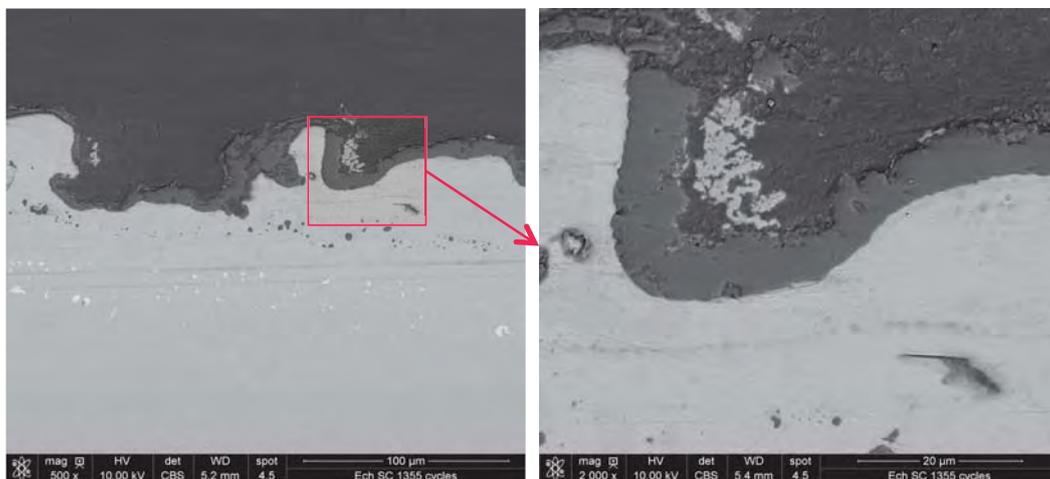


Figure 80 : Microscopie en coupe de l'échantillon PVP renforcé par pulvérisation après 1346 cycles

Sur la Figure 80, les mêmes observations que précédemment peuvent être faites. Sur cette partie où la barrière thermique s'est écaillée, il est à noter qu'à certains endroits, des résidus de matière céramique sont visibles ce qui montre une cohésion assez importante entre la barrière thermique et la couche d'alumine. Le phénomène de rumpling entrant en jeu au fur et à mesure des cycles, cette force de cohésion diminue avec le nombre de cycles.

III.5.Corrélation entre les paramètres dimensionnels des réseaux de microfissures et le comportement en oxydation cyclique

Cette partie a pour but de relier l'évolution des paramètres dimensionnels des réseaux de microfissures avec leur durée de vie dans le cas des systèmes PVP non colmatés puisque ce sont eux qui ont démontré le meilleur comportement en oxydation cyclique (cf paragraphes III.4).

III.5.1.Etude des paramètres dimensionnels du réseau de microfissures en fonction de l'épaisseur de la barrière thermique après frittage

Plusieurs épaisseurs de barrières thermiques non colmatées (PVP-NC) sont envisagées dans cette étude. Les paramètres dimensionnels des barrières thermiques sont obtenus par la même analyse d'image que celle présentée dans la partie III.3. Cette analyse est effectuée à plusieurs temps de vieillissement en oxydation cyclique. Dans le Tableau 16 sont répertoriés les 3 échantillons testés dans cette étude dont l'épaisseur est croissante.

Echantillons	Epaisseur BT (μm)
PVP-NC-98	98 \pm 11
PVP-NC-187	187 \pm 18
PVP-NC-250	250 \pm 13

Tableau 16 : Différentes épaisseurs des échantillons utilisés lors de cette étude pour le dispersant PVP à 1%_{mas}, un taux d'humidité de 35% et une température de 24,1°C

Les échantillons ont été mis en forme par trempage-retrait, méthode décrite précédemment. Les épaisseurs des barrières thermiques sont estimées par la méthode des courants de Foucault. Sur la Figure 81 est présenté l'état de surface des échantillons après frittage. Les nombres 98, 187 et 250 sont relatifs à l'épaisseur en microns de la barrière thermique.

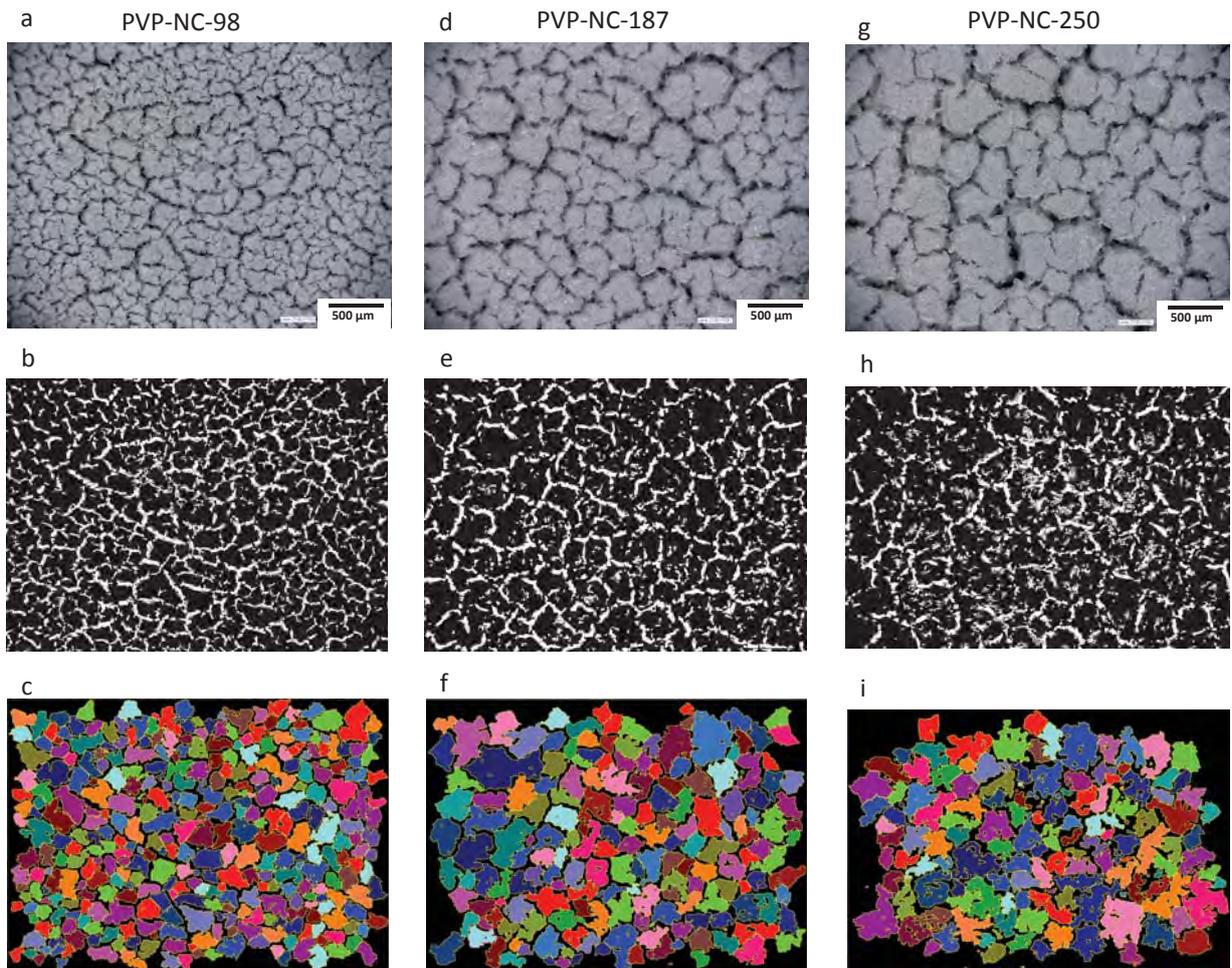


Figure 81 : Comparaison de barrières thermiques en fonction de leur épaisseur: a) PVP-NC-250 ; d) PVP-NC-98; g) PVP-NC-250

La première observation qui peut être faite sur ces micrographies est que la microstructure, après élaboration, évolue en fonction de l'épaisseur de la barrière thermique et devient de plus en plus grossière lorsque l'épaisseur du revêtement céramique augmente. Cette évolution peut être montrée par l'analyse d'image des micrographies réalisées au microscope numérique 3D. La fraction surfacique des fissures a aussi pu être déterminée, elle est comparable pour les trois échantillons puisqu'elle est comprise entre 17% et 18%. Malgré une différence de microstructure, le taux de microfissures reste similaire. Il est intéressant maintenant d'identifier quels sont les paramètres dimensionnels qui varient. Ainsi, ceux-ci sont présentés sur la Figure 82.

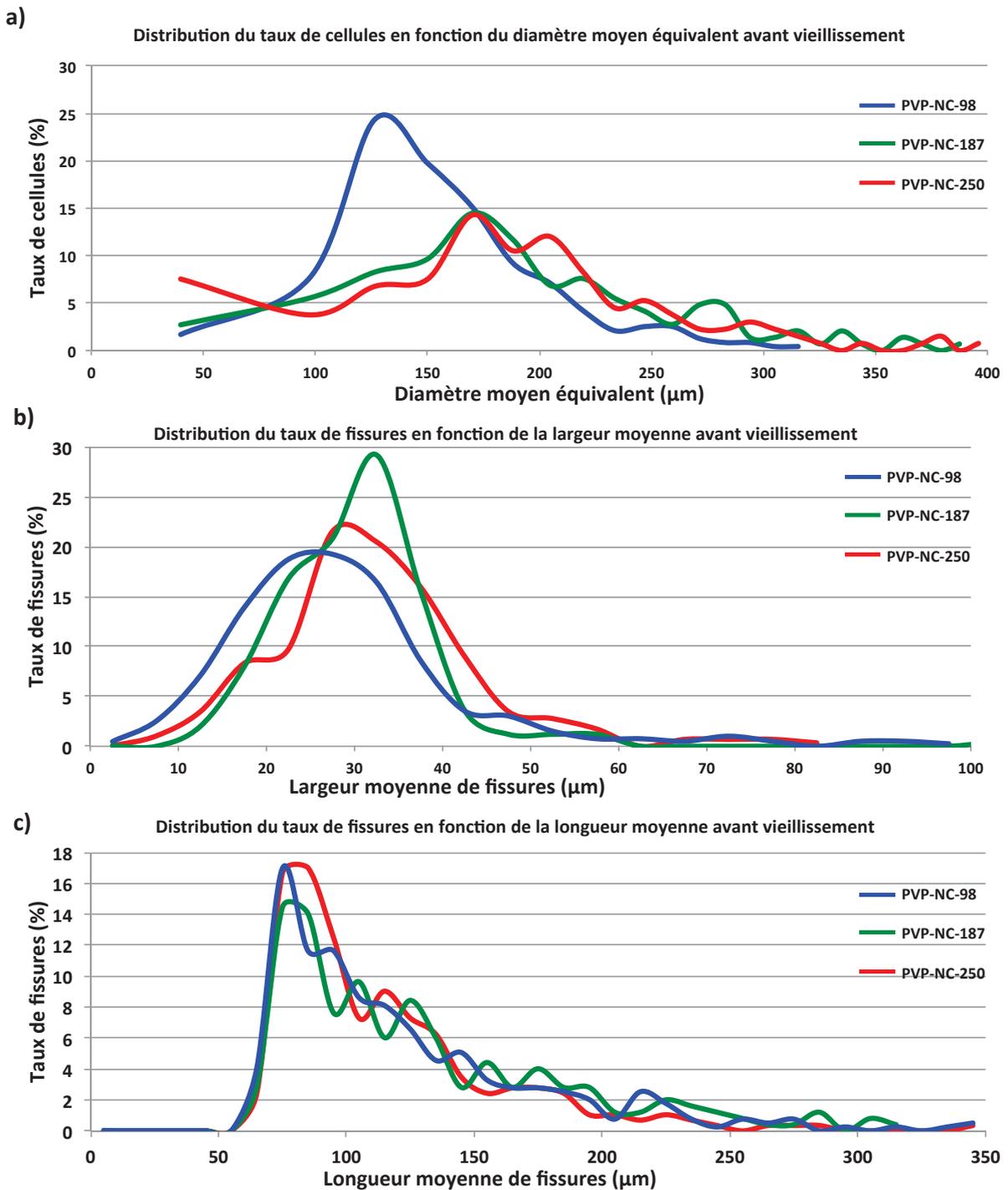


Figure 82 : Distribution des densités de cellules et de fissures en fonction des paramètres de longueur pour des épaisseurs de barrière thermique différentes après frittage

La Figure 82.a représente la distribution du taux de cellules en fonction du diamètre moyen équivalent de celles-ci. On note ici une différence significative en fonction de l'épaisseur de la barrière thermique. Plus l'épaisseur de la couche céramique est faible, plus les diamètres moyens des cellules sont faibles et la distribution est resserrée. Ainsi, pour la barrière PVP-NC-98, environ 30% des cellules ont un diamètre moyen équivalent de 100 μm et plus de la moitié ont un diamètre

moyen inférieur à 139 μm . Pour les barrières avec des épaisseurs plus élevées c'est à dire pour les échantillons PVP-NC-187 et PVP-NC-250, le taux maximal de cellules est obtenu pour une gamme de diamètre moyen équivalent compris entre 161 et 179 μm et cette valeur est d'environ 15% dans les 2 cas. En plus de cela, la distribution est beaucoup plus large et dispersée que pour les épaisseurs de barrière plus faibles ce qui se traduit par une hétérogénéité en termes de tailles de cellules. Ceci peut avoir un impact direct sur deux aspects : i) le mécanisme d'endommagement des barrières et ii) la reproductibilité de la durabilité en oxydation cyclique pour les barrières thermiques de plus forte épaisseur.

La Figure 82.b représente la distribution du taux de fissures en fonction de la largeur moyenne des fissures. Pour l'échantillon PVP-NC-98 le taux de fissures maximum atteint est de 19% pour une gamme de largeur moyenne comprise entre 28 et 30 μm . En revanche, pour les échantillons PVP-NC-187 et PVP-NC-250, le taux de fissures maximum est atteint pour la gamme de largeur 31-35 μm . Il est respectivement de 29% et 26%. Dans tous les cas, l'allure de la distribution est pseudo-gaussienne ou quasi-gaussienne. Cette évolution vers les grandes valeurs est en accord avec les observations faites auparavant où les diamètres équivalents des cellules évoluent avec les largeurs moyennes de fissures.

La Figure 82.c représente, quant à elle, la distribution du taux de fissures en fonction de la longueur moyenne de fissures. . Comme cela a été constaté précédemment, ce paramètre dimensionnel n'évolue pas ou quasiment pas en fonction de la microstructure de la barrière thermique. Dans le cas présent, le maximum du taux de fissures atteint correspond à la même gamme de longueur moyenne de fissures à savoir 71-80 μm .

Les conclusions que l'on peut tirer de cette première analyse sont que les paramètres qui évoluent avec l'épaisseur de la barrière thermique sont principalement le diamètre moyen équivalent des cellules et dans une moindre mesure la largeur moyenne des fissures comme cela a été vu précédemment. L'épaisseur de la barrière thermique joue aussi un rôle prépondérant sur la microstructure finale. Ces constatations ont été faites directement après élaboration et mise en forme et avant vieillissement par oxydation cyclique. La prochaine étape de cette étude va être d'observer l'évolution de ces paramètres en fonction du vieillissement des échantillons et de déduire si cette évolution peut être corrélée à l'endommagement global du système.

III.5.2. Evolution des paramètres dimensionnels du réseau de microfissures en fonction du vieillissement en oxydation cyclique

Cette partie va étudier l'évolution des paramètres dimensionnels des trois systèmes PVP-NC-98, PVP-NC-187 et PVP-NC-250 après vieillissement par oxydation cyclique.

Sur les Figure 83 à Figure 85 sont présentés les clichés optiques numériques des échantillons après différents temps de vieillissement en oxydation cyclique (228, 332, 493 et 762 cycles pour les échantillons les plus résistants) ainsi que l'analyse d'image associée à chaque étape.

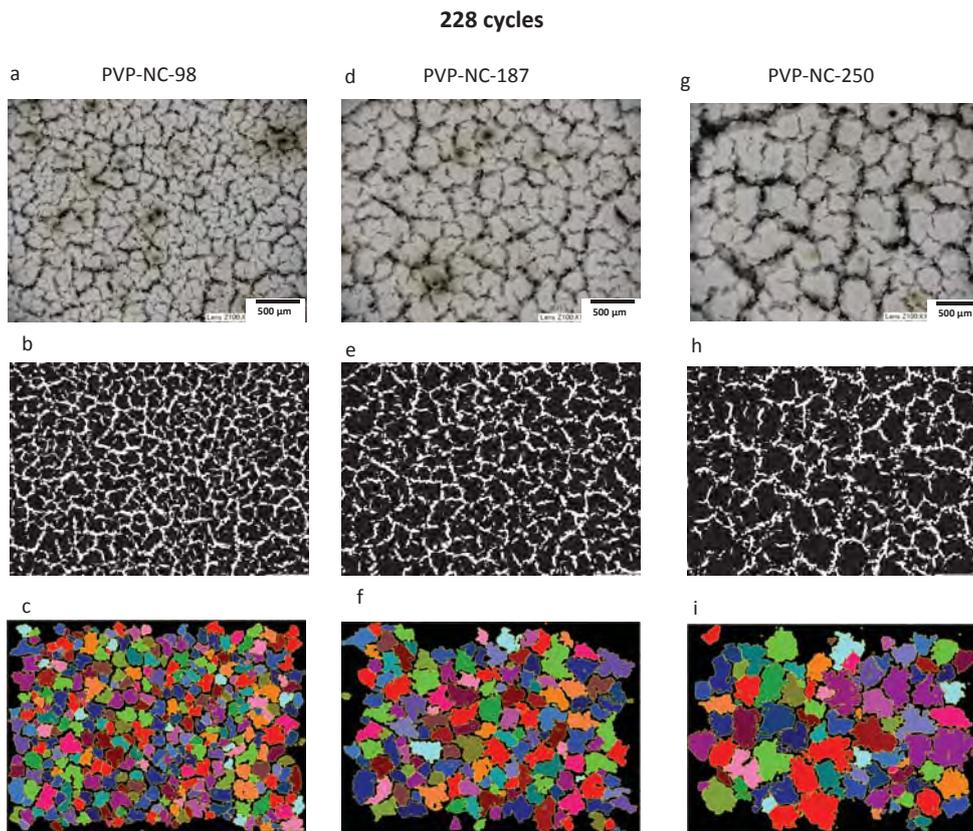


Figure 83 : Etat des réseaux de microfissures après 228 cycles

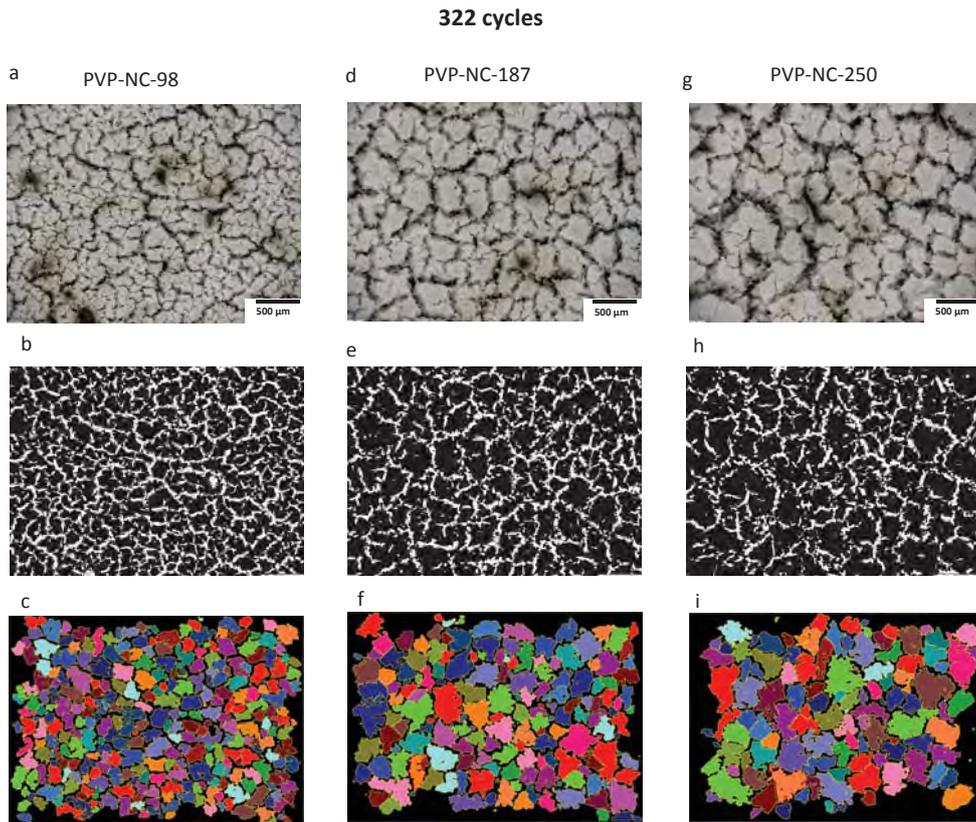


Figure 84 : Etat des réseaux de microfissures après 322 cycles

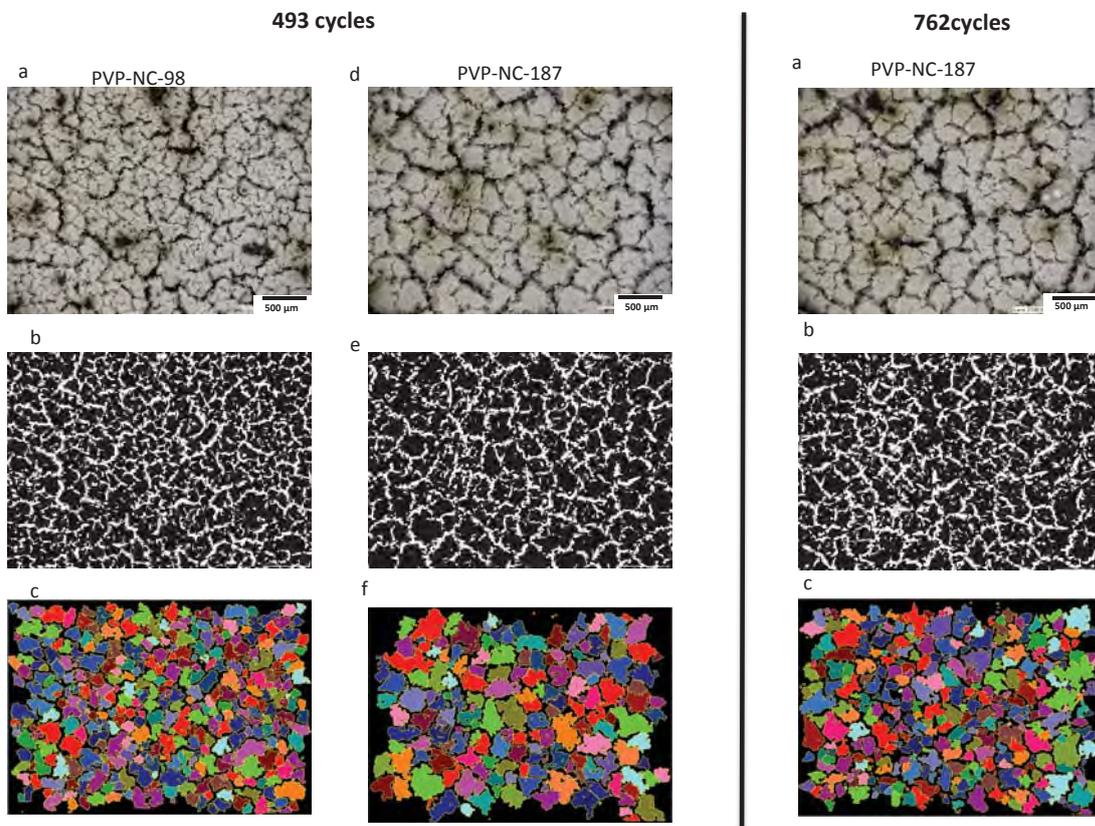


Figure 85 : Etat de surface des échantillons après 493 cycles pour le PVP-NC-187 et PVP-NC-98 et après 762 cycles pour le PVP-NC-187

Tout d'abord, la caractérisation a permis de corrélérer les durées de vie des échantillons aux épaisseurs des barrières thermiques. Pour une épaisseur de 250 μm , la durée de vie du système est inférieure à 493 cycles. Cette faible résistance à l'oxydation cyclique est probablement due à l'épaisseur trop importante du revêtement qui accomode plus difficilement les contraintes thermomécaniques. Pour les deux autres épaisseurs (98 μm et 187 μm), la durée de vie est plus élevée. Néanmoins, pour l'échantillon PVP-NC-98, la durée de vie reste inférieure à 762 cycles. Lors de la vérification des systèmes à ce niveau de vieillissement, le revêtement (PVP-NC-98) n'était plus adhérent, il y avait une décohésion du système sans pour autant observer la perte d'écailles durant les phases de refroidissement. Enfin, l'échantillon PVP-NC-187 présente une durée de vie supérieure à 762 cycles puisque à ce stade de vieillissement, il a été vérifié que la barrière était encore adhérente au substrat. Afin de savoir si ces endommagements sont engendrés par l'évolution des paramètres dimensionnels des réseaux de microfissures, l'évolution de ces paramètres est tracée ci-après en fonction du vieillissement en oxydation cyclique pour chaque échantillon (Figure 86 et 87).

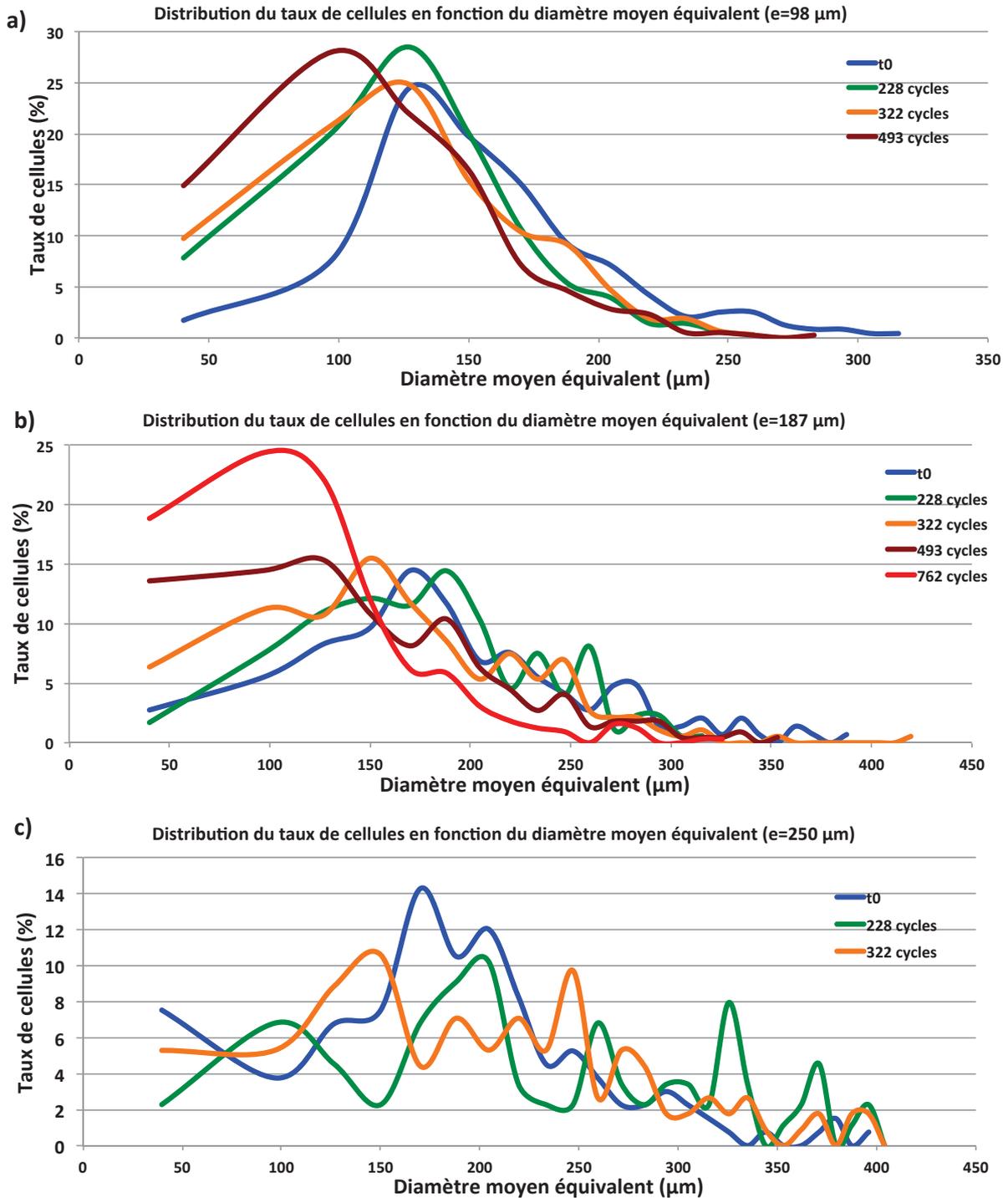


Figure 86 : Evolution du taux de cellules en fonction du diamètre équivalent pour chaque échantillon en fonction du vieillissement

Sur les Figure 86.a, b et c sont représentés les évolutions des diamètres moyens équivalents en fonction du taux de cellules et du vieillissement pour chaque épaisseur de revêtement étudiée.

Dans le cas de la barrière PVP-NC-98, les distributions pour chaque vieillissement sont semblables. Jusqu'à 322 cycles, le diamètre moyen n'évolue pas, il est de 127 μm pour des taux de cellules compris entre 25 et 30 %. En revanche, pour l'état vieilli de 493 cycles, nous observons une

diminution du diamètre moyen équivalent. Cette diminution pourrait être affectée à une création d'un sous-réseau de microfissures à l'intérieur des cellules déjà existantes. Ainsi, il y aurait un nouveau découpage cellulaire.

En ce qui concerne la barrière thermique PVP-NC-187, cette tendance se confirme puisque les distributions ont la même allure en fonction du nombre de cycles de vieillissement. Jusqu'à 228 cycles, la valeur du diamètre moyen équivalent est quasi constante, elle est comprise entre 170 et 180 μm . En revanche, à partir de 322 cycles, la valeur du diamètre tend à diminuer. Plus le vieillissement est long, plus cette valeur diminue pour atteindre une centaine de microns pour 762 cycles. Comme dans le cas de la barrière thermique de 98 μm , on pourrait imaginer la création d'un sous-réseau surfacique qui permettrait un redécoupage des cellules.

Pour l'échantillon PVP-NC-250, l'allure des distributions est totalement différente des deux épaisseurs précédentes. En effet, ici, les distributions sont larges et ne permettent pas de dégager une tendance de diamètre moyen équivalent. Pour des épaisseurs trop élevées, on retrouve le fait que l'hétérogénéité du réseau de microfissures est à souligner et ceci peut avoir des conséquences sur la tenue en oxydation cyclique.

En conclusion de cette étude comparative sur les diamètres moyens équivalents, on peut affirmer qu'il existe une épaisseur « seuil » au-delà de laquelle le réseau de microfissures n'est plus homogène avec une grande disparité au niveau de la taille des cellules. Cette disparité pourrait privilégier l'endommagement prématuré du système. Nous avons également observé que le diamètre moyen des cellules a tendance à diminuer avec le vieillissement. En effet, à partir d'un certain nombre de cycles (autour de 300), le diamètre moyen des cellules diminue ce qui peut être interprété comme la formation au niveau de la surface d'un sous-réseau de microfissures à l'intérieur même du réseau déjà existant.

Pour compléter cette étude, il est présenté l'évolution du paramètre largeur moyenne de fissures qui est, comme cela a été montré précédemment, le paramètre le plus discriminant et les résultats obtenus sont reportés sur la Figure 87.

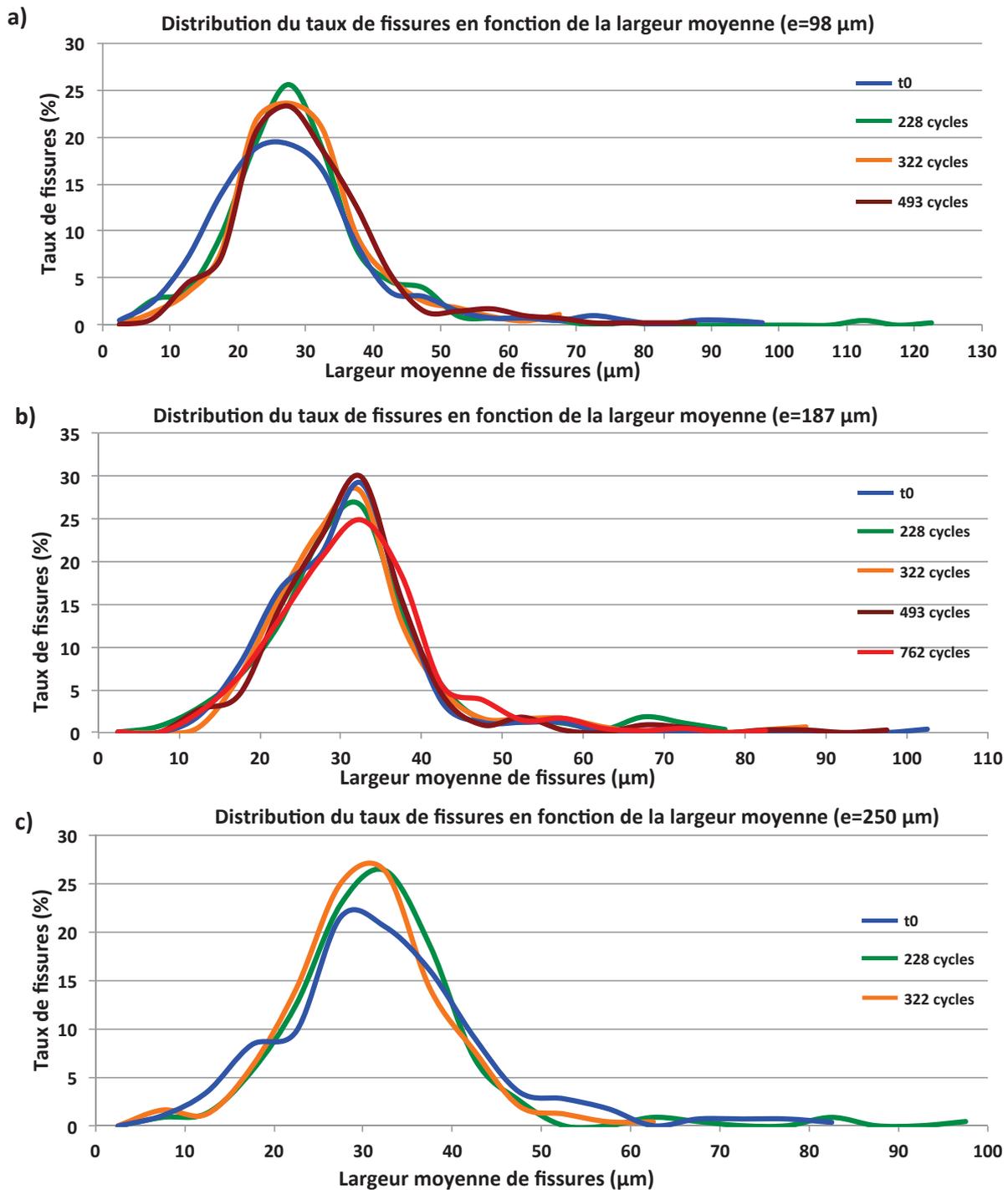


Figure 87 : Evolution du taux de cellules en fonction de la largeur de fissures moyenne pour chaque échantillon en fonction du vieillissement

La Figure 87.a représente l'évolution des largeurs de fissures en fonction du vieillissement en oxydation cyclique pour la barrière PVP-NC-98. A la vue des résultats sur les diamètres moyens équivalents, on aurait pu s'attendre à une évolution de ce paramètre avec le vieillissement

thermique. Or, aucune évolution n'est observée pour ce paramètre même au delà de la valeur « seuil » de 300 cycles, au-delà de laquelle on estime que le sous-réseau de microfissures s'initie. Ceci impliquerait que les microfissures du sous-réseau aient des largeurs moyennes similaires aux fissures initiales. Si nous observons les échantillons PVP-NC-187 et PVP-NC-250, la conclusion peut être la même que dans le cas précédent, aucune évolution de ce paramètre n'est observée. La superposition des distributions est même remarquable, ce qui montre que la largeur n'évolue guère.

En conclusion de cette partie, la barrière thermique ayant la durée de vie la plus élevée parmi les trois systèmes testés est la BT_{PVP-NC-187}, avec plus de 760 cycles sans endommagement significatif du revêtement. La barrière de 250 µm a, quant à elle, résisté moins de 493 cycles au cyclage thermique. Cette faible durée de vie est probablement due à son épaisseur trop importante pour accommoder les contraintes thermomécaniques latérales. Enfin, le revêtement de 98 µm a résisté un peu moins de 760 cycles en oxydation cyclique. Sa plus faible épaisseur peut faciliter l'acheminement de l'oxygène vers la sous-couche et donc un endommagement prématuré. On semble donc s'orienter vers une gamme d'épaisseur optimale (dans la gamme 120 à 200 microns) pour maximiser la durée de vie de la barrière thermique. Rappelons que dans l'étude menée au paragraphe III.4., les barrières thermiques issues de la formulation PVP non colmatée correspondaient à une épaisseur de 140 µm donc dans la gamme d'épaisseur « favorable » et leur durée de vie était supérieure à 1000 cycles ce qui confirme bien cette tendance. La faible profondeur des fissures a dû permettre également aux fissures interfaciales de coalescer sans pour autant écailler le système. Concernant l'évolution des paramètres dimensionnels du réseau de microfissures (liée à l'endommagement), il a été montré que l'épaisseur de barrière thermique a un rôle prépondérant notamment sur les diamètres « équivalents » des cellules et les largeurs de fissures. Plus le revêtement est épais, plus le diamètre moyen et les largeurs de fissures du réseau semblent importants. En revanche, le vieillissement en oxydation n'a pas permis d'observer une évolution de ces paramètres. Or, les barrières thermiques se sont endommagées sans pour autant noter d'évolution des paramètres dimensionnels. Ceci montre bien que l'endommagement s'effectue au niveau de l'interface d'où l'importance de se focaliser sur les problématiques interfaciales (cf chapitre IV) et plus particulièrement au niveau de la couche d'oxyde pour comprendre les mécanismes d'endommagement.

III.6. Conclusions

Ce chapitre présente, dans un premier temps, la démarche qui a été suivie, en termes de formulation, pour identifier un dispersant de substitution au Beycostat C213. Le but était de trouver un nouveau dispersant sans changer le protocole d'élaboration mis en place au sein du laboratoire. Les différents tests ont permis d'isoler un candidat qui est le polyvinylpyrrolidone PVP de masse molaire $M_w = 3500$.

Il a été aussi montré la faisabilité du renforcement du réseau de microfissures par un nouveau procédé innovant pour cette application : l'électrophorèse. Contrairement au colmatage par pulvérisation, l'électrophorèse est un procédé qui permet à la matière d'atteindre, sous champ électrique, le fond des fissures. Le colmatage est homogène vis-à-vis de toutes les fissures qui présentent une porosité ouverte.

La caractérisation par analyse d'images a permis de mettre en évidence une évolution des paramètres dimensionnels du réseau de microfissures lorsque le dispersant est modifié (PVP à la place de C213) lors de l'élaboration de la barrière thermique. Le dispersant PVP permet d'obtenir un réseau de microfissures beaucoup plus fin que dans le cas du dispersant C213. Il a été également montré que le dispersant de substitution a un effet nivelant vis-à-vis de la surface du réseau de microfissures. Néanmoins, le protocole de renforcement par pulvérisation utilisé dans les précédents travaux sur la formulation à base de C213 n'est pas optimisé pour le système PVP. En effet, des phénomènes de surépaisseurs ont été constatés pour le réseau de microfissures plus fin obtenu avec le PVP et colmaté par pulvérisation.

La caractérisation en oxydation cyclique a permis de valider le dispersant de substitution PVP (sans colmatage ultérieur) car les durées de vie atteintes sont comparables à celles obtenues avec le dispersant C213 après colmatage. Une durée de vie de 1162 cycles pour l'échantillon PVP-NC a pu être atteinte sans qu'il y ait d'endommagement révélateur d'une décohésion au niveau de l'interface. Le cahier des charges demandant une durée de vie de 500 cycles, les résultats montrent que ce procédé permet d'obtenir des barrières thermiques pouvant rivaliser avec les barrières conventionnelles. La plus-value très importante de cette nouvelle formulation est qu'il est possible de supprimer cette étape de colmatage ce qui représente une réduction de coût et un gain de temps significatifs pour l'élaboration du système barrière thermique.

Ces procédés d'élaboration par voie sol-gel sont très intéressants car ils permettent en effet une grande flexibilité au niveau des paramètres de formulation. Par exemple, des techniques d'évaluation non destructives des barrières thermiques sont en cours de développement [102]. L'une d'elle est basée sur une fonctionnalisation des barrières thermiques par dopage de terres rares

luminescentes. Ce type de marqueurs peut être inséré dans la formulation des sols chargés ce qui permet d'obtenir une architecture de revêtement avec plusieurs couches de nature différente. A terme, cette technique a pour but de renseigner sur l'état thermique et l'endommagement.

Enfin, l'évolution des paramètres dimensionnels du réseau de microfissures en fonction du vieillissement en oxydation cyclique a été analysée pour déterminer l'impact de ces paramètres sur l'endommagement des barrières thermiques. Plusieurs épaisseurs d'échantillons ont été étudiées.

Tout d'abord, nous avons identifié une gamme d'épaisseur « optimale » [120 ; 200 μm] pour laquelle le compromis effet barrière/accommodation des contraintes semble le plus favorable et la durabilité la plus élevée (toujours supérieure à 500 cycles et même au-delà de 1000 cycles pour les épaisseurs autour de 150 μm).

Par ailleurs, deux évolutions ont pu être observées, l'évolution des paramètres dimensionnels en fonction de l'épaisseur du revêtement et l'évolution de ces paramètres en fonction du vieillissement en oxydation. Deux enseignements ont ainsi pu être tirés de ces essais :

- i) D'une part, plus l'épaisseur de la barrière thermique est importante, plus le diamètre moyen des cellules est grand et plus les largeurs de fissures sont importantes ;
- ii) D'autre part, il n'y a pas d'évolution notable des paramètres dimensionnels en fonction de l'oxydation alors qu'il y a bien endommagement des systèmes barrières thermiques. Cela indique que la dégradation a préférentiellement lieu au sein même du système et plus précisément au niveau de l'interface barrière thermique/substrat (couche de liaison).

Ainsi, l'hypothèse émise sur les mécanismes d'initiation et de propagation dans le cas du PVP confirment que les endommagements s'initient au niveau de l'interface mais ne sont pas forcément aisément détectables instantanément au niveau de la surface. Ceci peut être expliqué par la microstructure de la barrière sol-gel. Le réseau de microfissures n'est pas très profond, la majorité des fissures n'atteignant donc pas le substrat, l'amorçage de fissures interfaciales est donc rendu plus délicat, ce qui va augmenter, à terme, la durée de vie du système avant écaillage total de la barrière. Ce sont ces mécanismes que nous allons essayer de déterminer dans le Chapitre IV en prenant comme référence une barrière thermique EB-PVD et nous allons comparer ses propriétés mécaniques (en particulier l'indentation interfaciale) avec une barrière thermique de type sol-gel.

**Chapitre IV : Ténacités interfaciales apparentes des
barrières thermiques issues des voies sol-gel et EB-PVD**

Chapitre IV : Ténacités interfaciales apparentes des barrières thermiques issues des voies sol-gel et EB-PVD.....	133
IV.1. Vieillessement des barrières thermiques.....	139
IV.1.1. Préparation des barrières thermiques.....	139
IV.1.2. Oxydation des barrières thermiques.....	140
IV.1.3. Conduite expérimentale des indentations.....	141
IV.2. Principe de l'indentation et de l'évaluation de la ténacité interfaciale	142
IV.2.1. Mise en œuvre de l'essai.....	142
IV.2.2. Détermination du module d'élasticité et de la dureté.....	145
IV.3. Ténacités interfaciales apparentes selon les conditions de vieillissement..	149
IV.3.1. Cas des barrières thermiques issues de la voie EB-PVD.....	149
IV.3.2. Cas des barrières thermiques issues de la voie sol-gel	152
IV.4. Discussion sur les mécanismes de fissuration interfaciale.....	163
IV.5. Conclusions.....	175

Comme cela a été plusieurs fois mentionné dans ce manuscrit, l'isolation thermique des superalliages utilisés pour la fabrication des aubes de turbine est aujourd'hui assurée par la mise en place d'un système « barrière thermique ». L'utilisation de ce système est nécessaire dans le but de résister aux conditions sévères dans lesquelles sont utilisées ces pièces et ainsi de retarder le plus possible leur endommagement. Traditionnellement élaborées par voie physique, selon le procédé EB-PVD pour leur conférer une résistance mécanique la plus élevée possible, les barrières thermiques pour aubes de turbine souffrent cependant de certaines limitations, en liaison avec leur dégradation thermomécanique parfois perçue trop précoce par les motoristes, leur conductivité thermique et leur coût de mise en œuvre relativement élevées. Ainsi, il est important d'explorer de nouveaux procédés alternatifs permettant le cas échéant de contourner ces contraintes. La mise en œuvre des barrières thermiques par voie sol-gel s'avère une solution prometteuse car elle permet en particulier de répondre aux exigences d'isolation thermique et de coût [35, 49, 52, 53, 83]. Il s'agit donc d'un procédé attractif dont la conduite et l'optimisation ont été détaillées dans le Chapitre III, en regard de ses performances en termes de durée de vie en oxydation cyclique des barrières produites. Quoi qu'il en soit, maîtriser le procédé dans ses aspects chimiques en optimisant les paramètres de sa mise en œuvre signifie aussi conférer à la barrière thermique une tenue thermomécanique significative, et en tout état de cause comparable à celle des barrières thermiques élaborées par le procédé EB-PVD.

Il est clair que les dégradations des barrières thermiques, quel que soit leur procédé d'élaboration, sont principalement dues à une altération de leur adhérence lorsqu'elles sont soumises à des conditions sévères. Celles-ci résultent d'un effet physico-chimique lié aux phénomènes d'oxydation et d'un effet mécanique relatif aux cyclages thermomécaniques et aux processus de fatigue thermique notamment. Tous ces mécanismes d'endommagement sont étroitement liés à des modifications morphologiques de l'interface entre le substrat et la barrière thermique. Physiquement, la dimension vectorielle de cette interface change avec le vieillissement. Essentiellement bidimensionnelle lorsque la couche d'oxyde d'alumine est très fine (état initial simplement pré-oxydé et vieillissement court et/ou à température modérée), l'interface évolue vers une morphologie progressivement tri-dimensionnelle lorsque l'oxyde s'épaissit (oxydation longue et/ou à haute température). A cela s'ajoutent des déplacements de l'interface hors du plan défini par la fine couche initiale d'oxyde (phénomènes de plissement tels que le « rumpling » et le « ratcheting ») ainsi que la formation de défauts structuraux (cavités, fissures, excroissances d'oxyde). Caractériser l'interface et son évolution d'un point de vue mécanique est donc fondamental mais, cela reste un problème complexe. Plusieurs méthodes ont été mises à contribution. Comme cela a été présenté au Chapitre I, on peut distinguer les méthodes proposant

respectivement une approche *in situ* ou *ex situ*, selon qu'elles privilégient une analyse en cours ou après un vieillissement isotherme ou cyclique de l'échantillon représentatif de la barrière thermique. La méthode que nous avons choisie de développer s'appuie sur la caractérisation de la ténacité apparente (K_{ca}) de l'interface substrat/barrière thermique. L'indentation précise de la zone séparant le substrat (ou plus exactement la couche de liaison) et la barrière thermique, créée à l'aide d'une pointe de type Vickers, est susceptible de générer une fissure dont l'amplitude renseigne :

- i) globalement, sur la ténacité apparente de l'interface et,
- ii) localement, sur le chemin de propagation à l'interface couche de liaison/oxyde thermique, à l'interface oxyde thermique/barrière thermique ou encore au sein même de l'oxyde thermique.

Ce dernier point, particulièrement intéressant à analyser, est à mettre en relation directe avec l'épaisseur de l'oxyde notamment. A ce titre, la Figure 88 présente l'ensemble des résultats de mesures des épaisseurs d'oxyde réalisées sur les barrières thermiques vieilles spécifiquement pour la caractérisation en indentation interfaciale, objet de ce chapitre, et qui seront décrits au paragraphe IV.1 suivant. Au-delà, pour information et référence, l'ensemble des valeurs obtenues au laboratoire ces dernières années est répertorié. Cela intègre les résultats concernant les barrières thermiques obtenues par voie EB-PVD et par voie sol-gel, oxydées en conditions isotherme et cyclique à la température de référence de 1100°C et également à 1050°C et 1150°C dans quelques cas, selon des temps équivalents de maintien à haute température allant de 0 heure (état initial pré-oxydé) à 1500 heures environ (durée de vie maximale atteinte par les deux types de barrières thermiques). Cette courbe maîtresse permet en particulier de vérifier que le comportement en oxydation des barrières thermiques suit globalement une tendance parabolique, au moins sur la gamme des durées d'oxydation explorées. Elle met également en évidence une certaine dispersion des résultats de mesure, en liaison directe avec i) la précision des méthodes de mesure choisies selon les cas et les exigences spécifiques, ii) le procédé (EB-PVD ou sol-gel) et/ou iii) les spécificités de mise en œuvre du procédé sol-gel (type de dispersant et type de renforcement, voir chapitre III).

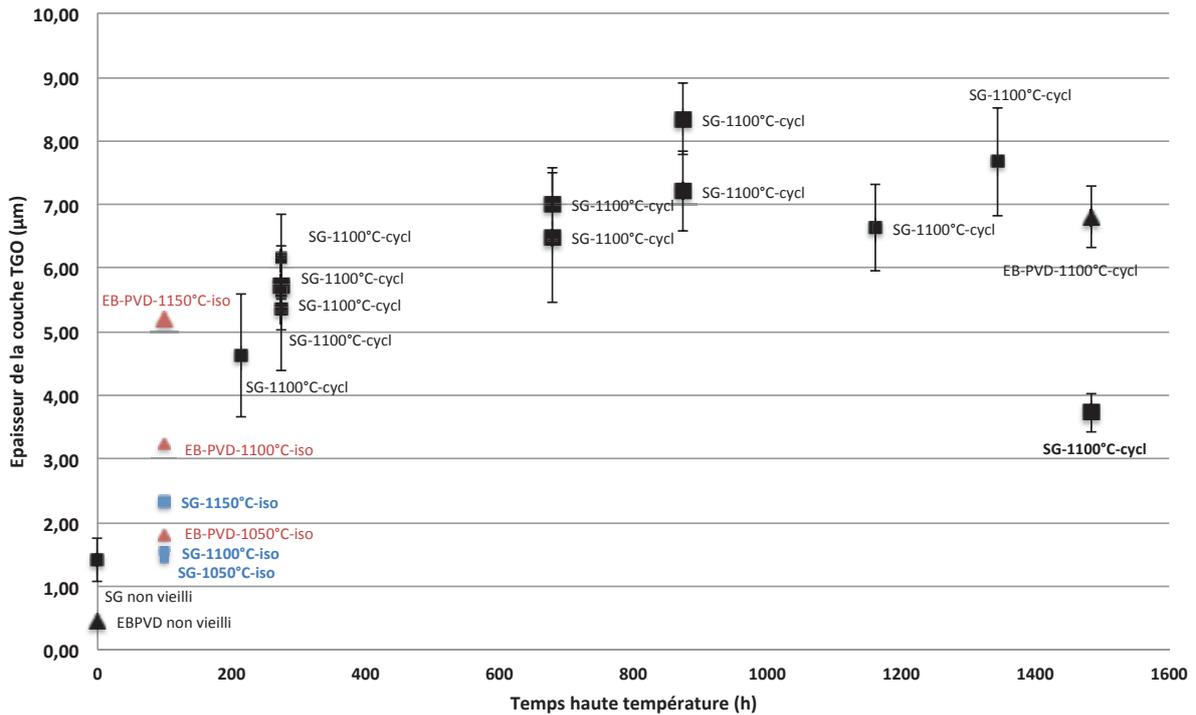


Figure 88 : Epaisseur de la couche d'oxyde d'alumine TGO en fonction du temps équivalent de maintien à 1100°C, (1050°C et 1150°C lorsque cela est mentionné) pour différents types de barrières thermiques EB-PVD et sol-gel.

IV.1. Vieillessement des barrières thermiques

IV.1.1. Préparation des barrières thermiques

Les échantillons de barrière thermique destinés aux essais d'indentation interfaciale sont des pions chanfreinés de 25 mm de diamètre et d'épaisseur 2 mm. Il s'agit de superalliage base nickel monocristallin AM1, sur lequel est déposée la couche de liaison (β -NiPtAl), la couche d'alumine α formée lors du traitement de pré-oxydation et la barrière thermique, EB-PVD ou sol gel. Les pions sont découpés en quatre parties suivant le schéma de la Figure 89.a en utilisant une micro-tronçonneuse permettant une coupe nette des échantillons. Ainsi, nous obtenons deux pièces utilisables (Figure 89.b) pour l'indentation interfaciale. Les chutes restantes sont utilisées pour d'autres tests, notamment de caractérisation par microscopie et d'oxydation cyclique. Notons que la découpe des barrières thermiques EB-PVD, mécaniquement moins friables par nature en liaison avec leur structure colonnaire, se fait après dépôt de la barrière alors que les barrières sol-gel sont, quant à elles, mises en forme sur des substrats en superalliages préalablement découpés.



Figure 89 : Echantillons EB-PVD utilisés pour les tests d'indentation interfaciale [83]

Le procédé de découpe, utilisé avec une faible vitesse d'avance du disque ($1,2 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$), permet d'obtenir une surface propre et surtout un endommagement à l'interface substrat/barrière thermique quasi nul. Il est à noter que l'épaisseur des revêtements étudiés se situe dans une gamme comprise entre 160 et 190 μm . Les échantillons sont dans un premier temps nettoyés (bain d'acétone, rinçage à l'éthanol et séchage). Puis, un polissage mécanique grossier est effectué avec du papier SiC grade 600 sur les parties découpées. Une observation au microscope numérique est nécessaire afin de détecter d'éventuels endommagements sur l'interface substrat/barrière thermique pouvant provenir des étapes de découpage ou de polissage. A partir de cette étape, les échantillons sont utilisables pour les tests d'indentation interfaciale, il suffit alors de définir les paramètres de vieillissement.

IV.1.2.Oxydation des barrières thermiques

Dans l'objectif de compléter une étude antérieure [75] visant à caractériser l'évolution de la ténacité interfaciale (K_{ca}) de barrières thermiques EB-PVD oxydées en conditions isothermes en fonction du temps d'exposition, nous avons choisi :

- i) d'évaluer pour une durée de maintien donnée, l'évolution de K_{ca} en fonction de la température d'oxydation,
- ii) d'évaluer – pour les barrières EB-PVD – l'impact du cyclage thermique sur les propriétés de ténacité,
- iii) de comparer le comportement des barrières thermiques sol-gel à celui des barrières thermiques EB-PVD vis-à-vis de la propagation de fissure.

La connaissance de la température de vieillissement est primordiale car la variation de quelques degrés peut modifier grandement les processus d'endommagement des échantillons. Ainsi, un étalonnage des fours est effectué avant chaque traitement thermique. Le temps de maintien est fixé à 100 heures, et les températures de vieillissement varient. Les températures choisies sont d'une part, bien entendu, la température utilisée pour les essais d'oxydation cyclique c'est-à-dire 1100°C , et d'autre part des températures significativement inférieure, i.e. 1050°C et supérieure, i.e. 1150°C .

Pour chaque vieillissement, deux échantillons sont oxydés pour permettre le plus grand nombre possible d'indentation. Un vieillissement en oxydation cyclique a été effectué à titre comparatif à une température de 1100°C selon 100 cycles d'une heure (100 heures). Dans ce dernier cas, le temps de maintien considéré, 100 heures, n'intègre pas les phases de chauffage et de refroidissement mais est simplement calculé à partir du cumul des paliers à 1100°C.

Le Tableau 17 ci-dessous résume l'ensemble des vieillissements effectués pour les barrières thermiques EB-PVD et sol-gel type **PVP-NC**.

Echantillons	Non vieilli	Isotherme	Isotherme	Isotherme	100 cycles
		1050°C/100 h	1100°C/100 h	1150°C/100 h	1100°C/1h
EB-PVD	✓	✓	✓	✓	✓
Sol-gel	✓	✓	✓	✓	✗

Tableau 17 : Résumé des conditions de vieillissement des barrières thermiques EB-PVD et sol-gel destinées aux tests d'indentation interfaciale

Lorsque le vieillissement a été appliqué, les échantillons sont polis mécaniquement afin d'obtenir une surface « miroir » permettant ainsi l'observation au microscope électronique à balayage (MEB). Des papiers SiC de grade 600 à 1200 et des feutres de grade 6 µm, 3 µm et 1 µm sont utilisés. L'observation au MEB est particulièrement importante car elle donne accès aux deux grandeurs nécessaires au calcul de la ténacité apparente de l'interface, à savoir la taille des empreintes d'indentation et la taille des fissures provoquées par l'indentation.

IV.1.3. Conduite expérimentale des indentations

Les barrières thermiques vieillies en température sont indentées à l'aide d'un micro-duromètre Vickers délivrant des charges de 10 g à 1 kg. Pour l'échantillon EB-PVD non vieilli, l'utilisation du macro-duromètre est nécessaire car la charge de 1 kg n'est pas suffisante pour générer une fissure. Il a été nécessaire de fabriquer un support porte-échantillons pour réaliser les essais dans les meilleures conditions possibles. Ce montage est illustré sur la Figure 90. Ce support permet un positionnement précis et une bonne stabilité des échantillons lors de l'essai.

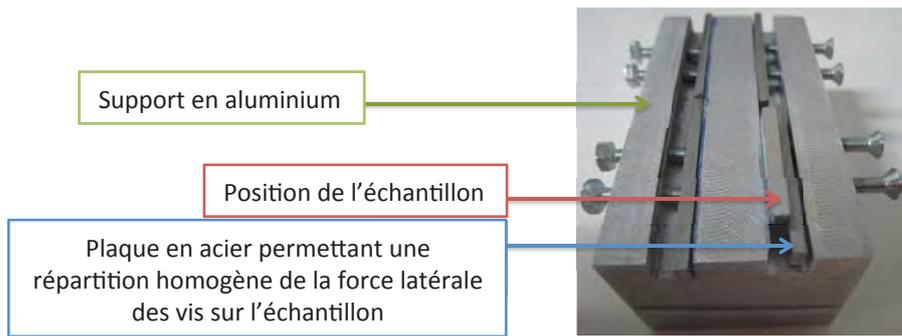


Figure 90 : Porte échantillons utilisé pour les tests d'indentation interfaciale

Pour chaque niveau de charge exercée, plusieurs indentations sont effectuées afin d'obtenir de nombreux résultats et ainsi permettre de dégager une valeur reproductible et représentative. Pour chaque test, un premier relevé de taille d'empreinte est noté et une observation en microscopie numérique est réalisée.

IV.2.Principe de l'indentation et de l'évaluation de la ténacité interfaciale

IV.2.1.Mise en œuvre de l'essai

Comme cela a été décrit au Chapitre I, les essais d'indentation peuvent se faire sur la surface supérieure du revêtement [103], ou sur la section transversale, à l'intérieur du substrat [104] ou à l'interface revêtement/substrat [105]. La technique utilise un indenteur pyramidal Vickers et peut être appliquée pour des revêtements plutôt épais (typiquement d'épaisseur supérieure à 100 μm). Cette caractérisation est spécifiquement utilisée pour obtenir des informations sur l'adhérence de systèmes complexes tels que les barrières thermiques [71, 75, 76, 106]. Le principe de la méthode de l'indentation interfaciale est d'aligner avec précision une diagonale de la pyramide Vickers (2b) avec l'interface entre le substrat et le revêtement pendant le chargement du système dans le but de générer, lorsque la charge est assez grande, un délaminage local de la barrière thermique (2a) (voir Figure 91). Dans ce cas, une fissure induite, de forme globalement semi-circulaire, se propage instantanément.

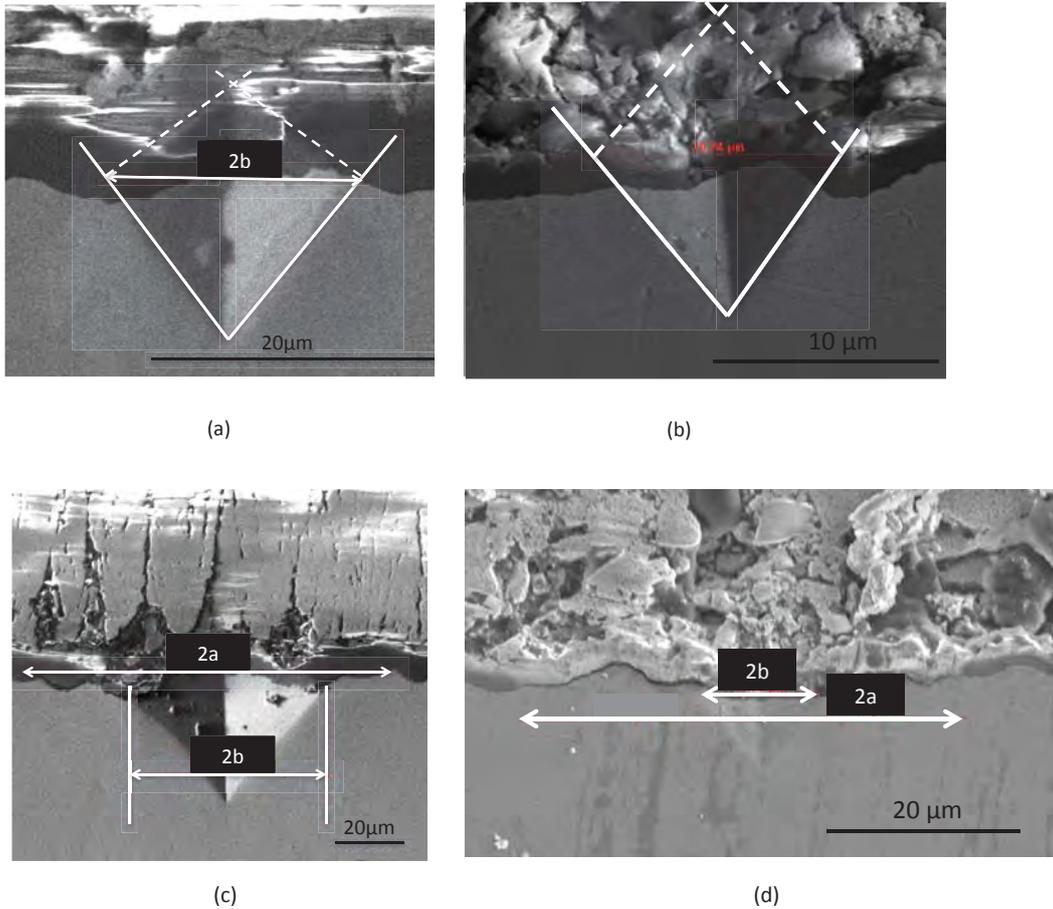


Figure 91 : Micrographies MEB d'un essai d'indentation sur un échantillon EB-PVD oxydé 100 h à 1100°C (a) (c); et d'un échantillon sol-gel oxydé 100 h à 1050°C (b) (d).

Pour un état de vieillissement donné, chaque force d'indentation notée P supérieure à une charge critique P_c génère une fissure avec un rayon a et une empreinte de demi-longueur b . P_c et corrélativement la longueur de fissure critique a_c ne peuvent être déterminées analytiquement mais seulement graphiquement. Dans un premier temps, il est nécessaire de tracer une courbe maîtresse reliant les charges exercées (P) aux longueurs de la diagonale de l'empreinte Vickers parallèle à l'interface substrat/barrière thermique (b). La construction de cette courbe d'indentation résulte de l'intégration de l'ensemble des points de mesure, c'est-à-dire ceux relatifs à toutes les charges exercées et à toutes les conditions de vieillissement. Dans une représentation bi-logarithmique ($\ln b$ vs $\ln P$), cette courbe doit être linéaire, de pente 0,5, car elle est issue d'une simple mesure de dureté pour laquelle la force (en N) et la taille d'empreinte (en μm) sont en relation quadratique. Les tailles de fissures éventuellement générées par l'application de la charge sont également mesurées (a) et portées en relation avec la charge appliquée dans un même diagramme bi-logarithmique, selon la courbe de fissuration $\ln a$ vs $\ln P$ (Figure 92). L'intersection entre la courbe maîtresse d'indentation et la courbe de fissuration correspondant à une condition de vieillissement, définit la charge critique P_c .

nécessaire à produire une fissure de taille critique a_c , au moins égale à la diagonale de l’empreinte de dureté.

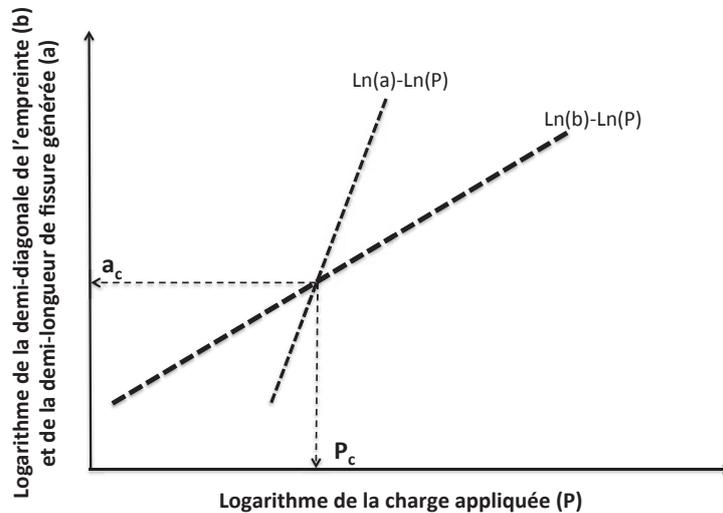


Figure 92 : Représentation schématique du principe de détermination de la charge critique P_c et de la taille de la fissure générée [107]

La valeur de la ténacité peut ainsi être calculée par la formule suivante [76] :

$$(1) \quad Kca = 0,015 \frac{P_c}{a_c^{3/2}} \left(\frac{E}{H}\right)_i^{1/2}$$

Le paramètre $(E/H)_i^{1/2}$ de l'équation peut être calculé par l'équation (2) :

$$(2) \quad \left(\frac{E}{H}\right)_i^{1/2} = \frac{\left(\frac{E}{H}\right)_{BC}^{1/2}}{1 + \left(\frac{H_{BC}}{H_{TC}}\right)^{1/2}} + \frac{\left(\frac{E}{H}\right)_{TC}^{1/2}}{1 + \left(\frac{H_{TC}}{H_{BC}}\right)^{1/2}}$$

Où :

P_c la charge critique (N)

a_c la longueur critique de la fissure (μm)

E le module d'Young (GPa)

H la dureté (GPa)

i un paramètre relatif à l'interface, BC un paramètre relatif à la sous-couche (bond coat), TC un paramètre relatif à la barrière thermique (top coat).

Dans les systèmes barrières thermiques, l'épaisseur de la couche d'oxyde TGO est généralement faible, allant de 0,5 μm environ (après la pré-oxydation) à 7 μm environ (après maintien prolongé à haute température). Cette valeur est plus faible que la taille de l'empreinte Vickers résultant de la plage de charge utilisée afin de délaminer le revêtement (Figure 91). En

conséquence, l'influence de la TGO en termes mécanistiques est délibérément négligée [107]. Au premier ordre, l'épaisseur de l'oxyde ne semble pas devoir influencer la valeur de la charge critique nécessaire pour provoquer la décohésion interfaciale. Cependant, il sera montré plus tard que, au moins pour les barrières thermiques EB-PVD, l'évolution de l'épaisseur d'oxyde a une influence à la fois sur la localisation de la zone d'initiation de la fissure et sur son chemin de propagation.

IV.2.2. Détermination du module d'élasticité et de la dureté.

Le module d'élasticité E et la dureté H dépendent de la composition et de la microstructure générée par le procédé. Pour les multi-matériaux tels que les barrières thermiques, les propriétés évoluent d'une couche constituant le système à une autre. Si la nature du substrat monocristallin n'est globalement pas affectée par l'ensemble du procédé de dépôt, la morphologie et la microstructure de la couche céramique et dans une moindre mesure celles de la couche de liaison sont fortement liées au processus d'élaboration de la barrière thermique, ce qui naturellement affecte les propriétés mécaniques. La réponse mécanique du système barrière thermique à la charge interfaciale devrait faire intervenir les propriétés élastiques et plastiques de tous les matériaux impliqués y compris celles de la couche d'oxyde TGO. Cependant, une mesure de E et H de la couche TGO est malheureusement impossible par micro ou nano-indentation. Le modèle décrit [76] nécessite la connaissance de ces paramètres caractéristiques pour le substrat et la sous-couche de liaison. En conséquence, la couche TGO est considérée dans son ensemble comme jouant le rôle d'une interface, de nature tri-dimensionnelle, s'épaississant au fur et à mesure que la durée et/ou la température d'oxydation augmentent, et provoquant, lorsque le système est trop chargé mécaniquement, un début de décohésion le long de l'interface (bi-dimensionnelle) qu'elle partage soit avec la barrière thermique, soit avec la couche de liaison. Le module d'élasticité et la dureté du revêtement (E_{TC} et H_{TC}) et de la couche de liaison (E_{BC} et H_{BC}) sont mesurés par nano-indentation dans le cas des barrières EB-PVD. L'indenteur utilisé est de type Berkovich. Un exemple de résultat d'essai est donné sur la Figure 93. Notons que pour les barrières sol-gel, les valeurs des caractéristiques de la couche de liaison sont également évaluées par nano-indentation mais le module et la dureté de la couche céramique sont quant elles déterminées grâce à une approche couplée de nano-indentation, micro-indentation et vibratoire qui sera décrite dans la suite.

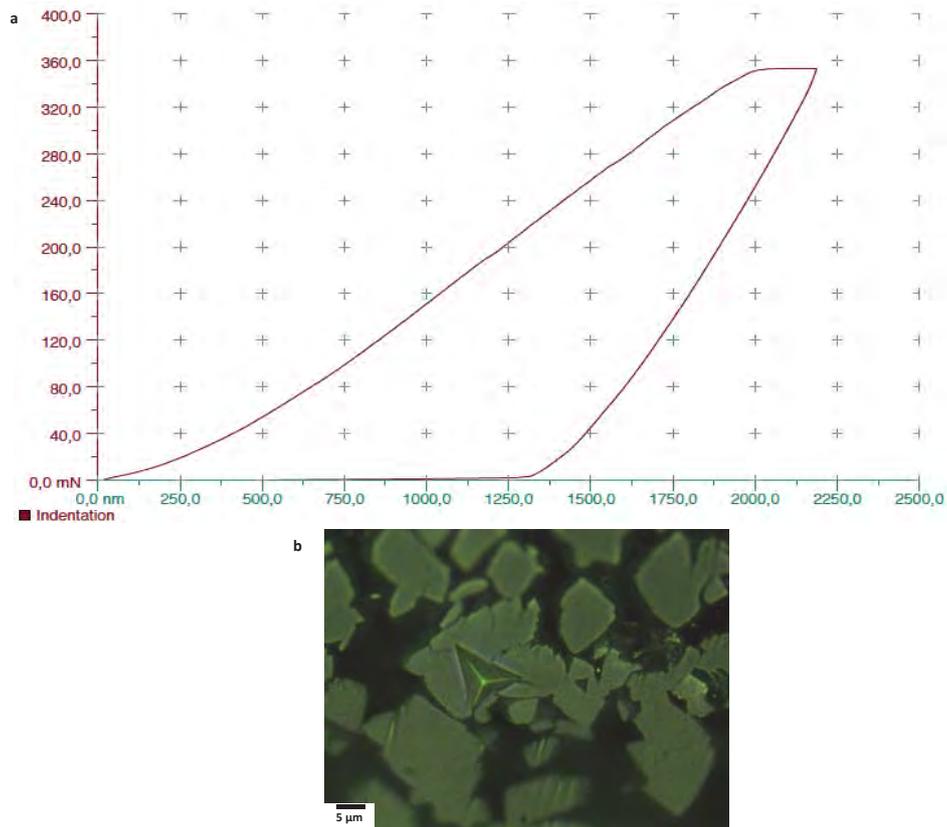


Figure 93 : Exemple de test de nano-indentation sur un échantillon EB-PVD, a) Courbe caractéristique (charge-décharge en fonction de la pénétration) ; b) Photographie de l'empreinte associée à cet essai

Le paramètre qui est fixé pour l'essai est la profondeur de pénétration de l'indenteur dans le matériau qui est de 2 μm . Ainsi, tant que cette valeur de 2 μm n'est pas atteinte, la force de pénétration augmente. Le module d'élasticité est calculé à partir de la pente correspondant au retour élastique lorsque la charge maximale nécessaire pour atteindre la profondeur de pénétration visée est relaxée (Figure 93.a). La visualisation de l'empreinte permet de valider ou non l'essai en fonction de la géométrie de celle-ci. Les détails de la méthode sont donnés dans une publication antérieure [108]. On constate que sous charge, à environ 350 nN et lorsque la pénétration de la pointe du nano-indentateur a atteint 2 μm , le matériau subit une certaine relaxation. La pénétration de l'indenteur progresse de 0,18 μm supplémentaire. Cet effet visqueux est vraisemblablement à mettre en relation avec la légère mobilité des colonnes de la barrière, provoquée par le réarrangement sous l'effet du chargement mécanique.

Dans le cas de la barrière thermique EB-PVD et pour des raisons statistiques, la dureté et le module d'Young ont été moyennés sur 10 mesures différentes réalisées sur le revêtement et sur la couche de liaison. Les termes BC (Bond Coat ou couche de liaison) et TC (Top Coat ou barrière thermique) sont utilisés pour simplifier la notation.

Dans le cas des barrières thermiques sol-gel, la nature même de la microstructure, poreuse et donc peu dense, rend la mesure de la dureté mais également du module d'élasticité très délicate. En

effet, contrairement aux barrières thermiques EB-PVD, présentant une microstructure colonnaire, relativement rigide et globalement orientée perpendiculairement au substrat, les barrières thermiques sol-gel micro-fissurées et caractérisées par une porosité équi-répartie donnent des réponses très diverses au chargement mécanique. En effet, selon que la nano-indentation est réalisée dans une zone de barrière dense, dans une zone fissurée ou partiellement fissurée, dans un pore ou à côté d'un pore ou encore sur un ligament de matière surplombant un pore, la taille de l'empreinte créée par l'indenteur Berkovich et la courbe de relaxation élastique de la contrainte présentent des caractéristiques très différentes. La charge requise pour atteindre la profondeur de pénétration de 2 μm étant généralement insuffisante pour générer une empreinte mesurable et pour obtenir un retour élastique propre et exploitable, l'indentation a dû être réalisée plus profondément (5 μm) (Figure 94). On constate également qu'en relation avec la structure poreuse et peu dense de la barrière sol-gel, l'effet de relaxation sous charge est beaucoup plus prononcé puisque l'incrément sous charge constante est trois plus important que dans le cas de la barrière EB-PVD (0,5 μm) alors que la force appliquée est elle-même trois fois plus faible (120 nN).

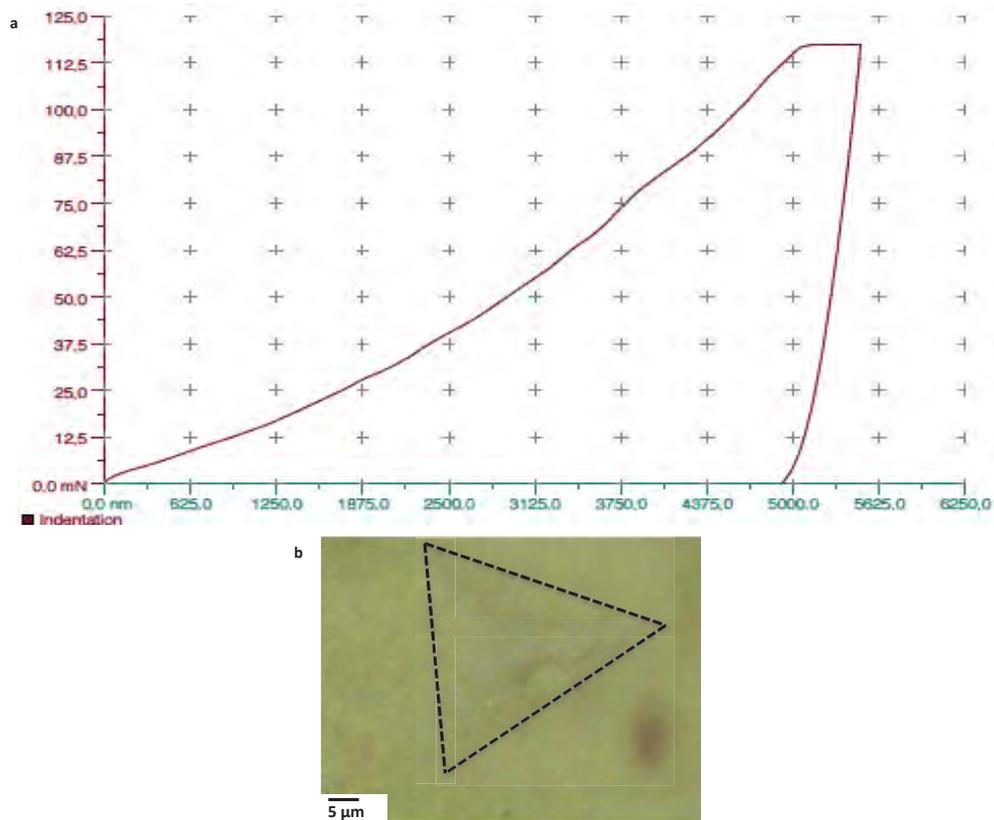


Figure 94 : Exemple de test de nano-indentation sur un échantillon EB-PVD, a) Courbe caractéristique (charge-décharge fonction de la pénétration) ; b) Photographie de l'empreinte associée à cet essai

Compte tenu des éléments présentés ci-dessus pour le cas de la barrière thermique sol-gel, c'est donc plutôt l'étendue que la moyenne des dix valeurs de mesure qui est présentée.

L'ensemble des résultats est détaillé dans le Tableau 18 ci-dessous.

Paramètre caractéristique	Valeur (GPa)
E_{BC}	133
H_{BC}	5,2
$E_{TC (EB-PVD)}$	70
$H_{TC (EB-PVD)}$	4,14
$E_{TC (SG)}$	7,1-18,9
$H_{TC (SG)}$	0,1-0,4

Tableau 18 : Paramètres caractéristiques du système sollicité lors de l'indentation interfaciale

Notons que l'exploitation des courbes caractéristiques de charge-décharge en fonction de la pénétration et les mesures de taille d'empreinte telles que celles présentées à la Figure 94, conduit à des valeurs nettement inférieures pour le revêtement sol-gel que pour le revêtement EB-PVD. A chaque valeur de module d'élasticité, correspond une valeur de dureté spécifique. La Figure 95 propose une loi linéaire de variation entre le module et la dureté, corrélés de manière satisfaisante. Puisque les valeurs de $E_{TC (SG)}$ et de $H_{TC (SG)}$ sont difficiles à estimer de manière déterministe, cette corrélation permettra de proposer une étude paramétrique visant à apporter, pour les barrières sol-gel, des valeurs de ténacité interfaciale apparente pouvant être comparées à celles, obtenues plus directement et plus facilement, pour les barrières EB-PVD.

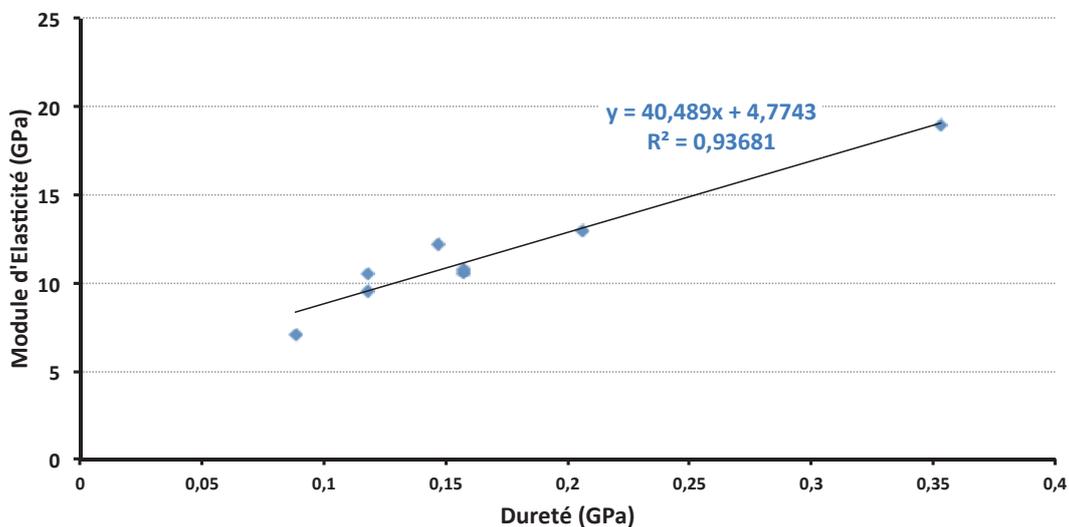


Figure 95 : Evolution du module d'élasticité en fonction de la dureté dans le cas d'essais en nano-indentation dans les cas de barrière thermique sol-gel

La mesure de dureté par nano-indentation est par nature locale. Ceci induit, comme nous l'avons vu précédemment et puisque la microstructure présente à cette échelle des hétérogénéités, des dispersions fortes dans les mesures. Analytiquement, la loi empirique exprimée ci-dessus traduit

les variations possibles de module et de dureté au niveau local en liaison avec ces hétérogénéités et représente physiquement la microstructure qui prévaut à cette échelle.

Pour s'affranchir de ce problème, une approche plus globale mettant à contribution la micro-indentation (charges 100-500 g) doit être bénéfique. La valeur de dureté moyenne, déterminée par micro-indentation, est de 0,73 GPa, significativement supérieure aux valeurs estimées par nano-indentation mais toujours très inférieure, d'environ un ordre de grandeur, à celle obtenue de façon déterministe pour la barrière EB-PVD. Il sera également possible dans ce cas de proposer, à partir de la valeur de micro-dureté, une étude paramétrique de l'évolution de la ténacité interfaciale des barrières sol-gel.

IV.3.Ténacités interfaciales apparentes selon les conditions de vieillissement

IV.3.1.Cas des barrières thermiques issues de la voie EB-PVD

La Figure 96 rassemble les données recueillies à partir des essais sur des barrières thermiques EB-PVD à l'état initial avant vieillissement et oxydées en conditions isothermes selon les éléments donnés au Tableau 17. La relation linéaire entre $\ln(P)$ et $\ln(b)$, sous-tendant la courbe maîtresse de la dureté apparente, avec une pente proche de 0,5, est en bon accord avec la formule standard définissant la dureté Vickers (HV) comme le rapport entre la charge appliquée P et le carré de la longueur de la diagonale de l'empreinte b^2 . Pour une température d'oxydation donnée, la longueur a des fissures produites par les indentations à différentes charges en fonction de la charge appliquée P suit également une évolution linéaire en représentation bi-logarithmique. La confrontation des deux droites permet de déterminer la charge critique P_c et la longueur de fissure critique associée a_c , en identifiant simplement leur intersection. Le Tableau 19 résume l'ensemble des résultats obtenus concernant les charges et tailles de fissure critiques pour les barrières thermiques oxydées en condition isotherme. Il intègre également les valeurs de ténacité interfaciale (qui seront discutées par la suite) et les éléments concernant la barrière thermique oxydée en condition cyclique.

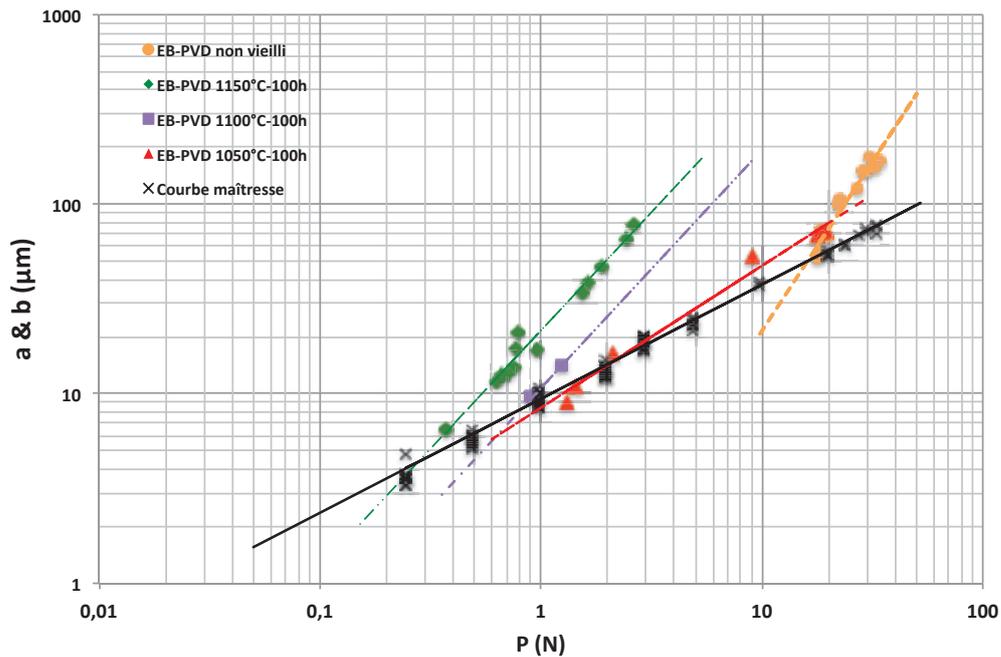


Figure 96 : Courbe maîtresse d’indentation et courbes de fissuration des barrières thermiques EB-PVD pour la détermination de la charge critique P_c et de la longueur de fissure critique a_c correspondant à chaque condition de vieillissement [107]

Notons que plus la température de vieillissement est élevée, plus la charge critique est faible, ce qui indique que la dégradation interfaciale est un processus thermiquement activé. A titre comparatif, une barrière thermique non vieillie, n’ayant subi par pré-oxydation, qu’un maintien court et contrôlé à haute température lui conférant la protection - sous la forme d’une barrière de diffusion - d’une fine couche d’alumine, peut supporter des charges plus élevées sans subir de décohésion interfaciale. Quantitativement, la force critique s’élève respectivement à 0,3 N, 0,8, 2 N et 16 N pour les barrières thermiques oxydées 100 h à 1150°C, 1100°C, 1050°C et non vieillie.

Conditions de vieillissement	P_c (N)	P_c (g)	a_c (μm)	K_{ca} ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)	K_{ca} ($\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$)
Non vieilli	16	1631,5	50,0	3,11	72,3
1050°C/100 h	2	203,9	14,7	2,6	48,9
1100°C/100 h	0,8	85,6	8,4	2,3	40,8
1150°C/100 h	0,3	30,6	4,4	2,1	33,8
1100°C/100 cycles	0,7	74,3	7,8	2,6	49,3

Tableau 19 : Charges critiques, tailles critiques de fissure et ténacités interfaciales apparentes des barrières thermiques EB-PVD issues des essais d’indentation interfaciale

En utilisant l'équation (1) définissant la ténacité K_{ca} et d'après les valeurs de module et de dureté mesurées pour la barrière thermique et la sous couche de liaison, la ténacité apparente est calculée et son évolution en fonction des conditions de vieillissement est détaillée sur la Figure 97. Bien entendu, en parfaite corrélation avec la diminution thermiquement activée de la charge critique P_c , la ténacité diminue également lorsque la température augmente. D'autre part, il a été montré par ailleurs [75] que pour une température d'oxydation donnée, la dégradation interfaciale était également une fonction du temps de maintien en température, ce qui en fait, à l'instar des mécanismes de diffusion partiellement responsables des dégradations interfaciales, un processus activé également au plan temporel. Cela montre clairement que la tendance de la barrière thermique à se détacher au niveau du substrat est la conséquence de plusieurs phénomènes simultanés, notamment la diffusion de l'aluminium depuis la couche de liaison vers la couche d'oxyde qui a pour conséquence la formation de cavités à l'interface, la présence de plissement local ou généralisé (phénomène de rumpling) et/ou la formation d'excroissances d'oxyde. Afin de comparer nos résultats avec les valeurs présentées dans la littérature, la ténacité calculée, exprimée en $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, est convertie en taux de restitution d'énergie G exprimée en $\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$. La valeur obtenue pour la barrière thermique non vieillie est d'environ $72,7 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$, du même ordre de grandeur que celle proposée par Eberl et al. [67] ($57,3 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$) issue d'un essai de flexion, et dans une moindre mesure que celle calculée par Sniezewski ($45 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$) à partir d'un essai d'indentation interfaciale [75]. De manière générale, les valeurs déduites à partir de nos expériences sont cohérentes avec les résultats de la littérature, obtenus selon diverses approches expérimentales comme par exemple l'indentation interfaciale et l'essai de flexion.

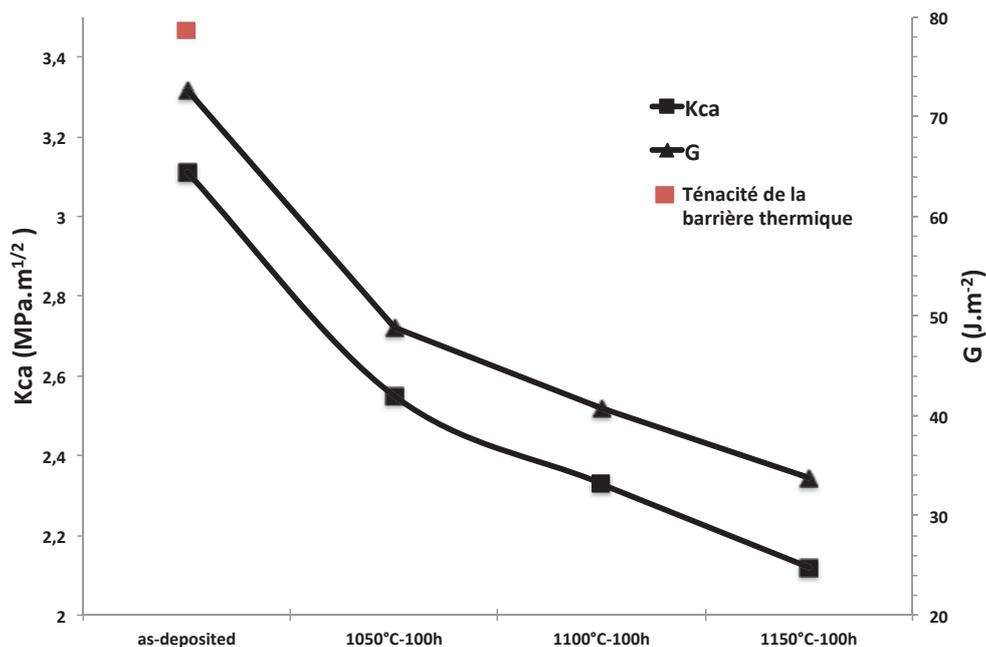


Figure 97 : Variation de la ténacité interfaciale en fonction du vieillissement en température [107]

Notons que les valeurs évaluées sont inférieures aux valeurs de ténacité proposées pour la zircone massive dans la littérature, par exemple $3,47 \text{ MPa.m}^{1/2}$ (91 J.m^{-2}) [109]. Cela a pour conséquence que l'énergie à fournir pour endommager le système, étant plus faible dans les cas de décohésions de type adhésif à l'interface que dans le cas de la rupture de type cohésif à l'intérieur même de la zircone, le mécanisme de dégradation privilégié est la délamination interfaciale.

IV.3.2.Cas des barrières thermiques issues de la voie sol-gel

Comme cela a brièvement été évoqué précédemment, les barrières thermiques issues de la voie sol-gel présentent des microstructures spécifiques. Elles sont particulières en ce sens qu'elles offrent une alternative prometteuse aux barrières classiquement utilisées aujourd'hui pour revêtir les parties mobiles des aubages des turboréacteurs. Elles présentent également un compromis intéressant entre une tenue thermomécanique et des propriétés d'isolation thermique optimisées. La microstructure générée est présentée sur la Figure 98.

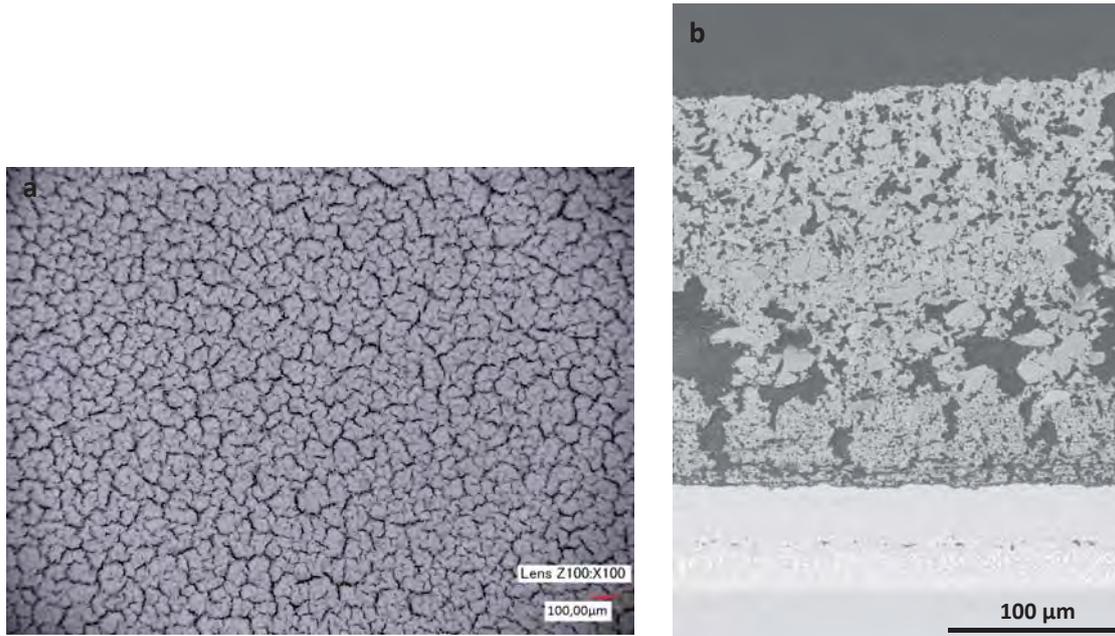


Figure 98 : Micrographies d'une barrière thermique sol-gel. a) Observation surfacique montrant le réseau de microfissures interconnectées issu du traitement thermique de frittage ; b) Observation en coupe montrant la porosité volumique homogène et équi-répartie

Les barrières thermiques sol-gel ont été soumises au même type d'indentation que les barrières thermiques EB-PVD. La conduite de l'essai d'indentation s'est avérée cependant plus difficile à mener, probablement en relation avec la microstructure de la barrière. En effet, contrairement aux colonnes de zircone, typiques de la microstructure EB-PVD et susceptibles d'accommoder les contraintes issues du processus d'indentation, la microstructure sol-gel, homogène et poreuse, s'est montrée plus sensible à la composante hors plan de la contrainte lors de l'application de la charge. Ceci s'est, dans certains cas, traduit par un effondrement de la barrière thermique, concomitant ou parfois même précédant la propagation recherchée d'une fissure interfaciale. Dans d'autres cas, suffisamment nombreux et représentatifs, des décohésions entre la couche de liaison du substrat et la barrière thermique - exploitables d'un point de vue métrologique - ont pu être générées.

La Figure 99 rassemble les données recueillies à partir des essais probants d'indentation interfaciale réalisés sur les barrières thermiques issues de la voie sol-gel, à l'état initial avant vieillissement et oxydées en conditions isothermes selon les éléments donnés au Tableau 17. De manière similaire à l'analyse proposée pour les barrières thermiques EB-PVD, il convient de vérifier dans ce cas que les tailles d'empreinte ainsi que les tailles de fissures varient linéairement, en représentation bi-logarithmique, avec le niveau de charge d'indentation appliquée. Ceci est bien vérifié, ce qui nous permet de définir clairement la courbe maîtresse d'indentation ainsi que les courbes de fissuration, nécessaires à la détermination des paramètres pertinents du calcul des ténacités.

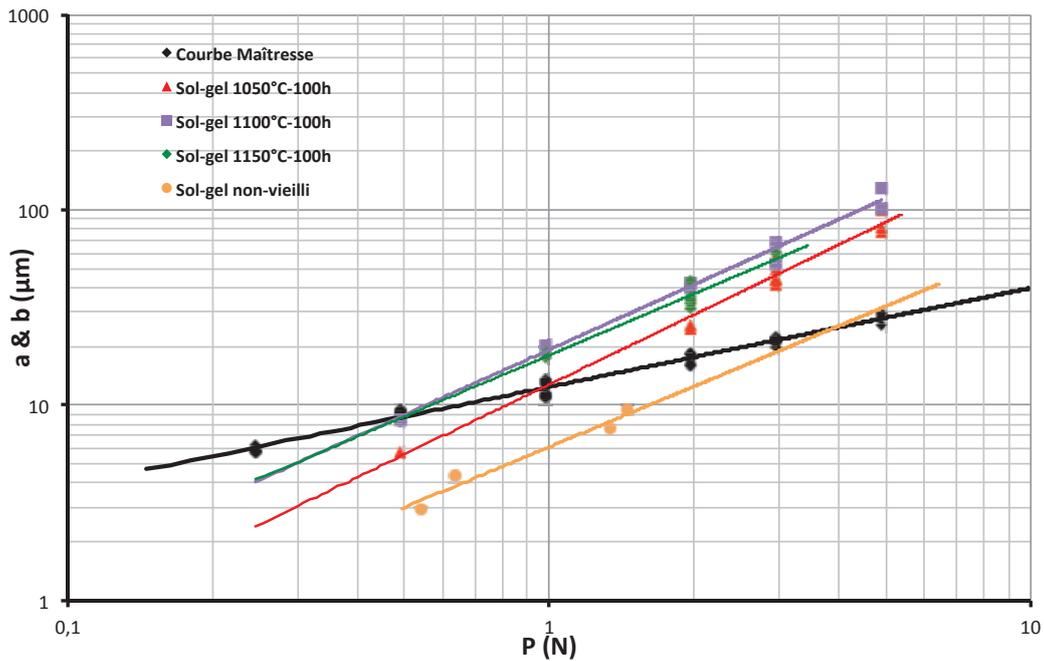


Figure 99 : Courbe maîtresse d'indentation et courbes de fissuration des barrières thermiques sol-gel pour la détermination de la charge critique P_c et de la longueur de fissure critique a_c correspondant à chaque condition de vieillissement

En déployant une approche identique à celle décrite précédemment pour déterminer forces et tailles de fissure critiques des barrières thermiques EB-PVD, ces mêmes paramètres sont donc identifiés pour les barrières thermiques issues de la voie sol-gel. Ils sont résumés dans le Tableau 20 ci-dessous.

Conditions de vieillissement	P_c (N)	P_c (g)	a_c (μm)
Non vieilli	4,7	479	29,2
1050°C/100 h	0,96	98	12,2
1100°C/100 h	0,48	49	8,6
1150°C/100 h	0,49	49	8,6

Tableau 20 : Charges critiques et tailles critiques de fissures des barrières thermiques sol-gel issues des essais d'indentation interfaciale

Pour l'ensemble des états oxydés, les charges critiques ainsi que les tailles critiques de fissures sont du même ordre de grandeur pour les barrières thermiques sol-gel que pour les barrières thermiques EB-PVD. Par contre, pour l'état initial non oxydé, la charge et la taille de fissures critiques sont très inférieures, ce qui suggère que la résistance de l'interface à l'amorçage puis la propagation de fissure ne dépend fortement du procédé que lorsque les processus d'endommagement, en particulier la croissance de l'oxyde TGO, ne sont pas encore opérationnels. Avant vieillissement, il semble qu'il y ait un écart notable entre les valeurs caractéristiques des deux procédés de dépôt. De

surcroît, l'examen attentif des deux courbes de fissuration relatives aux deux états initiaux suggère que le comportement des deux types de barrière est fondamentalement différent (Figure 100).

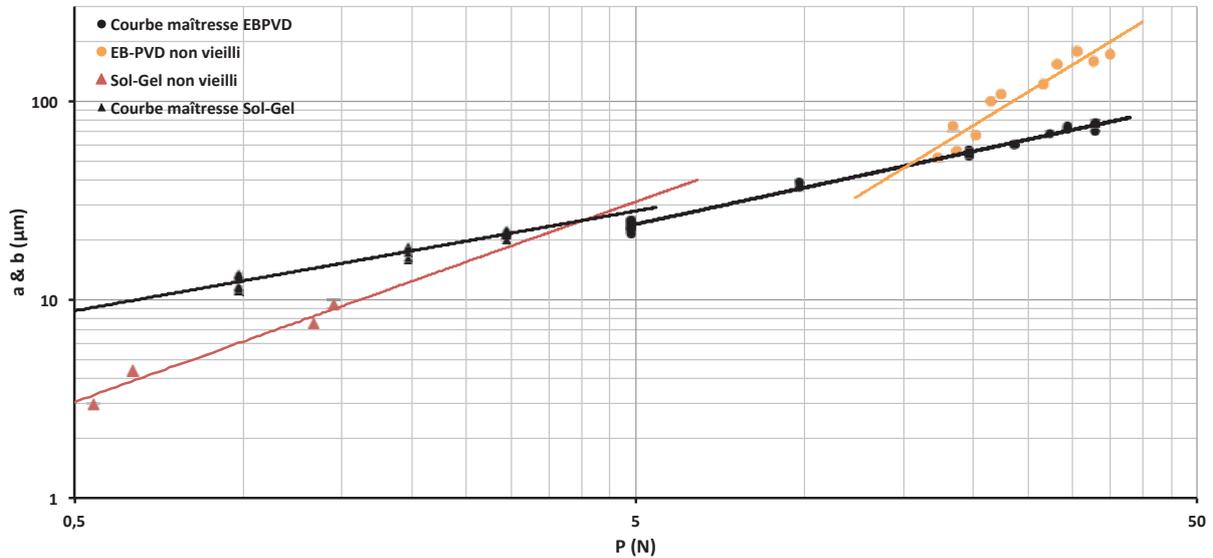


Figure 100 : Comparaison des courbes de fissuration des barrières thermiques EB-PVD et sol-gel à l'état non vieilli et des configurations locales des intersections avec les courbes d'indentation

En effet, dans le cas des barrières thermiques issues de la voie sol-gel, les fissures générées sont systématiquement plus petites que l'empreinte laissée par l'indenteur Vickers alors que c'est précisément le contraire pour les barrières thermiques EB-PVD. Pour ces dernières, la charge à exercer est importante (16 N), laissant entendre que le système est en mesure de stocker une énergie élastique importante avant de relaxer les contraintes sous la forme d'une fissure, corrélativement de taille importante. Ceci est en accord avec les modes d'endommagement de ce type de barrière communément décrits dans la littérature [10, 110]. Par exemple, des travaux récents [53] ont montré que l'écaillage de barrières thermiques type EB-PVD, lors d'essais d'oxydation cyclique (1100°C / 1 heure), se produit soudainement sur une grande surface comme le montre la Figure 101. Ceci est très spécifique du mode d'endommagement à l'état initial. Nous verrons par la suite (§ IV.4) que lorsque les barrières thermiques EB-PVD sont vieilles, au fur et à mesure que la couche d'oxyde s'épaissit, les interfaces qu'elle partage avec la couche de liaison d'une part et avec la zircone d'autre part développent des défauts morphologiques (plissements, barbules). C'est dans ce cas la présence de ces défauts qui sera identifiée comme la véritable force motrice de la dégradation.

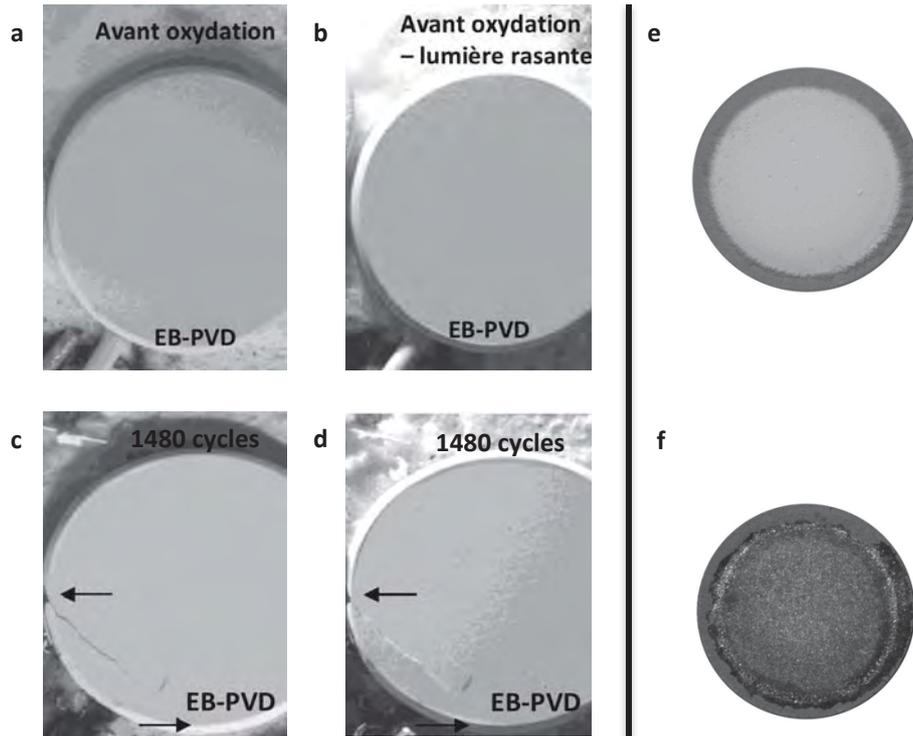


Figure 101 : Photographie de surface de BT_{EB-PVD} avant oxydation (a et b) et après 1480 cycles (c et d) en lumière normale et lumière rasante [53] ; Barrières thermiques EB-PVD 1100°C-100h e) début de refroidissement ; f) fin de refroidissement

On remarque que l'état de surface de la barrière thermique EB-PVD est peu rugueux (Figure 101.a et .b). Après 1000 cycles d'oxydation, il est à noter l'apparition de fissures sur le bord de l'échantillon au niveau des deux flèches. Ces défauts sont à l'origine du développement de la fissuration qui apparaît après 1480 cycles (Figure 101.c et 1.d). Ce phénomène d'endommagement a déjà été décrit dans des travaux antérieurs [83].

Dans le cas des barrières thermiques issues de la voie sol-gel, l'endommagement sous charge axiale normale à l'interface substrat/revêtement se produit pour des forces plus faibles certes, mais générant des fissures de petites tailles éventuellement moins préjudiciables. Ici aussi, on retrouve les modes d'endommagement typiques de ce type de barrière, pour lesquelles – quand elles ne sont pas renforcées [54], la délamination se produit localement sur des cellules délimitées par le réseau de fissures normales au plan de l'interface issu du traitement thermique de frittage initial (Figure 102). L'endommagement global résulte, selon un processus progressif, de l'accumulation et de la coalescence de ces fissures interfaciales courtes.

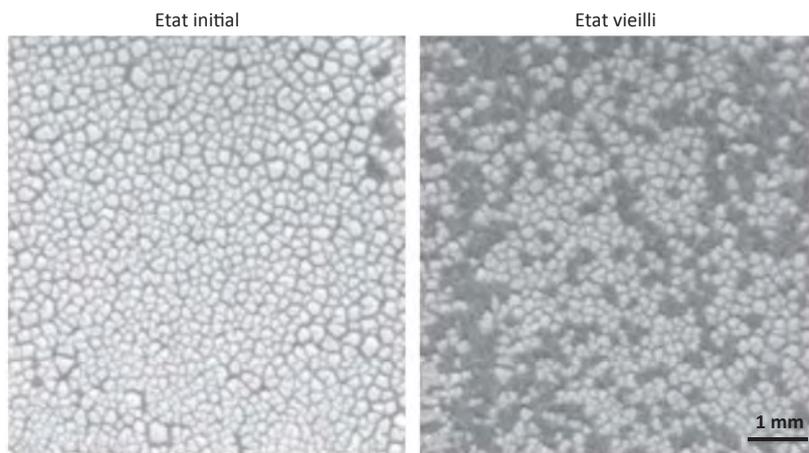


Figure 102 : Micrographies montrant l'endommagement « par cellules » des BT sol-gel non renforcées [53]

Un élément supplémentaire d'analyse qu'il est intéressant de relever concerne la pente des deux droites de fissuration, qui est beaucoup plus importante dans le cas de la barrière thermique EB-PVD que dans le cas de la barrière thermique sol-gel. Physiquement, la pente des droites représente l'inverse du rapport entre la quantité d'énergie mécanique qu'il est nécessaire de conférer au système (ΔP en N) et le résultat effectif en termes de taille de fissure produite (Δa en μm). En d'autres termes, plus la pente est faible (respectivement forte), moins (respectivement plus) il est facile de générer des fissures de taille importante moyennant un incrément de charge donné. Ceci confirme bien le caractère plutôt global de la fissuration interfaciale des barrières thermiques EB-PVD et au contraire le caractère plutôt local des barrières thermiques sol-gel (non renforcées).

Le calcul de la ténacité interfaciale apparente revêt, dans le cas des barrières issues de la voie sol-gel, un caractère plus complexe car ni le module ni la dureté n'ont pu être évalués de manière déterministe. La ténacité est d'abord calculée en utilisant les données mécaniques résultant des essais de nano-indentation. Ceci permet d'explorer une gamme étendue de valeur en utilisant la loi empirique de variation de $E_{TC(SG)}$ avec $H_{TC(SG)}$ présentée à la Figure 95. Le résultat de cette approche, qui donne finalement une estimation des valeurs de ténacité pouvant caractériser l'interface dans toute la longueur analysée selon la microstructure spécifique qui siège localement, est détaillé sur la Figure 103. On constate une diminution continue, pour chaque état de vieillissement, de la ténacité avec l'augmentation concomitante de $E_{TC(SG)}$ avec $H_{TC(SG)}$, en liaison avec la variation du terme $\left(\frac{E}{H}\right)_i^{1/2}$ entrant dans le modèle de ténacité interfaciale (cf. équation (1)). Par ailleurs, il est intéressant de noter que les ténacités, quelles que soient les valeurs du module d'élasticité et de la dureté de la barrière, sont plus faibles pour les états vieillis que pour l'état de référence, non vieilli. Ce qui est en bon accord avec les valeurs des charges critiques discutées précédemment et confirme le caractère thermiquement activé de l'endommagement. Si jusqu'à 1100°C, l'oxydation dégrade continuellement l'interface en lui conférant une ténacité progressivement décroissante avec la température, aucune

baisse supplémentaire de la ténacité K_{ca} n'est identifiable pour le vieillissement à 1150°C, suggérant que dès 1100°C l'endommagement le plus avancé est atteint. Il existe donc ici une différence avec le cas des barrières thermiques EB-PVD qui elles, se dégradent de manière continue dans toute la gamme de température d'oxydation étudiée.

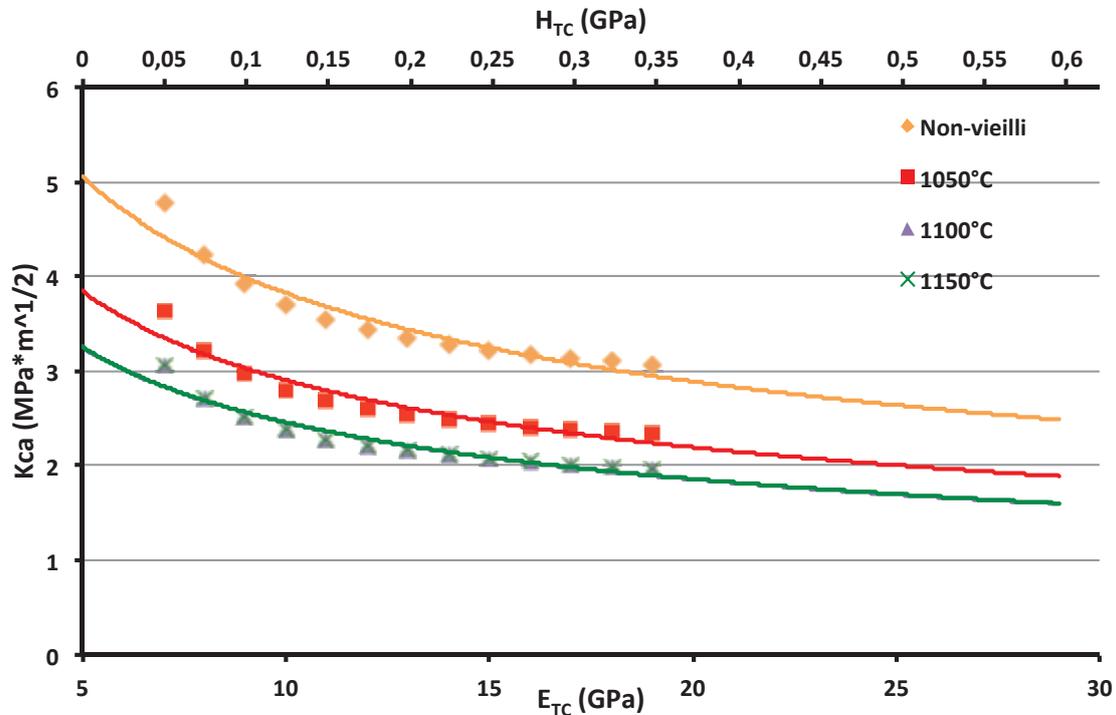


Figure 103 : Evolution, pour chaque condition de vieillissement, de la ténacité apparente de la barrière thermique sol-gel en fonction des paramètres de dureté $H_{TC(SG)}$ et du module d'élasticité $E_{TC(SG)}$ issus des analyses de nano-indentation

D'un point de vue plus global, avec le résultat de dureté (0,73 GPa) obtenu par micro-indentation, il est possible de tracer l'évolution de la ténacité apparente en fonction du module d'élasticité pour chaque vieillissement (Figure 104). Dans ce cas, le choix est fait de proposer une variation du module d'élasticité $E_{TC(SG)}$, depuis la valeur la plus faible obtenue par analyse des courbes de nano-indentation (7 GPa) jusqu'à la valeur du module caractéristique de la barrière thermique déposée par le procédé EB-PVD (70 GPa), balayant une gamme s'étendant sur un ordre de grandeur. Selon des considérations microstructurales élémentaires liées à la forte fraction volumique de pores caractéristique des barrières thermiques sol-gel, il est en effet peu probable que la raideur de celles-ci soit supérieure à celle des barrières EB-PVD.

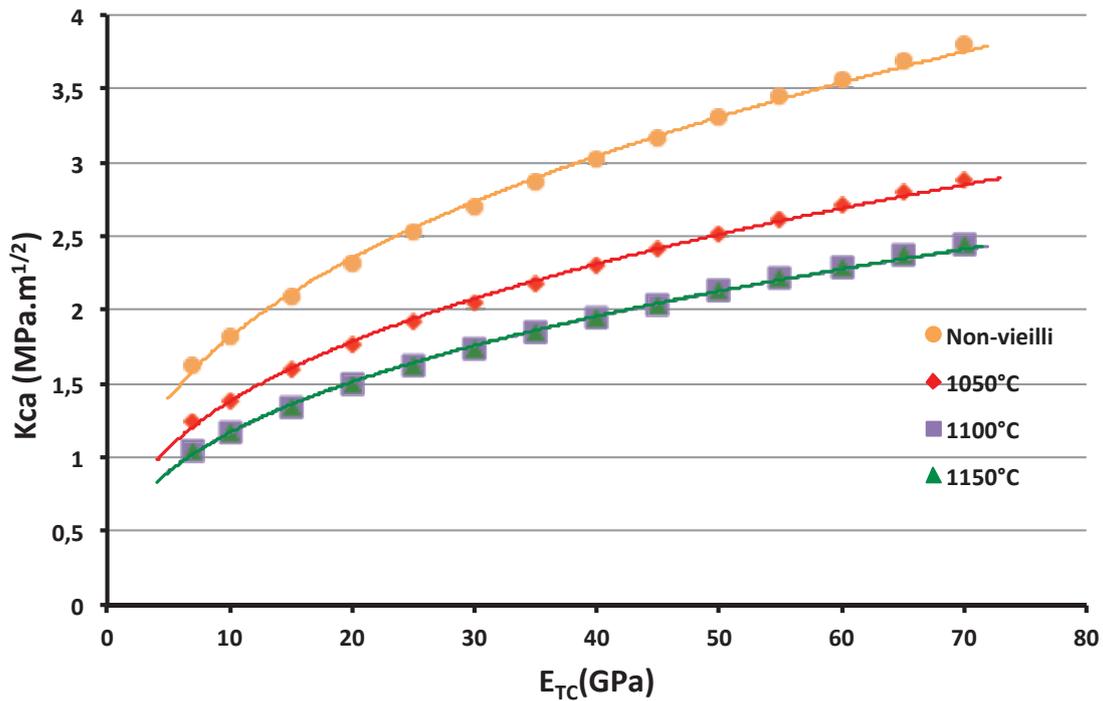


Figure 104 : Evolution, pour chaque condition de vieillissement, de la ténacité apparente de la barrière thermique sol-gel, en fonction du module d'élasticité E_{TC} (SG) pour la valeur de dureté H_{TC} (SG) = 0,73 GPa mesuré par micro-indentation

Dans le cas de l'approche globale, pour une valeur donnée de $H_{TC(SG)}$, l'évolution de $(\frac{E}{H})_i^{1/2}$ est aussi continûment croissante. Il en est donc logiquement de même pour K_{ca} , qui présente une croissance parabolique. La cohérence entre les courbes caractéristiques des différents vieillissements est bien respectée et traduit, à la singularité près des conditions d'oxydation à 1150°C, le caractère thermo-activé de la dégradation interfaciale.

Notons également que les deux modèles phénoménologiques aux échelles nanométrique et micrométrique, au delà de leur antagonisme dans le sens de variation en fonction du module d'élasticité, ne convergent pas au niveau de la gamme des valeurs spécifiques de $E_{TC(SG)}$, entre 7 GPa et 19 GPa, explorées par les deux approches. Néanmoins, il est possible de déterminer une valeur de module d'élasticité de la barrière pour chaque vieillissement en identifiant les points de convergence des deux approches, ce qui permet de définir une valeur de ténacité. Ces résultats sont présentés sur la Figure 105. Or, notons que les points de convergence des courbes conduisent à des valeurs de dureté différentes selon l'approche : 0,73 GPa pour les mesures issues de la micro-indentation et 0,52 GPa pour les mesures issues de la nano-indentation. Il est donc possible de calculer deux valeurs de ténacité dans chaque cas de vieillissement (Tableau 21).

Conditions de vieillissement	K_{ca} (MPa. m ^{1/2})	G (J.m ⁻²)	K_{ca} (MPa. m ^{1/2})	G (J.m ⁻²)
		$E_{TC} = 26,1$ GPa	$E_{TC} = 26,1$ GPa	$E_{TC} = 26,1$ GPa
	$H_{TC} = 0,73$ GPa	$H_{TC} = 0,73$ GPa	$H_{TC} = 0,52$ GPa	$H_{TC} = 0,52$ GPa
Non vieilli	2,59	50,0	2,94	65,2
1050°C/100 h	1,97	29,3	2,24	37,7
1100°C/100 h	1,67	20,9	1,89	26,8
1150°C/100 h	1,69	21,6	1,89	26,9

Tableau 21 : Ténacités apparentes des barrières thermiques sol-gel en fonction du vieillissement et de la dureté du revêtement

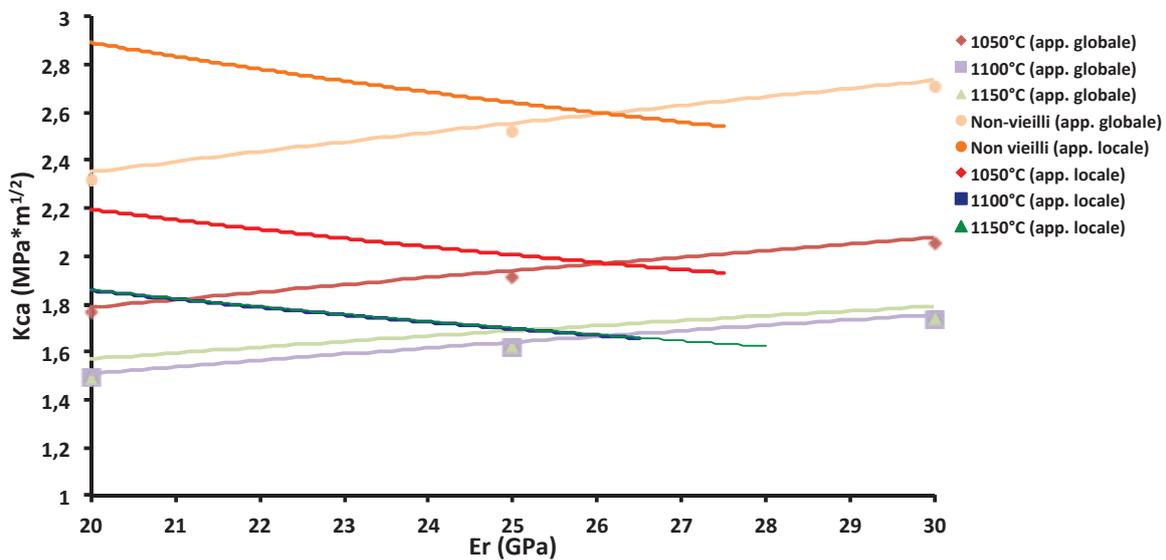


Figure 105 : Détermination des ténacités apparentes à partir des points de convergence des deux méthodes nano et micro indentation

Afin d'établir une comparaison objective entre les valeurs des ténacités calculées après indentation interfaciale pour les deux types de barrières thermiques analysées, les valeurs minimales et maximales des systèmes sol-gel, issues des essais de nano-indentation ($H_{TC(SG)}$ et $E_{TC(SG)}$ variables) et des essais de micro-indentation ($E_{TC(SG)}$ variable et $H_{TC(SG)} = 0,73$ GPa), sont confrontées aux valeurs caractéristiques du système EB-PVD issues des essais de nano-indentation (Tableau 22).

Pour corroborer les résultats de ténacités obtenus par le biais des approches locales et globales, nous avons voulu déterminer la valeur du module d'élasticité H de la barrière thermique sol-gel. Ainsi, le calcul de ténacité apparente pourra être comparé aux résultats sol-gel obtenus par nano et micro-indentation mais aussi aux ténacités des barrières EB-PVD. Pour se faire, une caractérisation de résonance acoustique a été nécessaire pour déterminer la valeur du module. Le dispositif utilisé est appelé excitation de vibration acoustique. Il est décrit sur la Figure 106.

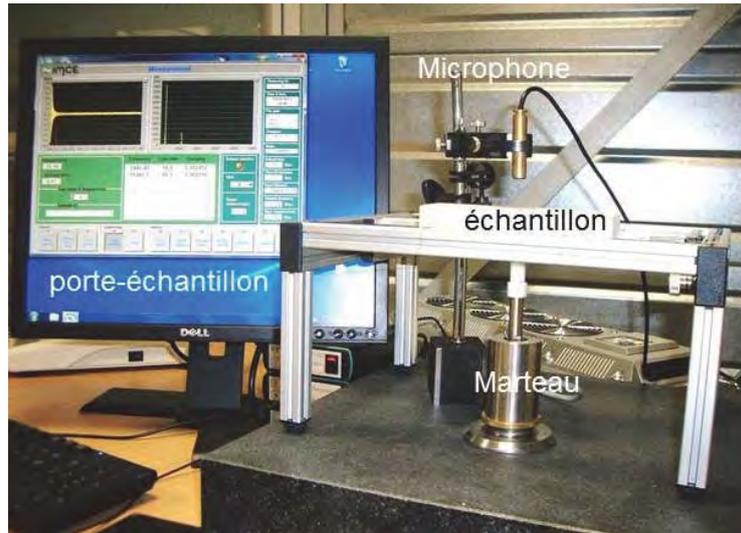


Figure 106 : Dispositif d'excitation de vibration acoustique utilisé dans le but de déterminer le module d'élasticité

La mesure repose sur la théorie des ondes mécaniques dans les solides. Une impulsion brève est donnée à l'échantillon à l'aide du marteau ce qui entraîne une réponse sonore produite par l'échantillon. Celui-ci vibre à sa fréquence de résonance. La fréquence sera caractéristique des points d'appui mécaniques de l'éprouvette, de sa géométrie et de ses propriétés élastiques. Ainsi, il est possible de remonter à une valeur de module du substrat nu ou de l'ensemble du système substrat/barrière.

Pour obtenir la valeur du module de la barrière thermique, il a été nécessaire de travailler sur 2 échantillons, un échantillon non revêtu dit monocouche et un échantillon revêtu avec la barrière dit bicouche. Deux approches ont été utilisées pour obtenir un module d'Young de la barrière thermique, une approche analytique et une approche numérique basée sur des modèles éléments finis.

L'approche analytique permet de remonter à une valeur de module d'élasticité du revêtement via l'équation suivante, issue de travaux de Paul *et al* à l'université de Cambridge [111].

$$E_c = \frac{E_{app}t^3 - E_s [y_{nn}^3 + (t_s - y_{nn})^3]}{(t - y_{nn})^3 - (t_s - y_{nn})^3}$$

avec E_{app} , le module apparent calculé par le système de mesure acoustique

t_s et t_c les épaisseurs du substrat

E_s et E_c le module d'élasticité du substrat et du revêtement

y_{nn} la position de la fibre neutre du bicouche (la ligne de déformation longitudinale nulle) et est déterminé via l'équation suivante.

$$y_m = \frac{0.5[E_s t_s^2 + E_c (t_c + t_s)^2 - t_s^2]}{E_s t_s + E_c t_c}$$

L'approche numérique a été privilégiée car avec cette approche, il est possible de différencier le coefficient de poisson mais aussi la masse volumique de chaque couche ce qui n'est pas le cas de l'approche analytique. Cette approche est basée sur deux modèles éléments finis issus de l'essai vibratoire (modèles monocouche et bicouche). Ces simulations permettent d'obtenir les fréquences des modes propres de la structure étudiée. Le logiciel utilisé est Abaqus. Celle-ci nous permet de déterminer une valeur de module égal à **20,95 GPa** pour la barrière thermique sol-gel. Cette valeur est bien inférieure à celle d'une barrière EB-PVD (70 GPa), cet écart provient des microstructures totalement différentes selon le procédé utilisé. Elle est par contre du même ordre de grandeur que celle estimée précédemment par nano et micro-indentation, ce qui est très satisfaisant. La Figure 107 présente les enveloppes de valeurs de ténacité interfaciale résultantes des différentes approches adoptées.

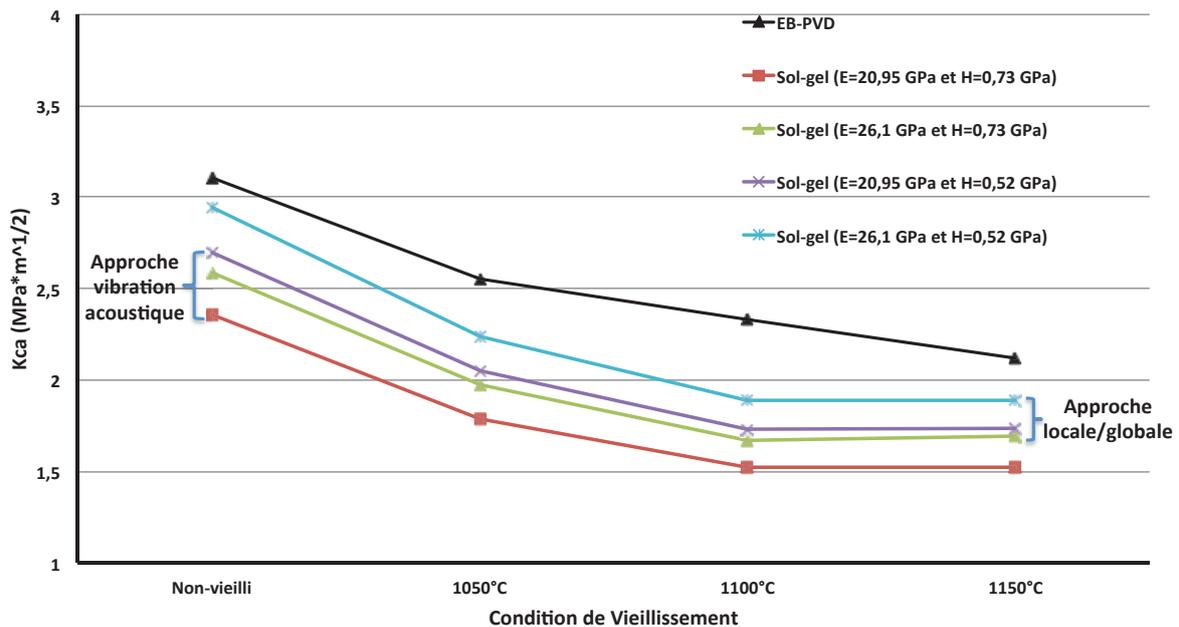


Figure 107 : Comparaison, pour chaque condition de vieillissement, des ténacités interfaciales apparentes des barrières thermiques issues des voies sol-gel et EB-PVD (selon les modèles nano et micro) et EB-PVD (selon le modèle nano).

Les valeurs ainsi calculées sont en tous points inférieures dans le cas des barrières thermiques sol-gel. Elles sont, selon les cas de vieillissement de l'ordre de 5 à 35 % plus faibles que celles, caractéristiques des barrières EB-PVD. Bien que la ténacité interfaciale ne soit pas le seul paramètre gouvernant la durée de vie des barrières en oxydation cyclique, ceci laisse entendre en bon accord

avec les résultats de [54] que les systèmes issus de la voie sol-gel, lorsqu'ils ne sont ni renforcés, ni optimisés doivent présenter des durées de vie plus courtes que les systèmes EB-PVD.

Conditions de vieillissement	Kca_{SG} (MPa.m ^{1/2}) (nano-indentation)	Kca_{SG} (J.m ⁻²) (nano-indentation)	Kca_{SG} (MPa.m ^{1/2}) (micro-indentation)	Kca_{SG} (J.m ⁻²) (micro-indentation)	Kca_{EB-PVD} (MPa.m ^{1/2})	Kca_{EB-PVD} (J.m ⁻²)
Non vieilli	3,1-4,8	70,9-171,3	1,6-3,8	19,9-108,8	3,1	72,7
1050°C – 100h	2,3-3,6	40,6-98,8	1,2-2,9	11,5-62,7	2,6	48,9
1100°C – 100h	2,0-3,1	29,2-70,7	1,0-2,4	8,2-44,9	2,3	40,8
1150°C – 100h	2,0-3,1	29,3-70,7	1,0-2,4	12,9-45	2,1	33,8

Tableau 22 : Résultats de ténacité apparente pour des revêtements EB-PVD et des revêtements sol-gel.

On constate que l'approche locale et l'approche globale proposées pour l'analyse des barrières thermiques sol-gel conduisent à des valeurs qui encadrent celles, caractéristiques des barrières thermiques EB-PVD et ce, globalement pour l'ensemble des conditions de vieillissement. Il est certainement judicieux de resserrer quelque peu l'étendue des valeurs de Kca issues des deux études paramétriques mises à contribution pour les barrières thermiques sol-gel. En effet, dans le cas de l'approche globale, considérant une dureté donnée - mesurée par micro-indentation - la valeur maximale du module, choisie identique à celle de la barrière EB-PVD est probablement surestimée si l'on considère les différences microstructurales entre les deux systèmes. Ainsi, les valeurs maximales de ténacité calculées sont donc vraisemblablement surestimées aussi. L'approche locale, quant à elle, doit conduire, en particulier au regard des valeurs de (nano) dureté mesurées, particulièrement faibles dans certains cas (inférieure à 0,12 GPa), à une surestimation des valeurs de Kca .

IV.4. Discussion sur les mécanismes de fissuration interfaciale

Au-delà de l'approche mécanistique, une analyse fractographique donne des informations intéressantes sur les mécanismes liés à l'amorçage des fissures et à leur propagation. Ces deux mécanismes dépendent bien sûr des conditions de vieillissement des barrières thermiques. Par exemple, l'activation thermique liée à l'augmentation de la température d'oxydation se traduit par la croissance d'une couche plus épaisse d'alumine TGO à l'interface barrière thermique/couche de liaison. Dans le cas des barrières thermiques EB-PVD non vieilles et vieilles à 1050°C (c'est à dire pour des épaisseurs d'oxyde faibles, respectivement 0,5 µm et 1,8 µm) les fissures se propagent préférentiellement le long de l'interface entre l'oxyde TGO et la zircone, qui sera appelée dans la suite « interface supérieure ». Inversement, pour les barrières vieilles à 1100°C et 1150°C

caractérisées par des épaisseurs d'oxyde plus grandes (3,4 μm et 5,3 μm respectivement), les fissures ont tendance à se propager le long de l'interface entre la couche d'oxyde TGO et la couche de liaison, appelée dans la suite « interface inférieure ». Cette observation est cohérente avec les résultats publiés par Mumm et al. [112] montrant que lorsque l'épaisseur de la couche d'oxyde est inférieure à 2,9 μm , la délamination s'étend principalement à l'interface TGO/barrière thermique, alors que pour des épaisseurs plus élevées, elle se produit le long de l'interface TGO/couche de liaison. La Figure 108 propose une carte de la fissuration, qui délimite – au sein d'un graphe présentant l'évolution de l'épaisseur d'oxyde en fonction de la température d'oxydation - les deux domaines d'amorçage et de propagation de fissures respectivement à l'interface TGO/revêtement et à l'interface TGO/couche de liaison. Ces deux domaines s'étendent parfaitement et de façon remarquable de part et d'autre de la valeur proposée par Mumm et al. comme seuil critique de propagation. Notons que le schéma intègre les épaisseurs mesurées sur des échantillons non vieillis et vieillis en conditions isotherme et cyclique (100 cycles de 1h à 1100°C). L'épaisseur d'oxyde a été estimée avec précision par analyse d'images (voir Chapitre II) sur des micrographies MEB en coupe transversale montrant la couche d'alumine. Pour rappel, la valeur est obtenue en divisant la surface totale de la couche (en μm^2) par la longueur de son axe médian (en μm). L'épaisseur est évaluée sur 30 images MEB contiguës représentant une longueur équivalente de 4,8 mm [113].

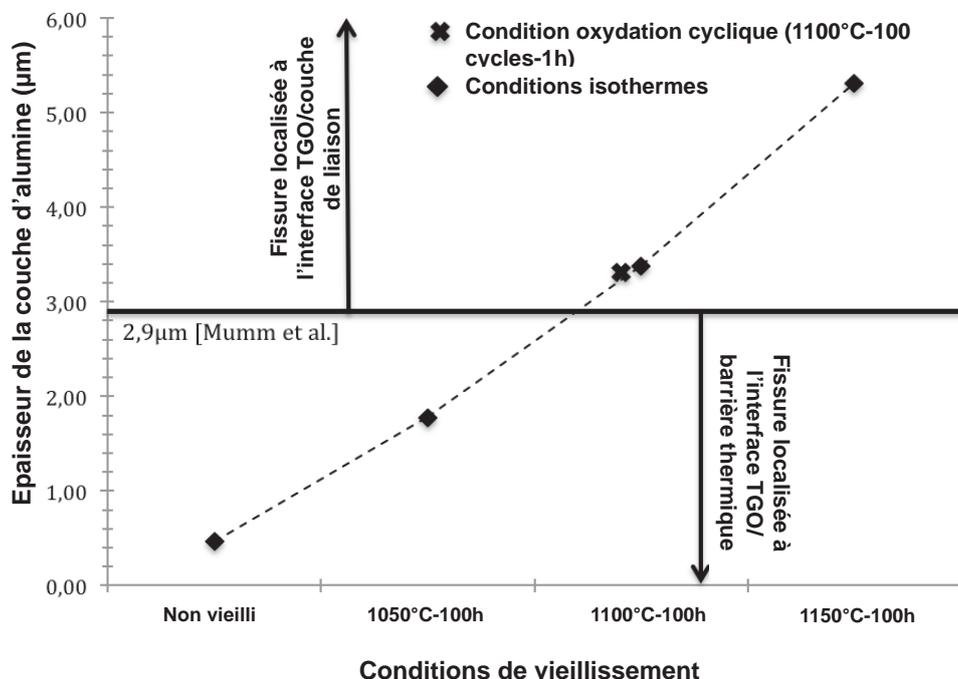


Figure 108 : Carte de fissuration des barrières thermiques EB-PVD en fonction des conditions d'oxydation basée sur le critère d'épaisseur de la couche d'alumine [107].

Le mécanisme d'initiation et de propagation de fissures est fortement lié aux contraintes et à leurs répartitions au sein du système multi-couches. Outre la contrainte de croissance d'oxyde (liée

au changement de volume lorsque l'oxyde croît), la principale origine des contraintes mécaniques provient de la différence de coefficient de dilatation thermique entre les couches successives du multi-matériaux, lors des phases de maintien à haute température et plus encore dans les phases transitoires de mise en température et de refroidissement. Ceci est particulièrement critique en oxydation cyclique car le cumul des séquences de refroidissement et de chauffage est propice à augmenter de manière critique la cinétique d'endommagement. En vieillissement isotherme, les contraintes de croissance d'oxyde peuvent, en revanche, être considérées comme la contribution dominante. Selon Baleix et al [114], l'écaillage à l'interface métal/oxyde d'un acier réfractaire moulé chromo-formeur, se produit selon un mécanisme de cloquage pour des épaisseurs d'oxyde supérieur à 4 μm . Dans le cadre des modèles énergétiques d'écaillage, l'énergie de rupture interfaciale associée à la formation et la croissance instable des cloques décroît de 5 $\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$ à 2 $\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$ quand l'oxyde s'épaissit de 7 μm à 9 μm . Ceci suggère que l'interface se dégrade progressivement lorsque les mécanismes d'oxydation sont activés par un temps de maintien plus important (ou le cas échéant une augmentation de la température d'oxydation). Formellement, le cloquage d'oxyde avant son écaillage est très similaire à la génération des fissures produites par indentation interfaciale dans les systèmes barrières thermiques. Il est généralement admis qu'en fonction de l'épaisseur de la couche d'oxyde et de la résistance de l'interface métal/oxyde, deux voies d'écaillage sont possibles. Dans le cas d'une interaction forte pour les oxydes minces, c'est à dire une grande ténacité ou une énergie de rupture interfaciale élevée, la fissuration aura tendance à se développer dans l'oxyde. Par conséquent, la décohésion des particules d'oxyde se produit par fissuration selon un effet « de coin » (*wedging*). Dans le cas d'une interface faible pour les oxydes plus épais, à savoir une faible ténacité ou une énergie de rupture interfaciale basse, l'oxyde peut se détacher du métal sous forme de cloques (*buckling*). Evans et al [115] montrent, par ailleurs, que l'énergie stockée dans la couche d'oxyde TGO augmente au fur et à mesure que l'épaisseur d'oxyde grandit, et contribue uniquement à la délamination à l'interface TGO/couche de liaison. En conséquence, l'énergie de rupture ou encore la ténacité de l'interface TGO/couche de liaison peut diminuer pendant le processus d'oxydation en relation avec la croissance concomitante de l'alumine. Au delà d'une valeur seuil d'épaisseur d'oxyde, typiquement 3 μm pour une barrière thermique EB-PVD d'environ 150 μm d'épaisseur, la ténacité de l'interface TGO/couche de liaison devient inférieure à celle, demeurant quasiment constante, de l'interface TGO/revêtement. Ceci a pour conséquence directe un changement de localisation de la fissuration interfaciale conduisant à la délamination du système.

Dans le cas des barrières thermiques issues de la voie sol-gel, les niveaux d'épaisseur d'oxyde sont à l'état initial supérieurs puis, après oxydation, significativement inférieurs à ceux caractéristiques des barrières EB-PVD. Ceci s'explique parfaitement si l'on considère le traitement

thermique de frittage qu'elles subissent immédiatement après dépôt (2 heures à 1100°C) qui conduit à la croissance d'une couche d'oxyde pouvant atteindre 1,5 µm d'épaisseur environ. Pendant l'oxydation, la présence de pores et la tortuosité des espaces poreux rendent la diffusion de l'oxygène difficile ce qui ralentit la croissance de la couche interfaciale d'oxyde Al₂O₃. Il présente une épaisseur de 1,45 µm, 1,56 µm et 2,33 µm respectivement pour les barrières exposées à 1050°C, 1100°C et 1150°C. En tout état de cause, l'épaisseur d'oxyde n'atteint jamais, pour les cas étudiés, la valeur seuil de 2,9 µm discutée précédemment. Pour autant, pour les barrières sol-gel, la fissuration induite par les charges d'indentation ne suit pas de chemin spécifique préférentiel en fonction des conditions de vieillissement. Ceci a d'ailleurs rendu les mesures de taille de fissures délicates car elles présentent une tendance nette à se développer tantôt à l'interface inférieure, tantôt à l'interface supérieure, tantôt à l'intérieur même de la couche d'oxyde, mais le plus souvent selon un mécanisme mixte intégrant les trois zones possibles de propagation. Il est donc très délicat d'intégrer les données relatives aux barrières thermiques sol-gel dans la carte de fissuration proposée à la Figure 108.

Comme cela peut-être remarqué grâce aux données de la Figure 96 relatives aux barrières EB-PVD, les pentes correspondant aux différentes droites de fissuration changent en fonction des conditions d'oxydation. Ceci indique que quelle que soit la charge critique, la possibilité d'agrandir une fissure nécessite plus ou moins d'énergie mécanique selon la configuration de vieillissement. Une méthodologie de traitement d'images, détaillée dans la publication [113], est utilisée pour analyser des micrographies MEB d'échantillons en coupe afin de déterminer la rugosité des interfaces internes supérieure et inférieure, respectivement entre le revêtement et la TGO, et la TGO et la couche de liaison (Figure 109).

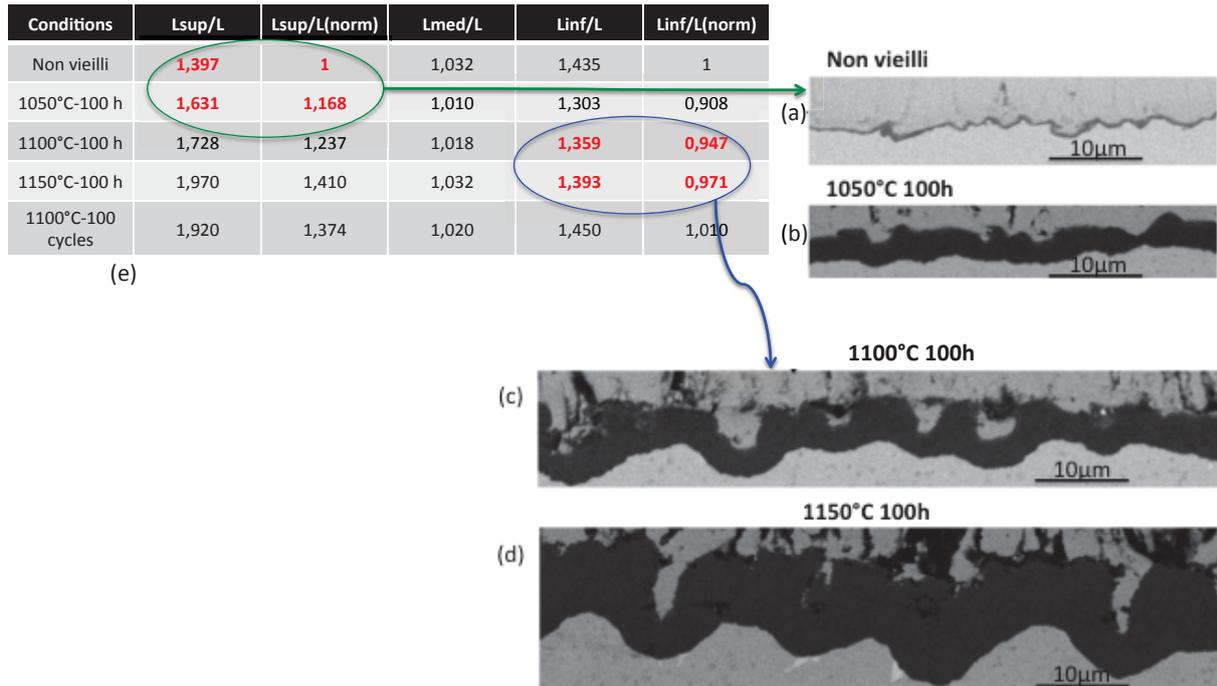


Figure 109 : Micrographies MEB en coupe de barrières thermiques EB-PVD (a) non vieilli, et vieillie 100 heures (b) à 1050°C, (c) à 1100°C, (d) à 1150°C et (e) variation de l'indice de plissement interfacial en fonction des conditions d'oxydation [107].

Selon cette approche, un indice de « plissement » est défini comme le rapport entre la longueur développée aux interfaces mais aussi la longueur du profil médian et la projection de la longueur horizontale (longueur droite) mesurée sur 30 micrographies contigues, correspondant à un champ total de 4,8 mm d'une étendue spatiale significativement représentative. Cet indice est un paramètre pertinent pour décrire la tortuosité des interfaces, directement liée au phénomène de « *rumpling* » ou de « *ratcheting* ». Nous obtenons ainsi des valeurs (L_{inf}/L) et (L_{sup}/L), pour chacune des interfaces, inférieure (TGO/couche de liaison) et supérieure (TGO/barrière thermique YSZ) (Tableau de la Figure 109). Afin d'apporter plus de précisions à l'analyse, le profil médian est également évalué (L_{med}/L). Des valeurs normalisées ($(L_{inf}/L)_{norm}$, $(L_{med}/L)_{norm}$ et $(L_{sup}/L)_{norm}$, sont également calculées en divisant les longueurs de profil supérieur, inférieur et médian par la longueur de référence du profil qui dans notre cas, correspond à celle de la barrière thermique non vieillie. Les trois vieillissements isothermes (100 h à 1050°C, 1100°C et 1150°C) sont étudiés ainsi qu'un cas supplémentaire relatif à un essai d'oxydation cyclique conduit sur une durée totale de maintien à 1100°C de 100 heures, correspondant au cumul de 100 cycles de 1 heure (vitesse de refroidissement de 210°C.min⁻¹ et vitesse de chauffe de 350°C.min⁻¹). Des micrographies MEB en coupe transversale illustrant l'évolution de l'épaisseur et de la morphologie de la couche TGO pour les différentes températures d'oxydation sont présentées sur la Figure 109.a, b, c, d. Remarquons que pour la barrière non vieillie, la tortuosité à la fois des profils supérieurs et inférieurs est importante et, semble-t-il, directement liée à la rugosité initiale du substrat. Cependant, l'indice mesuré et calculé

pour l'interface supérieure est plus élevé que celui caractéristique de l'interface inférieure suggérant un effet de nivellement dû à l'oxydation initiale intrinsèque au procédé d'élaboration de la barrière thermique EB-PVD. Dans tous les cas, l'augmentation de la température se traduit par l'augmentation de l'indice de plissement de l'interface supérieure, conférant au profil une tortuosité croissante dont l'évolution est donc activée thermiquement. Notons que la fissuration se produit préférentiellement à l'interface supérieure (TGO/zircone) pour la barrière non vieillie et vieillie à 1050°C (paramètre pertinent L_{sup}/L) et à l'interface inférieure (couche de liaison/TGO) pour les barrières vieillies à 1100°C et 1150°C (paramètre pertinent L_{inf}/L). L'évolution du profil inférieur est plus complexe à analyser. En effet, pour le vieillissement de 100 h à 1050°C, l'indice de plissement est significativement plus faible (d'environ 10%) que l'indice de plissement du profil initial. L'interface entre la couche d'oxyde et la couche de liaison devient donc plus lisse lorsque l'oxydation se développe, ce qui indique une absence totale de plissement interfacial (« rumpling » ou « ratcheting ») alors que le vieillissement progresse. Cette observation est en désaccord avec les résultats présentés par la Tolpygo et Clarke [100] dans lesquels l'apparition de plissement est évoquée en oxydation isotherme. Pour les températures d'oxydation 1100°C et 1150°C, l'indice de plissement de l'interface inférieure (L_{inf}/L), tout en restant inférieur à la valeur de référence, est supérieur à la valeur évaluée pour 1050°C. Ce phénomène se poursuit à 1100°C, température à laquelle on retrouve globalement la valeur initiale. Notons que pour un vieillissement cyclique à 1100°C, la tortuosité de l'interface substrat/oxyde est légèrement supérieure à la tortuosité initiale ainsi qu'à la tortuosité obtenue pour un vieillissement isotherme à la même température et de durée équivalente (100 heures). A la température de 1150°C, l'ondulation croît très légèrement.

La Figure 110 résume les éléments discutés ci-dessus en portant, pour les vieillissements isothermes l'évolution des indices de plissement normalisés en fonction de la température d'oxydation. L'objectif est ici d'élaborer une carte de plissement en intégrant sur un même graphe les évolutions relatives aux profils inférieur, médian et supérieur. La droite horizontale correspond à la valeur de référence (égale à 1) de la barrière à l'état initial avant vieillissement. Un indice de plissement inférieur ou supérieur à 1 traduit respectivement un lissage ou un plissement. On constate que globalement (zone grisée), le vieillissement isotherme ne provoque pas de plissement à l'interface couche de liaison/TGO mais que l'interface TGO/barrière thermique voit sa tortuosité augmenter grandement avec la température d'oxydation, respectivement de 17%, 23% et 48% pour 1050°C, 1100°C et 1150°C. Corrélativement, on note que l'évolution des longueurs de profils normalisées, globalement rectilignes, présente une pente beaucoup moins importante pour l'interface couche de liaison/TGO que pour l'interface TGO/barrière, indiquant une sensibilité accrue de cette dernière à la température d'oxydation. En conditions d'oxydation cyclique à 1100°C, pour

laquelle l'indice de plissement est légèrement supérieur à celui caractéristique du vieillissement isotherme à la même température, cette augmentation est de 37% (Figure 111).

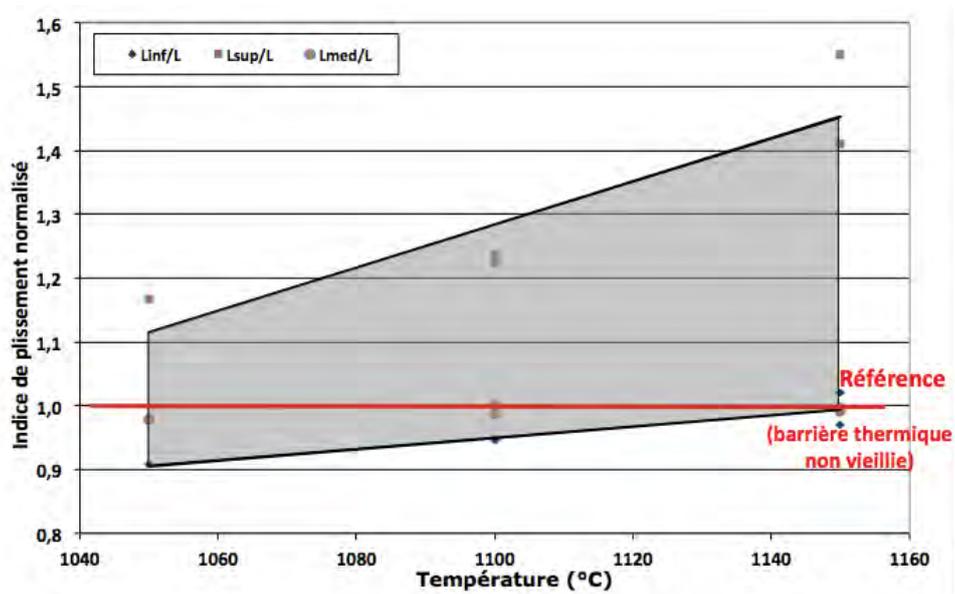


Figure 110 : Evolution de l'indice de plissement normalisé, mesuré pour les interfaces sur le profil supérieur et inférieur et pour le profil médian de la TGO, en fonction de la température de vieillissement.

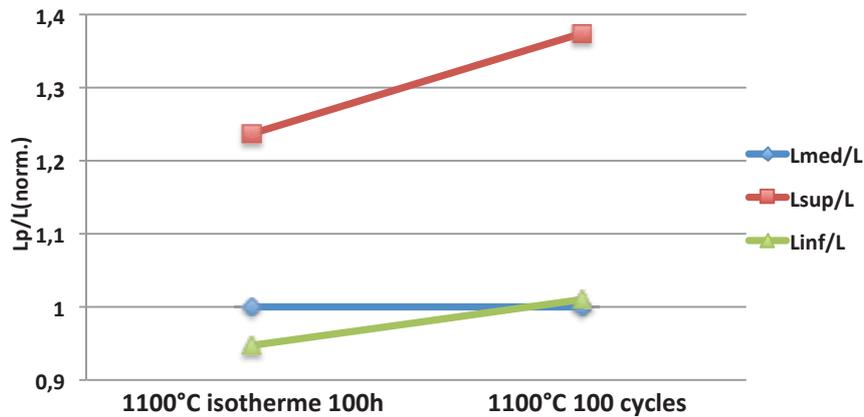


Figure 111 : Valeurs normalisées de l'indice de plissement pour des vieillissements à 1100°C en oxydation isotherme et en oxydation cyclique (100 cycles de 1 heure).

Globalement, l'indice de plissement normalisé, traduisant la propension du système multi-matériaux à se plisser au niveau de l'interface inférieure entre la couche de liaison et l'oxyde reste inférieur à 1. Cela indique clairement que l'oxydation, qu'elle soit isotherme ou cyclique, ne provoque pas, au moins pour des durées courtes (100 heures) d'oxydation, de plissement de l'interface inférieure. En revanche, l'interface supérieure TGO/barrière thermique tend à accroître sa tortuosité quand la barrière est maintenue à haute température que ce soit en conditions isothermes ou en conditions cycliques. Il est cependant peu commun d'évaluer les effets de plissement en considérant l'évolution de l'interface entre l'oxyde et la barrière thermique. Il est plus courant de

suivre les modifications de l'interface entre le substrat et l'oxyde. En première analyse, on pourrait donc considérer :

- d'une part que le plissement est négligeable lorsque les systèmes sont oxydés en conditions isothermes,
- et d'autre part que les 100 cycles à 1100°C, bien que générant plus d'endommagement que le maintien isotherme à cette même température, ne sont pas en nombre suffisant pour provoquer un plissement significatif.

Les effets de plissement interfaciaux sont le cas échéant à mettre en relation avec les déformations différentielles, contrariées par des coefficients de dilatation différents entre les matériaux en présence (β NiPtAl, Al_2O_3 , ZrO_2), mais également à la croissance de la couche d'oxyde. Cette croissance est bien entendu, une fonction directe, monotone et croissante, de la température d'oxydation comme le montre la Figure 112. L'épaisseur de la couche d'alumine, initialement très faible, de l'ordre de 460 nm, est – en 100 heures d'oxydation - multipliée par 4 après maintien à 1050°C, environ par 6 après maintien (isotherme ou cyclique) à 1100°C et jusqu'à presque 12 fois après maintien à 1150°C.

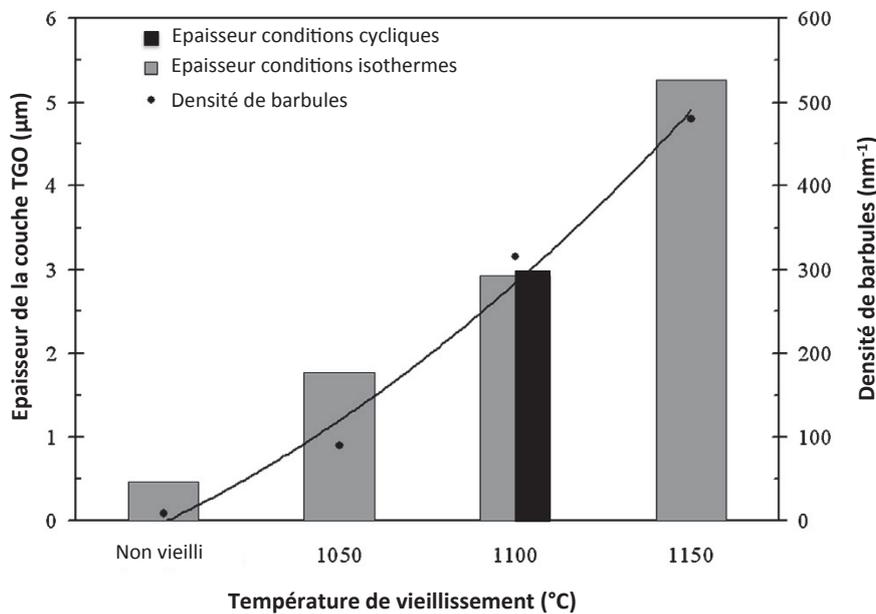


Figure 112 : Evolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde et de la densité de barbules en fonction des conditions de vieillissement isotherme et cyclique [113]

Pour les fines couches d'oxyde (typiquement inférieures à 2,9 µm) pour la barrière thermique non vieilli et celle vieilli à 1050°C, l'amorçage et la propagation de la fissure induite par l'indentation interfaciale se produisent à l'interface supérieure (TGO/barrière). Ceci conduit à des ténacités apparentes interfaciales supérieures à 2,6 MPa.m^{1/2} et indique une bonne adhérence de la couche d'oxyde en accord avec les résultats communément présentés dans la littérature [113]. En

revanche, il existe une différence importante entre les indices de plissement caractéristiques de ces deux conditions d'oxydation. Il est presque 20% plus élevé pour la barrière vieillie que pour la barrière non vieillie, ce qui traduit un accroissement significatif de la rugosité interfaciale dû à l'oxydation. Bien que le lieu d'initiation et de propagation des fissures interfaciales soit le même dans les deux cas, l'évolution de la force d'indentation en fonction de la taille de fissure produite (pente de la droite de fissuration) est très spécifique dans chacun des cas puisqu'elle est directement relative à la tortuosité interfaciale. En effet, l'accroissement de force nécessaire à un incrément donné de taille de fissure est beaucoup moins prononcé pour l'interface la plus lisse correspondant au cas de la barrière non vieillie.

Dans le cas des plus fortes épaisseurs d'oxyde (supérieures à 2,9 μm), pour les barrières vieillies à 1100°C et 1150°C, les fissures provoquées par indentation se propagent à l'interface inférieure entre la sous-couche et la couche d'alumine. Dans les deux cas, la ténacité interfaciale apparente est inférieure à 2,6 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. Lorsque la couche d'oxyde croît, son adhérence à la couche de liaison diminue progressivement et le lieu d'amorçage et de propagation de la fissure induite mécaniquement est transféré en accord avec les modèles d'écaillage généralement admis [114, 116, 117]. L'indice de plissement de l'interface inférieure (couche de liaison/TGO) est très similaire dans les deux cas et est très proche de celui, caractérisant l'interface supérieure (TGO/barrière) de la barrière non vieillie. Ceci indique que les interfaces sur lesquelles les fissures s'initient et se propagent ont des caractéristiques de tortuosité proches et rendent compte des évolutions similaires des pentes des droites de fissuration, établies expérimentalement.

Quand l'oxyde s'épaissit, le front de croissance n'est cependant pas parfaitement homogène et le développement de l'oxyde peut se faire de manière préférentielle dans des zones, typiquement entre deux colonnes de barrière thermique, où sa cinétique de croissance - pour des raisons d'encombrement - peut être légèrement plus rapide (Figure 109). Ce phénomène qui est par ailleurs pris en compte dans le calcul de l'épaisseur de l'oxyde, influence très directement la tortuosité de l'interface entre l'oxyde et la barrière thermique. Le profil ainsi généré par la croissance inhomogène de l'oxyde présente des excroissances locales, appelées barbules, dont il est intéressant de suivre l'évolution de densité en fonction des conditions de vieillissement.

La Figure 112 donne la densité linéique de barbules (en μm^{-1}) en fonction des conditions de vieillissement. En complément de l'indice de plissement (L_{sup}/L) discuté précédemment, l'évaluation de la densité linéique de barbules permet d'apprécier véritablement la tortuosité du profil de l'interface entre l'oxyde et la barrière thermique. L'état initial de référence avant vieillissement présente une interface oxyde/barrière thermique très lisse, quasiment exempte de barbules ($9\cdot 10^{-2} \mu\text{m}^{-1}$). Ceci montre clairement que l'interface présente essentiellement un profil ondulé et peu

rugueux (Figure 109.a et b). Le nombre de barbules par unité de longueur d'interface croît de manière spectaculaire avec le vieillissement. Par rapport à la valeur à l'état initial, elle est multipliée par 10, 35 et 78 respectivement pour les températures d'oxydation de 1050°C, 1100°C et 1150°C. Entre ces trois températures, la densité de barbules suit une évolution quasiment linéaire. Ceci traduit une croissance importante de la rugosité du profil alors même que son ondulation augmente faiblement. Cette augmentation de rugosité peut avoir des conséquences diverses aux effets opposés sur la tenue mécanique de l'interface comme cela est présenté sur les schémas de la Figure 113.

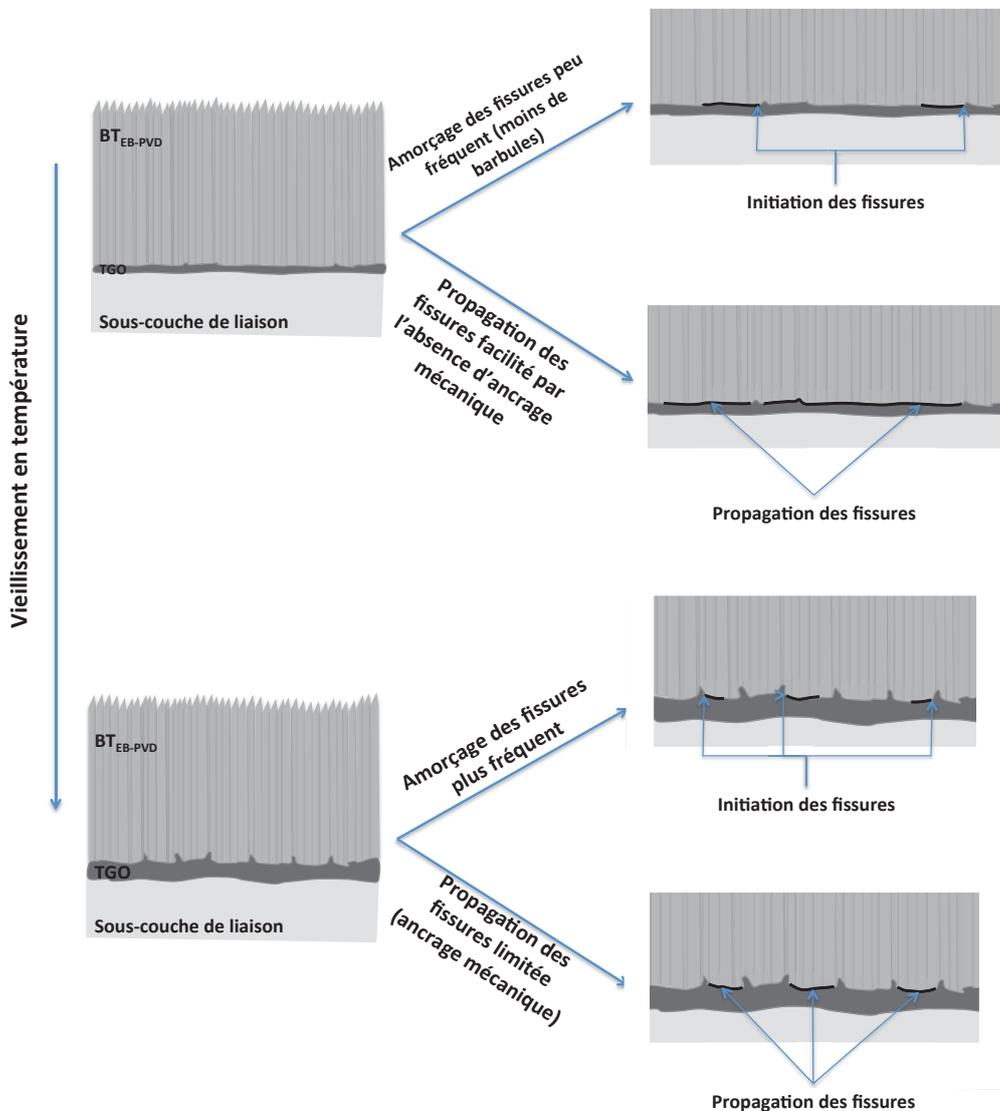


Figure 113 : Mécanismes d'initiation et de propagation de fissures en fonction du vieillissement en température

En effet, la tortuosité croissante de l'interface peut favoriser une perte d'adhésion en générant localement des décohésions propices à l'amorçage de fissures, notamment par des effets de concentration de contraintes. Par ailleurs, une fois amorcées, ces fissures doivent se propager pour provoquer le délaminage macroscopique responsable de l'écaillage de la barrière thermique. Or, les barbules peuvent jouer, à ce stade, un rôle d'ancrage mécanique propre à freiner la croissance des fissures. Il est probable que ces deux effets peuvent intervenir simultanément et peuvent entrer en compétition pour favoriser ou au contraire limiter les phénomènes d'écaillage.

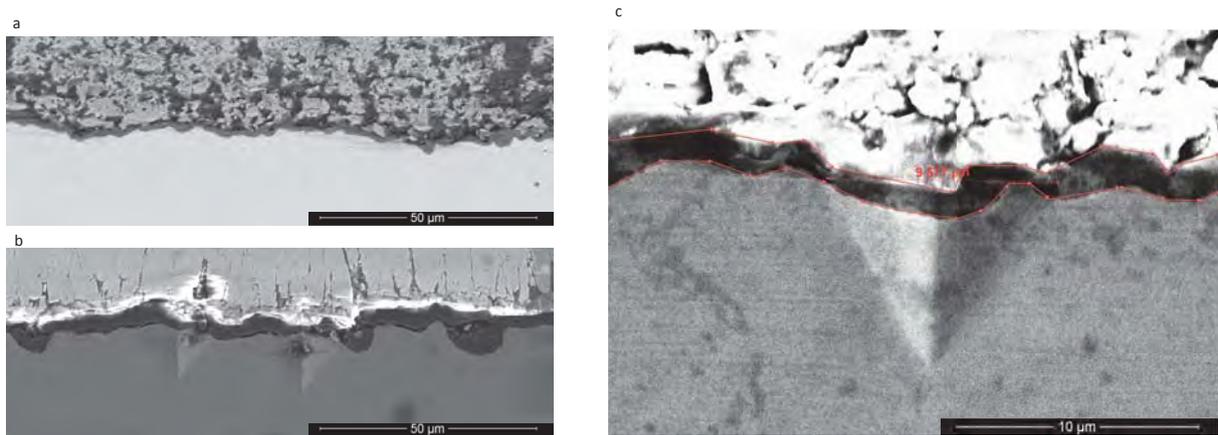


Figure 114 : Micrographies des interfaces des barrières thermiques a) sol-gel ; b) EB-PVD. Vue détaillée de l'interface de la barrière thermique sol-gel et méthodologie utilisée pour mesurer l'indice de tortuosité des profils supérieur et inférieur.

Pour les barrières thermiques issues de la voie sol-gel et pour des raisons de temps, les indices de plissement n'ont pas été calculés à partir de données issues d'une analyse d'images précise. En effet, un simple examen micrographique montre sans ambiguïté que la tortuosité des profils d'interface est très faible que ce soit à l'état initial ou pour les différents états oxydés. Les valeurs estimées à partir des éléments présentés à la Figure 114.c sont de l'ordre de 1 à 1,1 dans tous les cas d'oxydation y compris à l'état initial et aucune tendance nette ne se dégage dans l'évolution des valeurs en fonction des conditions de vieillissement. Ce paramètre ne paraît pas jouer un rôle particulier dans l'endommagement provoqué par la fissuration induite par indentation. Vraisemblablement, dans ce cas, c'est l'énergie de déformation élastique, stockée dans la barrière thermique (top coat) et dans l'oxyde TGO qui, entrant en compétition avec une dégradation interfaciale faible, régit la fissuration. Ceci peut être schématisé grâce à un halo de contraste blanc d'intensité croissante au fur et à mesure que l'énergie de déformation stockée dans le système augmente, comme cela est présenté sur la Figure 115.

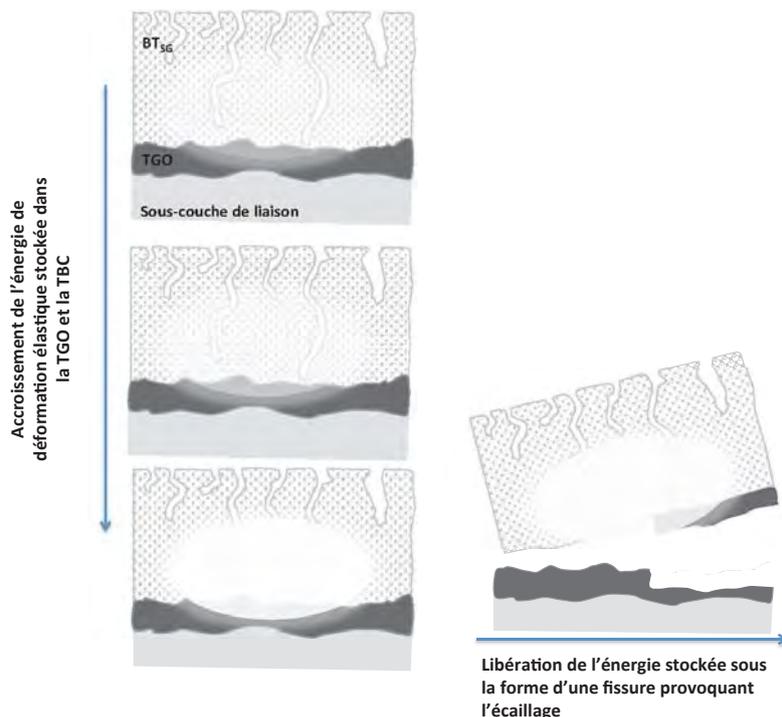


Figure 115 : Evolution de l'énergie élastique en fonction du vieillissement menant à l'écaillage de la barrière.

Les niveaux de contrainte dans la barrière et l'oxyde peuvent être importants lors des phases d'oxydation, en relation avec la croissance accélérée de l'oxyde et les différences de coefficient de dilatation entre les différentes couches. L'énergie de déformation élastique associée peut donc être importante également et peut être restituée soudainement, produisant ainsi la décohésion interfaciale responsable de l'écaillage. De manière plus générale, la dégradation des barrières thermiques issues de la voie sol-gel est spécifique, en relation avec la microstructure particulière que développe la zircone au cours du procédé de dépôt par trempage-retrait généralement mis en œuvre (voir Chapitre III). La présence d'un réseau superficiel de fissures, orienté perpendiculairement au plan des interfaces entre les diverses couches du multi-matériau, se développant homogènement à la surface de la barrière au cours du traitement thermique de frittage nécessaire à une bonne stabilisation du matériau, conduit à d'éventuels écaillages partiels des cellules individuelles qu'il délimite [35]. Des travaux récents ont permis, grâce au remplissage du réseau de fissures par apport de zircone supplémentaire, de renforcer les barrières. Ce faisant, leur durée de vie en oxydation cyclique a pu être amenée à un niveau équivalent à celui présenté par les barrières EB-PVD (Figure 116.a, b, c & d), en leur conférant un mode d'endommagement similaire ; à savoir global (étendu) mais « retardé & soudain » plutôt que local (partiel) et « précoce & progressif » [54]. L'analyse fractographique de telles barrières confirme par ailleurs que l'endommagement induit par l'oxydation cyclique se fait, de la même manière que celui généré par l'indentation interfaciale, selon un mode mixte de propagation des fissures générant les écaillages, aléatoirement aux interfaces

supérieure (TGO/barrière), inférieure (couche de liaison/TGO) et/ou dans la couche TGO elle-même (Figure 116.e).

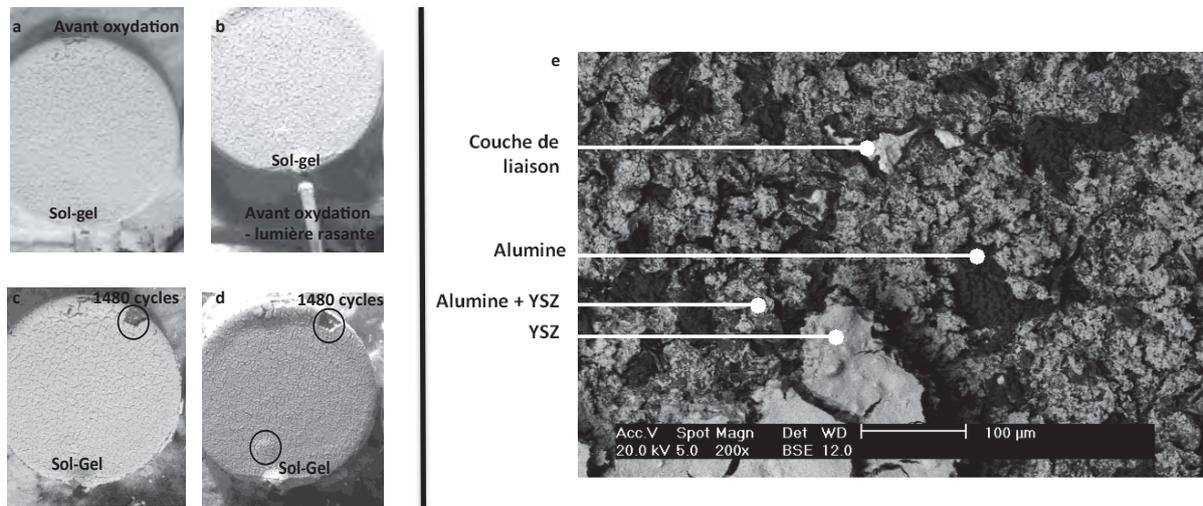


Figure 116 : Photographie de surface de BT_{SG} avant oxydation (a et b) et après 1480 cycles (c et d) en lumière normale et lumière rasante [53]

IV.5. Conclusions

Les barrières thermiques sont des systèmes complexes dont les exigences fonctionnelles sont satisfaites par une conception multi-couches. Les différentes couches du multi-matériau, élaborées dans le cadre du procédé global de fabrication (substrat en superalliage monocristallin, « bond coat » ou couche de liaison β NiPtAl et « top coat » ou barrière thermique Yttrium Stabilised ZrO₂ - YSZ), ou bien formées ou développées en cours d'utilisation (thermally grown oxide-TGO ou oxyde thermique α -Al₂O₃), sont séparées par des interfaces qui représentent généralement le point faible du système lorsqu'il est sollicité thermo-mécano-chimiquement. Plus précisément, c'est souvent l'une des interfaces entre β NiPtAl et Al₂O₃ ou entre α -Al₂O₃ et ZrO₂ et parfois la couche d'alumine elle-même qui subit des dégradations provoquées par le maintien à haute température et le cumul des cycles d'oxydation. Ces dégradations, activées thermiquement, qui se traduisent le plus souvent par des écaillages, sont de nature à limiter la durée de vie des systèmes barrières thermiques. Il est donc important de pouvoir optimiser la résistance à l'amorçage et à la propagation de fissures aux interfaces. Il s'agit là d'un défi important en termes de conduite et de maîtrise des procédés d'élaboration qui doivent permettre de fabriquer des systèmes adhérents à l'état initial et maintenant leur performance d'adhésion au cours d'utilisations prolongées en conditions sévères.

La caractérisation mécanique de la ténacité interfaciale revêt donc un caractère critique et fondamental afin de comparer les qualités et fiabilités de différents procédés mais également pour améliorer les performances d'un procédé donné. A titre de référence, le procédé de dépôt standard

industriel par EB-PVD a été analysé en termes de tenue interfaciale à l'indentation. Le procédé alternatif par voie sol-gel, dont la description physico-chimique, l'optimisation de mise en œuvre et l'analyse des performances en termes de qualité des barrières obtenues ont fait l'objet du chapitre III, a également été qualifié du point de vue des ténacités des interfaces produites. Ces investigations ont été menées sur les états initiaux (après élaboration) et sur les états vieillis (100 heures à 1050°C, 1100°C et 1150°C) des barrières thermiques issues des deux procédés concurrents.

Il est intéressant de constater que les ténacités interfaciales évaluées sont dans tous les cas étudiées inférieures à celle de la zircone massive, représentative de la barrière thermique elle-même. Ceci justifie amplement que les dégradations dont souffrent les systèmes barrières thermiques issues des voies EB-PVD et sol-gel prennent systématiquement naissance et se développent aux interfaces et non au sein de la barrière elle-même. Pour chacun des deux procédés, l'endommagement des barrières thermiques est une fonction directe de la température d'oxydation, ce qui démontre son caractère thermo-activé. Des dégradations interfaciales, liées à la formation de plissements (« rumpling » ou « ratcheting ») et/ou à la formation d'excroissances d'oxyde (barbules), sont vraisemblablement à l'origine des écaillages ultimes des barrières thermiques EB-PVD oxydées. D'ailleurs, leurs densités sont elles-mêmes des fonctions croissantes de la température d'oxydation. Pour les barrières thermiques issues de la voie sol-gel, présentant dans tous les cas de vieillissement des ténacités légèrement plus faibles que celles des barrières thermiques EB-PVD, l'endommagement interfacial est moins simple à analyser. Il semblerait que dans ce cas, ce ne soit pas au premier ordre la dégradation de l'interface qui génère l'endommagement mais plutôt l'énergie de déformation relative au fort niveau de contrainte, stockée dans la barrière qui, se libérant, conduit à l'écaillage ultime. La morphologie des porosités enchâssées dans la barrière ainsi que leur distribution, leur proximité à l'interface métal/oxyde et/ou à la surface externe jouent un rôle fondamental dans les propriétés de résistance à l'amorçage et la propagation de fissure. Nicholls et al [118] proposent, pour les couches d'oxyde formées sur l'alliage Nimonic 75, une modification de l'expression du facteur d'intensité de contrainte prenant en compte l'effet « composite » de ce type de défaut. Ces défauts peuvent être, selon les valeurs relatives de leur taille et de la distance qui les sépare, considérés comme disjoints ou au contraire en situation de coalescence ou de percolation. En associant les corrections relatives aux effets de forme des défauts, aux effets de membrane et aux effets de flexion pour les défauts enfouis, Nicholls et al montrent que la ténacité dans le volume de la couche d'oxyde contenant des défauts peut-être drastiquement réduite par rapport à celle caractéristique de l'oxyde monolithique. Cette approche, particulièrement séduisante pourrait, moyennant un inventaire exhaustif des porosités présentes dans les barrières sol-gel, de leur

morphologie et de leur inter-connection, être appliquée à notre problématique pour évaluer l'abatement probable de la ténacité interfaciale qu'elles provoquent.

L'analyse des dégradations provoquées intentionnellement dans les barrières thermiques par indentation interfaciale constitue une approche essentiellement basée sur une investigation *ex situ* ayant pour vertu de faciliter l'analyse car les effets thermiques et les effets mécaniques sont découplés. Elle vient en complément, de l'approche basée sur une investigation *in situ* consistant à analyser le comportement des barrières thermiques en conditions réelles de fonctionnement c'est à dire soumises à des cycles thermiques d'oxydation qui a été déployée au chapitre III.

Conclusions générales et perspectives

Les systèmes « barrières thermiques » sont aujourd'hui indispensables pour assurer l'isolation thermique de pièces aéronautiques en particulier les aubes de turbines dans les turboréacteurs d'avion où la température dépasse les 1000°C. Ainsi, ces revêtements permettent d'une part de préserver les propriétés thermomécaniques des systèmes complexes ce qui a pour avantage d'augmenter leur durée de vie, et d'autre part d'élever les températures d'utilisation et donc d'améliorer les rendements des turboréacteurs. En revanche, cette augmentation de la température entraîne une accentuation des phénomènes de corrosion et d'oxydation. Les barrières thermiques sont des systèmes multicouches complexes. Les différentes couches successivement rapportées ou formées sur le superalliage constitutif des aubes sont soit élaborées dans le cadre du procédé de fabrication (superalliage base nickel sur lequel sont déposées une sous couche de liaison de type βNiPtAl et la barrière thermique stabilisée partiellement avec 9,7%_{mol} d'yttrium) soit développées en service comme la couche d'oxyde Al_2O_3 (TGO). Ces couches sont séparées par des interfaces qui constituent généralement les zones préférentielles d'amorçage et de propagation de fissures conduisant à la dégradation du système lors des vieillissements. Plus précisément, les endommagements sont généralement observés au niveau des interfaces barrière thermique/TGO ou TGO/sous-couche de liaison. Il est donc nécessaire de les analyser, en quantifiant les paramètres de ténacité interfaciale qui traduisent la résistance à la propagation de fissures et en les corrélant avec les caractéristiques microstructurales et leurs évolutions dans le temps.

Depuis plusieurs années, l'Institut Carnot CIRIMAT, en partenariat avec l'ICA, développe des recherches sur l'élaboration de barrières thermiques par le procédé sol-gel. Globalement, la faisabilité d'élaborer des revêtements épais de zircone partiellement stabilisée à l'yttrine par le procédé sol-gel a été démontrée. Les derniers travaux montrent que le procédé d'élaboration est aujourd'hui optimisé puisque les barrières thermiques obtenues par ce procédé présentent des durées de vie en oxydation cyclique comparables à celles des barrières thermiques EB-PVD. Cette optimisation a consisté, dans un premier temps, à renforcer par pulvérisation le réseau de microfissures, inhérent à l'étape de frittage du procédé sol-gel, afin d'accroître la durée de vie du système.

Or, l'arrêt de production d'un des produits (dispersant C213) utilisé dans la formulation de départ nous a imposé de trouver un produit de substitution. Le dispersant sélectionné (PVP M_w 3500) a permis d'élaborer des barrières thermiques sans pour autant changer le protocole expérimental en vigueur. Une comparaison microstructurale par analyse d'images a mis en évidence une évolution des paramètres du réseau de microfissures en fonction du dispersant utilisé (C213 ou PVP). A iso-épaisseur, le dispersant PVP permet d'élaborer des barrières thermiques avec un réseau de microfissures plus fin que dans le cas du C213. En parallèle, des travaux complémentaires portant sur

le renforcement du réseau de microfissures ont permis de démontrer la faisabilité de la technique par électrophorèse même si les résultats en oxydation cyclique ne sont pas concluants car les barrières thermiques ainsi renforcées en fond de fissures présentent une rigidité trop importante. Lors des essais en oxydation cyclique, les barrières thermiques non colmatées, élaborées avec le dispersant PVP ont présenté une durée de vie de 1162 cycles sans endommagement révélateur d'une décohésion de l'interface. Ce point a été corrélé aux paramètres géométriques liés à la morphologie du réseau de micro-fissures, plus fin dans le cas de la formulation avec le dispersant PVP. L'apport de ce nouveau dispersant est donc très intéressant puisqu'il permet, en outre, de s'affranchir de l'étape de renforcement du réseau de microfissures. Notons néanmoins qu'il n'existe pas de corrélation objective et directe entre une évolution possible des dimensions des fissures de surface et l'avancement du processus d'oxydation cyclique. En effet, ces paramètres morphologiques n'évoluent pas de manière notable alors que la dégradation des barrières est avérée, ce qui confirme que l'endommagement résulte bien d'un processus interne au système très précisément localisé au niveau de l'interface entre la barrière thermique et la sous-couche de liaison, dans laquelle la couche d'oxyde Al_2O_3 joue un rôle prépondérant qui dépend à la fois du procédé de dépôt considéré et des conditions de vieillissement.

Afin de comprendre les mécanismes d'endommagement des deux types de barrières thermiques (EB-PVD et sol-gel), la ténacité apparente de ces revêtements a été étudiée en utilisant la technique d'indentation interfaciale. Cette méthode consiste à indenter l'interface barrière thermique/sous-couche de liaison au niveau de la couche TGO, pour générer, lorsque la force appliquée est suffisante, une fissure. Il est alors possible de déterminer une charge et une longueur de fissures critiques pour chaque condition de vieillissement analysée (non vieilli, 100h à 1050°C, 1100°C et 1150°C). Quel que soit le procédé d'élaboration, la ténacité évaluée diminue avec le vieillissement ce qui montre que les dégradations sont thermiquement activées démontrant sans ambiguïté, comme cela est communément admis que la durée de vie des barrières diminue avec la température d'oxydation. La formation de plissements (rumpling ou ratcheting) et de défauts au niveau de la couche d'oxyde (excroissance) joue un rôle prépondérant dans le développement des dégradations interfaciales sous la forme d'écaillage pour les barrières thermiques EB-PVD. Dans le cas des revêtements obtenus par le procédé sol-gel, les valeurs de ténacité mesurées pour chaque vieillissement sont inférieures à celles obtenues pour les barrières industrielles. Dans ce cas, l'observation de l'amorçage et de la propagation de fissures est plus délicate car aucune tendance ne se dégage. La dégradation se fait soit à l'interface barrière thermique/TGO, à l'interface TGO/sous-couche de liaison, dans la couche TGO elle-même ou plus systématiquement selon un mode mixte intégrant des fissurations dans les trois zones successivement. La dégradation de l'interface n'est

vraisemblablement pas un facteur de premier ordre pour l'endommagement de ce type de barrière. C'est plutôt, dans ce cas, l'énergie de déformation élastique stockée dans la barrière, mécanisme potentiel d'endommagement entrant en compétition avec la dégradation interfaciale. Cette énergie, lorsqu'elle est trop importante, est ainsi libérée sous la forme d'une fissure conduisant à un éventuel écaillage. Cette approche *ex situ* permet d'appréhender les mécanismes d'endommagements des systèmes barrières thermiques et offre un angle de vue à la fois mécanique et microstructural. Au delà, une investigation *in situ* consistant à analyser le comportement en oxydation cyclique est nécessaire car elle apporte un regard complémentaire sur le comportement dans des conditions se rapprochant des conditions réelles en fonctionnement. De cette caractérisation, deux informations importantes peuvent être extraites, d'une part la durée de vie des barrières thermiques et d'autre part leur évolution microstructurale en fonction du vieillissement.

A partir des résultats obtenus, tant au niveau des mécanismes d'endommagements que du procédé d'élaboration, plusieurs perspectives peuvent être envisagées.

➤ **Essais à gradient thermique en oxydation cyclique**

Tous les tests réalisés en oxydation cyclique durant ces travaux ont été effectués en conditions isothermes. Puisque le procédé d'élaboration des barrières thermiques est désormais optimisé, des tests sous gradient thermique seraient plus représentatifs des conditions sévères auxquelles sont soumis les systèmes. Cela permettrait de mettre en évidence d'éventuelles différences de comportement entre les barrières thermiques conventionnelles (EB-PVD) et les barrières thermiques sol-gel. Des caractérisations post-mortem en microscopie électronique en coupe permettraient d'évaluer et de comparer les paramètres interfaciaux (épaisseur de TGO, densité de barbules, indice de tortuosité...) avec ceux obtenus dans le cas des essais en conditions isothermes.

➤ **Caractérisation de l'épaisseur de la couche d'oxyde, de l'indice de plissement et de la densité de barbules des échantillons sol-gel.**

Il serait intéressant de pouvoir caractériser plus finement comme dans le cas des échantillons EB-PVD, les paramètres tels que l'épaisseur de la TGO, l'indice de plissement (rumpling) et la densité de barbules. La connaissance de ces paramètres serait un plus dans la compréhension des mécanismes d'endommagement des barrières.

Tous les essais d'indentation interfaciale ont été effectués sur des temps courts (100h) et en oxydation isotherme. Or, une étude sur des temps de traitement thermique plus longs et en

oxydation cyclique permettrait peut-être d'obtenir plus de renseignements sur les endommagements des barrières thermiques.

➤ **Optimisation d'un procédé d'élaboration par électrophorèse**

Il a été montré que le renforcement par électrophorèse était très efficace d'un point de vue apport de matière dans les défauts et/ou fissures traversantes mais n'était pas encore optimisé pour accroître la durabilité des barrières thermiques. En revanche, il serait intéressant d'envisager la réparation de systèmes endommagés par ce procédé en ajoutant, si besoin, des agents porogènes par exemple pour diminuer la compacité de ces renforts de matière locaux.

Néanmoins, la mise en œuvre de ce procédé pour l'élaboration de barrières thermiques directement sur substrats serait un aspect extrêmement intéressant à approfondir car cela permettrait de relever un double défi : réduire la durée d'élaboration des barrières thermiques (donc le coût) et envisager sans difficulté le revêtement de pièces de géométrie complexe. Dans tous les cas, en ajustant les paramètres clef de la relation d'Hamaker, plusieurs degrés de liberté sont contrôlables et cette voie, innovante pour ce type d'applications « barrière thermique », devra faire l'objet d'investigations dans l'avenir.

Bibliographie

- [1] Image issue du site web www.aircraftenginedesign.com.
- [2] R. C. Reed, *The Superalloys: Fundamentals and Applications*. (2006), Cambridge University Press.
- [3] F. L. VerSnyder, Keynote Lecture Superalloy Technology - Today and Tomorrow. *High Temperature Alloys for Gas Turbines*, (1982), p. 1-49. Springer Netherlands.
- [4] C. Duret, A. Davin, G. Marijnissen, et R. Pichoir. Recent Approaches to the Development of Corrosion Resistant Coatings. *High Temperature Alloys for Gas Turbines*, (1982), p. 53-86. Springer Netherlands.
- [5] T. N. Rhys-Jones. Protective oxide scales on superalloys and coatings used in gas turbine blade and vane applications. *Materials Science and Technology*, (1988), Vol 4, n° 5, p. 421-430.
- [6] R. Mévrel. Systèmes barrières thermiques pour aubage de turbines aéronautiques. *EDP Sciences*, (2009), p. 255-264.
- [7] V. K. Tolpygo, et D. R. Clarke. Surface rumpling of a (Ni, Pt)Al bond coat induced by cyclic oxidation. *Acta Materialia*, (2000), Vol 48, n° 13, p. 3283-3293.
- [8] S. Stecura, Advanced thermal barrier system bond coatings for use on nickel-, cobalt- and iron-base alloy substrates. *Thin Solid Films* (1986), Vol 136, n° 2, p. 241-256.
- [9] Y. Cadoret. Effet du platine et du soufre sur l'oxydation des revêtements protecteurs β (beta)-NiAl à haute température : applications aux barrières thermiques. *Thèse de doctorat*. (2005), Paris 6.
- [10] P-Y. Théry. Adhérence de barrières thermiques pour aube de turbine avec couche de liaison β -(Ni,Pt)Al ou β -NiAl(Zr). Thèse de doctorat, (2007), Université Joseph-Fourier - Grenoble I.
- [11] A. L. Purvis et B. M. Warnes. The effects of platinum concentration on the oxidation resistance of superalloys coated with single-phase platinum aluminide. *Surface and Coatings Technology*, (2001), Vol 146-147, p. 1-6.
- [12] N. Vialas, et D. Monceau. Effect of Pt and Al content on the long-term, high temperature oxidation behavior and interdiffusion of a Pt-modified aluminide coating deposited on Ni-base superalloys. *Surface and Coatings Technology*, ICMCTF (2006), Vol 201, n° 7, p. 3846-3851.
- [13] E. J. Felten. et F. S. Pettit. Development, Growth, and Adhesion of Al₂O₃ on Platinum-Aluminum Alloys. *Oxidation of Metals*, (1976), Vol 10, n° 3, p. 189-223.
- [14] Y. Zhang, J. A. Haynes, G. Wright, B. A. Pint, K. M. Cooley, W. Y. Lee, et P. K. Liaw. Effects of Pt Incorporation on the Isothermal Oxidation Behavior of Chemical Vapor Deposition Aluminide Coatings. *Metallurgical and Materials Transactions A*, (2001), Vol 32, n° 7, p. 1727-1741.

- [15] G. H. Meier, et F. S. Pettit. High-temperature corrosion of alumina-forming coatings for superalloys. *Surface and Coatings Technology*, 16th International Conference on Metallurgical Coatings, (1989), Vol 39-40, Part 1, p. 1-17.
- [16] H. M. Tawancy, N. Sridhar, N. M. Abbas, et D. Rickerby. Comparative thermal stability characteristics and isothermal oxidation behavior of an aluminized and a Pt-aluminized Ni-base superalloy. *Scripta Metallurgica et Materialia*, (1995), Vol 33, n° 9, p. 1431-1438.
- [17] V. Menvie Bekale, D. Monceau, D. Oquab, F. Ansart, J-P. Bonino. Effect of preoxidation and surface morphology of Pt-modified aluminide bond coat on the durability of sol-gel TBC. (2009), Nice: Actes Conférence Eurocorr.
- [18] D. P. Garriga-Majo, B. A. Shollock, D. S. McPhail, R. J. Chater, et J. F. Walker. Novel strategies for evaluating the degradation of protective coatings on superalloys. *International Journal of Inorganic Materials*, (1999), Vol 1, n° 5-6, p. 325-336.
- [19] G. Moulin, Gérard, J. Favergeon, et G. Beranger. «Zircone Céramique fonctionnelle » *Techniques de l'ingénieur. Matériaux fonctionnels*, (2008), Vol 1, n° N3210.
- [20] M. Yashima, M. Kakihana, et M. Yoshimura. Metastable-stable phase diagrams in the zirconia-containing systems utilized in solid-oxide fuel cell application. *Solid State Ionics*, Proceedings of the 10th International Conference on Solid State Ionics, (1996), Vol 86-88, Part 2, p. 1131-1149.
- [21] R. Stevens. *Zirconia and Zirconia Ceramics*. Magnesium Elektron Limited, (1986).
- [22] H. G. Scott. Phase Relationships in the Zirconia-Yttria System. *Journal of Materials Science*, (1975), Vol 10, n° 9, p. 1527-1535.
- [23] R. A. Miller, J. L. Smialek, et R. G. Garlick. Phase stability in plasma-sprayed, partially stabilized zirconia-yttria, (1981).
- [24] C. Viazzi, J-P. Bonino, F. Ansart, et A. Barnabé. Structural study of metastable tetragonal YSZ powders produced via a sol-gel route. *Journal of Alloys and Compounds* (2008), Vol 452, n° 2, p. 377-383.
- [25] J. Fenech, C. Viazzi, J-P. Bonino, F. Ansart, et A. Barnabé. Morphology and structure of YSZ powders: Comparison between xerogel and aerogel. *Ceramics International*, (2009), Vol 35, n° 8, p. 3427-3433.
- [26] H. Hidalgo, J. Desmaison, et P. Tristant. *Dépôt chimique en phase vapeur de couches minces d'alumine dans une post-décharge micro-onde*. (2003), Limoges, France: S.C.D.
- [27] O. Unal, T. E. Mitchell, et A. H. Heuer. Microstructures of Y₂O₃-Stabilized ZrO₂ Electron Beam-Physical Vapor Deposition Coatings on Ni-Base Superalloys. *Journal of the American Ceramic Society*, (1994), Vol 77, n° 4 p. 984-992.
- [28] U. Schulz, K. Fritscher, C. Leyens, M. Peters, et W. A. Kaysser. Thermocyclic Behavior of Differently Stabilized and Structured EB-PVD Thermal Barrier Coatings. *Materialwissenschaft Und Werkstofftechnik*, (1997), Vol 28, n° 8, p. 370-376.

- [29] D. E. Wolfe, J. Singh, R. A. Miller, J. I. Eldridge, et D-M. Zhu. Tailored microstructure of EB-PVD 8YSZ thermal barrier coatings with low thermal conductivity and high thermal reflectivity for turbine applications. *Surface and Coatings Technology*, (2005), Vol 190, n° 1, p. 132-149.
- [30] J. T. DeMasi-Marcin, K. D. Sheffler, et S. Bose. Mechanisms of Degradation and Failure in a Plasma-Deposited Thermal Barrier Coating. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, (1990), Vol 112, n° 4, p. 521-526.
- [31] P. Fauchais, J. F. Coudert, M. Vardelle, A. Vardelle, et A. Denoirjean. Diagnostics of Thermal Spraying Plasma Jets. *Journal of Thermal Spray Technology*, (1992), Vol 1, n° 2, p. 117-128.
- [32] P. Fauchais, A. Vardelle, et B. Dussoubs. Quo Vadis Thermal Spraying?. *Journal of Thermal Spray Technology*, (2001), Vol 10, n° 1, p. 44-66.
- [33] Schéma issu du site web www.highpowermedia.com
- [34] M. Okazaki. The Potential for the Improvement of High Performance Thermal Barrier Coatings. *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, (2003), Vol 52, n° 3, p. 3-8.
- [35] L. Pin, V. Vidal, F. Blas, F. Ansart, S. Duluard, J-P. Bonino, Y. Le Maout, et P. Lours. Optimized sol-gel thermal barrier coatings for long-term cyclic oxidation life. *Journal of the European Ceramic Society*, (2014), Vol 34, n° 4, p. 961-974.
- [36] C. Viazzi, J. P. Bonino, et F. Ansart. Synthesis by sol-gel route and characterization of Ytria Stabilized Zirconia coatings for thermal barrier applications. *Surface and Coatings Technology*, Proceedings ICMCTF 2006, Vol 201, n° 7, p. 3889-3893.
- [37] J. Fenech, M. Dalbin, A. Barnabe, J. P. Bonino, et F. Ansart. Sol-gel processing and characterization of (RE-Y)-zirconia powders for thermal barrier coatings. *Powder Technology, Special STPMF* (2009), Vol 208, n° 2, p. 480-487.
- [38] J. Sniezewski, Y. LeMaout, P. Lours, L. Pin, V. Menvie Bekale, D. Monceau, D. Oquab, J. Fenech, F. Ansart, et J-P. Bonino. Sol-gel thermal barrier coatings: Optimization of the manufacturing route and durability under cyclic oxidation. *Surface and Coatings Technology*, (2010), Vol 205, n° 5, p. 1256-1261.
- [39] H-P. Yuan, P. Cao, et W-Z. Xu. Mechanism study on subcritical crack growth of flabby and intricate ore rock. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, (2006), Vol 16, n° 3, p. 723-727.
- [40] L. Besra, et M. Liu. A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD). *Progress in Materials Science*, (2007), Vol 52, n° 1, p. 1-61.
- [41] N. P. Padture, K. W. Schlichting, T. Bhatia, A. Ozturk, B. Cetegen, E. H. Jordan, M. Gell, et al. Towards durable thermal barrier coatings with novel microstructures deposited by solution-precursor plasma spray. *Acta Materialia*, (2001), Vol 49, n° 12, p. 2251-2257.
- [42] M. Mollard. Elaboration de systèmes barrière thermique par barbotine : comportement du nickel et de ses superalliages revêtus en oxydation cyclique à haute température. (2012), *Thèse de doctorat*, Université de La Rochelle.

- [43] M. Shane, M. L. Mecartney. Sol-Gel Synthesis of Zirconia Barrier Coatings . *Journal of Materials Science*, (1990), Vol 25, n° 3, p. 1537-1544.
- [44] S. S. Kistler. Coherent Expanded-Aerogels. *The Journal of Physical Chemistry*, (1931), Vol 36, n° 1, p. 52-64.
- [45] A. C. Pierre, G. M. Pajonk. Chemistry of Aerogels and Their Applications. *Chemical Reviews*, (2002), Vol 102, n° 11, p. 4243-4265.
- [46] A. C. Pierre. Porous sol-gel ceramics . *Ceramics International*, (1997), Vol 23, n° 3, p. 229-238.
- [47] J. Mrowiec-Białoń, L. Pająk, A. B. Jarzębski, A. I. Lachowski, et J. J. Malinowski. Preparation effects on zirconia aerogel morphology. *Journal of Non-Crystalline Solids*, (1998), Vol 225, p. 115-119.
- [48] A. Lecomte, F. Blanchard, A. Dager, M. C. Silva, et R. Guinebretière. Synthesis and sintering of zirconium oxide aerogel . *Journal of Non-Crystalline Solids*, (1998), Vol 225, p. 120-124.
- [49] J. Fenech. Nouvelles compositions de revêtements de zircone substituée (Y, La, Sm, Er) élaborés par la voie sol-gel : application aux barrières thermiques multicouches. *Thèse de doctorat*, (2010), Toulouse: Université de Toulouse.
- [50] F. Collignon. *Cahier technologique Sol-Gel*, (2008).
- [51] R. P. Spiers, C. V. Subbaraman, et W. L. Wilkinson. Free coating of a Newtonian liquid onto a vertical surface. *Chemical Engineering Science*, (1974), Vol 29, n° 2 p. 389-396.
- [52] C. Viazzi. Elaboration par le procédé sol-gel de revêtements de zircone yttrée sur substrats métalliques pour l'application barrière thermique. *Thèse de doctorat*, (2007), Toulouse: Université de Toulouse.
- [53] L. Pin. Renforcement et fonctionnalisation de barrières thermiques aéronautiques élaborées par voie sol-gel : comportement en oxydation cyclique et diagnostic thermique. *Thèse de doctorat*, (2012), Toulouse: Université de Toulouse.
- [54] L. Pin, F. Ansart, J-P. Bonino, Y. Le Maout, V. Vidal, et P. Lours. Reinforced sol-gel thermal barrier coatings and their cyclic oxidation life. *Journal of the European Ceramic Society*, (2013), Vol 33, n° 2, p. 269-276.
- [55] H. C. Hamaker, E. J. W. Verwey. Part II.—(C) Colloid Stability. The Role of the Forces between the Particles in Electrodeposition and Other Phenomena. *Transactions of the Faraday Society* , (1940), Vol 35, n° 0, p. 180-185.
- [56] P. Sarkar, et Patrick S. Nicholson. Electrophoretic Deposition (EPD): Mechanisms, Kinetics, and Application to Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society* (1996), Vol 79, n° 8, p. 1987-2002.
- [57] H.C, Hamaker, Formation of a Deposit by Electrophoresis . *Transactions of the Faraday Society*, (1940), Vol 35, n° 0, p. 279-287.

- [58] G. Anné, B. Neirinck, K. Vanmeensel, O. Van der Biest, et J. Vleugels. Origin of the Potential Drop Over the Deposit During Electrophoretic Deposition . *Journal of the American Ceramic Society* , (2006), Vol 89, n° 3, p. 823-828.
- [59] L. Besra, T. Uchikoshi, T. S. Suzuki, et Y. Sakka. Application of constant current pulse to suppress bubble incorporation and control deposit morphology during aqueous electrophoretic deposition (EPD). *Journal of the European Ceramic Society*, (2009), Vol 29, n° 10, p. 1837-1845.
- [60] S. J. Limmer, T. P. Chou, et G. Z. Cao. A Study on the Influences of Processing Parameters on the Growth of Oxide Nanorod Arrays by Sol Electrophoretic Deposition. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* , (2005), Vol 36, n° 2, p. 183-195.
- [61] A. G. Evans, D. R. Mumm, J. W. Hutchinson, G. H. Meier, et F. S. Pettit. Mechanisms controlling the durability of thermal barrier coatings. *Progress in Materials Science* , (2001), Vol 46, n° 5, p. 505-553.
- [62] A. Vande Put, D. Oquab, et D. Monceau. Characterization of TBC Systems with NiPtAl or NiCoCrAlYTa Bond Coatings after Thermal Cycling at 1100°C: A Comparative Study of Failure Mechanisms . *Materials Science Forum*, (2008), Vol 595-598, p. 213-221.
- [63] A. Strawbridge, et Hugh E. Evans. Mechanical failure of thin brittle coatings. *Engineering Failure Analysis* , (1995), Vol 2, n° 2, p. 85-103.
- [64] P. Lours, J. Sniezewski, Y. Le Maout, et B. Pieraggi. Direct observations and analysis of the spallation of alumina scales grown on PM2000 alloy. *Materials Science and Engineering: A*, (2008), Vol 480, n° 1-2, p. 40-48.
- [65] M. Harvey, C. Courcier, V. Maurel, et L. Rémy. Oxide and TBC spallation in β -NiAl coated systems under mechanical loading. *Surface and Coatings Technology*, Proceedings of the 35th International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films ICMCTF, (2008), Vol 203, n° 5-7, p. 432-4 36.
- [66] P.K. Wright. Influence of cyclic strain on life of a PVD TBC. *Materials Science and Engineering: A*, (1998), Vol 245, n° 2, p. 191-200.
- [67] C. Eberl, X. Wang, D. S. Gianola, T. D. Nguyen, M. Y. He, A. G. Evans, et K. J. Hemker. In Situ Measurement of the Toughness of the Interface Between a Thermal Barrier Coating and a Ni Alloy . *Journal of the American Ceramic Society*, (2011), Vol 94, p. 120-127.
- [68] P-Y. Théry, M. Poulain, M. Dupeux, et M. Braccini. Adhesion energy of a YPSZ EB-PVD layer in two thermal barrier coating systems. *Surface and Coatings Technology*, International Conference and Metallurgical Coatings and Thin Films ICMCTF, (2007), Vol 202, n° 4-7, p. 648-652.
- [69] J. R. Nicholls, Y. Jaslier, D.S. Rickerby. Erosion and Foreign Object Damage of Thermal Barrier Coatings . *Materials Science Forum*, (1997), Vol 251-254, p. 935-948.
- [70] J. R. Nicholls, M. J Deakin, et D. S Rickerby. A comparison between the erosion behaviour of thermal spray and electron beam physical vapour deposition thermal barrier coatings . *Wear*, (1999), Vol 233-235, p. 352-361.

- [71] J. Lesage, M. H. Staia, D. Chicot, C. Godoy, et P. E. V. De Miranda. Effect of thermal treatments on adhesive properties of a NiCr thermal sprayed coating . *Thin Solid Films*, International Conference on Metallurgic Coatings and Thin Films, (2000), Vol 377-378, p. 681-686.
- [72] A. Pertuz, L'indentation Vickers et Knoop des matériaux massifs et non revêtus : Dureté, ténacité et adhérence. *Thèse de doctorat*, (2003), Université des sciences et technologies de Lille.
- [73] P. Ostojic, R. Mcpherson. Indentation Toughness Testing of Plasma Sprayed Coatings . *Materials Forum*, (1987), Vol 10, n° 4, p. 247-255.
- [74] C. S. Richard, G. Béranger, J. Lu, et J. F. Flavenot. The influences of heat treatments and interdiffusion on the adhesion of plasma-sprayed NiCrAlY coatings . *Surface and Coatings Technology* (1996), Vol 82, n° 1-2, p. 99-109.
- [75] J. Sniezewski, V. Vidal, P. Lours, et Y. Le Maoult. Thermal barrier coatings adherence and spallation: Interfacial indentation resistance and cyclic oxidation behaviour under thermal gradient. *Surface and Coatings Technology*, ICMCTF (2009), Vol 204, n° 6-7, p. 807-811.
- [76] D. Chicot, P. Démarécaux, et J. Lesage. Apparent interface toughness of substrate and coating couples from indentation tests. *Thin Solid Films*, (1996), Vol 283, n° 1-2, p. 151-157.
- [77] C. Mercer, J. R. Williams, D. R. Clarke, et A. G. Evans. On a Ferroelastic Mechanism Governing the Toughness of Metastable Tetragonal-Prime (t') Yttria-Stabilized Zirconia . *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* , (2007), Vol 463, n° 2081, p. 1393-1408.
- [78] D. Dupuis. Mesure de la viscosité - Viscosimètres et rhéomètres. *Tech. Ing. Métrologie Relat. Aux Fluides - Vitesses Débits*, (2008), base documentaire : TIB402DUO.
- [79] S. Sridharan, L. Xie, E.H. Jordan, and M. Gell, Stress variation with thermal cycling in the thermally grown oxide of an EB-PVD thermal barrier coating, *Surface and Coatings Technology*. (2003), Vol 179, p. 286-296.
- [80] D. Monceau, D. Oquab, C. Estournes, M. Boidot, S. Selezneff, and N. Ratel-Ramond, Thermal Barrier Systems and Multi-Layered Coatings Fabricated by Spark Plasma Sintering for the Protection of Ni-Base Superalloys, *Materials Science Forum*. (2012), Vol 654-656, p. 1826-1831.
- [81] H. Guo, S. Gong, K.A. Khor, and H. Xua, Effect of thermal exposure on the microstructure and properties of EB-PVD gradient thermal barrier coatings, *Surface and Coatings Technology*. (2003), p. 23-29.
- [82] D.R. Mumm, A.G. Evans, and I.T. Spitsberg, Characterization of a cyclic displacement instability for a Thermally Grown Oxide in a Thermal Barrier System, *Acta Materialia*. (2001), Vol 49, p. 2329-2340.
- [83] J. Sniezewski, Etude in-situ sous gradient thermique de l'écaillage d'alliage aluminé-formeurs et de barrières thermiques aéronautiques, *Thèse de doctorat*, (2009) : Institut National Polytechnique de Toulouse.

- [84] J.B. Cambon, F. Ansart, J.P. Bonino, and V. Turq, Effect of Cerium Concentration on corrosion resistance and polymerization of hybrid sol-gel coating on martensitic stainless steel, *Progress in Organic Coating*, (2012), 75, p. 486-493.
- [85] A.-P. Romano, M. Fedel, F. Deflorian, and M.-G. Olivier, Silane sol-gel film as pretreatment for improvement of barrier properties and filiform corrosion resistance of 6016 aluminium alloy covered by cathaphoretic coating, *Progress in Organic Coating*, (2011), Vol 72s, p. 695-702.
- [86] M. Schem, T. Schmidt, J. Gerwann, M. Wittmar, M. Veith, G.E. Thompson, I.S. Molchan, T. Hashimoto, P. Skeldon, A.R. Phani, S. Santucci, and M.L. Zheludkevich, CeO₂-filled sol-gel coatings for corrosion protection of AA2024-T3 aluminium alloy, *Corrosion Science*. (2009), Vol 51, p. 2304-2315.
- [87] K.J. Croes, A.J. Vreugdenhil, M. Yan, T.A. Singleton, S. Boraas, and V.J. Gelling, An electrochemical study of corrosion protection by in situ oxidative polymerization in phenylenediamine crosslinked sol-gel hybrid coatings, *Electrochimica Acta*. (2011), Vol 56, p. 7796-7804.
- [88] D.J. Taylor, P.F. Fleig, and R.A. Page, Characterization of nickel titanate synthesized by sol-gel processing, *Thin Solid Films*. (2002), Vol 408, p. 104-110.
- [89] W. Zhang, W. Liu, and C. Wang, Tribological investigations of sol-gel ceramic films, *Science in China*. (2002), Vol 45, p. 84-91.
- [90] W. Liu, Y. Chena, G.-T. Kou, T. Xua, and D.C. Sun, Characterization and mechanical/tribological properties of nano Au-TiO₂ composite thin films prepared by a sol-gel process, *Wear*. (2003), Vol 254, p. 994-1000.
- [91] A.R. Choudhury, T. Ezz, and L. Li, Synthesis of hard nano-structured metal matrix composite boride coatings using combined laser and sol-gel technology, *Materials Science and Engineering A*. (2007), Vol 445-446, p. 193-202.
- [92] X. Orignac, D. Barbier, X.M. Du, R.M. Almeida, O. McCarthy, and E. Yeatman, Sol-gel silica/titania-on-silicon Er/Yb-doped waveguides for optical amplification at 1.5 μm , *Optical Materials*. (1999), Vol 12, p. 1-18.
- [93] Y. Sheng, L. Liang, Y. Xu, D. Wu, and Y. Sun, Low-temperature deposition of the high-performance anatase-titania optical films via a modified sol-gel route, *Optical Materials*. (2008), Vol 30, p. 1310-1315.
- [94] D.D. Claudio, A.R. Phani, and S. Santucci, Enhanced optical properties of sol-gel derived TiO₂ films using microwave irradiation, *Optical Materials*. (2007), Vol 30, p. 279-284.
- [95] R. Moreno, The Role of Slip Additives in Tape-Casting Technology. I: Solvents and Dispersants. *American Ceramic Society Bulletin* (1992), Vol 71, p. 1521-1531.
- [96] J. A. Rogers, Z. Bao, K. Baldwin, A. Dodabalapur, B. Crone, V. R. Raju, V. Kuck, Paper-like electronic displays: large-area rubber-stamped plastic sheets of electronics and microencapsulated electrophoretic inks. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, (2001), Vol 98, p. 4835-4840.

- [97] T. Moritz, W. Eiselt, K. Moritz, Electrophoretic deposition applied to ceramic dental crowns and bridges. *Journal of Materials Science*, (2006), Vol 41, p. 8123–8129.
- [98] . Li, Z. Lü, X. Huang, Z. Liu, K. Chen, X. Sha, G. Li, et W. Su. Preparation of YSZ film by EPD and its application in SOFCs . *Journal of Alloys and Compounds*. (2006), Vol. 424, p.299-303.
- [99] Y-H. Lee, C-W. Kuo, C-J Shih, I-M. Hung, K-Z. Fung, S-B. Wen, M-C. Wang. Characterization on the electrophoretic deposition of the 8 mol% yttria-stabilized zirconia nanocrystallites prepared by a sol-gel process. *Materials Science and Engineering: A*, (2007), Vol. 445-446, p. 347-54.
- [100] V. K. Tolpygo, D. R. Clarke. On the rumpling mechanism in nickel-aluminide coatings: Part II: characterization of surface undulations and bond coat swelling. *Acta Materialia*, (2004), Vol 52, n° 17, p. 5129-5141.
- [101] D. S. Balint, J. W. Hutchinson. An analytical model of rumpling in thermal barrier coatings. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, (2005), Vol 53, n° 4, p. 949-973.
- [102] E. Copin, T. Sentenac, Y. Le Maoult, F. Blas, F. Ansart, V. Vidal, et P. Lours. Feasibility of luminescent multilayer sol-gel thermal barrier coating manufacturing for future applications in through-thickness temperature gradient sensing. *Surface and Coatings Technology*, ICMCTF (2014), Vol 260, p. 90-96.
- [103] J.B. Davis, H.C. Cao, G. Bao and A.G. Evans, *Acta Metallurgica et Materialia*, (1991), Vol 39, n°5, p. 1019-1024.
- [104] J. Colombon et B. Capelle, Contraintes Résiduelles et Nouvelles Technologies, *Recueil de Conférences*, CETIM, 1990, p. 99.
- [105] D. Choulier, Contribution à l'étude de l'adhérence de revêtements projetés à la torche plasma. Modélisation et utilisation de test d'indentation à l'interface. *Thèse de doctorat*, (1989), Université de Technologie Compiègne.
- [106] L.T. Wu, R.T. Wu, X. Zhao, P. Xiao, Microstructure parameters affecting interfacial adhesion of thermal barrier coatings by the EB-PVD method, *Materials Science and Engineering A*, (2014), Vol 594, p. 193-202.
- [107] Y. Liu, V. Vidal, S. Le Roux, F. Blas, F. Ansart, et P. Lours. Influence of isothermal and cyclic oxidation on the apparent interfacial toughness in thermal barrier coating systems. *Journal of the European Ceramic Society*, (2015), Vol 35, n° 15, p. 4269-4275.
- [108] B.K. Jang *, H. Matsubara, Hardness and Young's modulus of nanoporous EB-PVD YSZ coatings by nanoindentation, *Journal of Alloys and Compounds*, (2005), Vol 402, p. 237–241.
- [109] A. Loganathan, et A. S. Gandhi. Effect of phase transformations on the fracture toughness of t' yttria stabilized zirconia. *Materials Science and Engineering: A*, (2006) Vol 556, p. 927-935.
- [110] Maurel, V., E. P. Busso, J. Frachon, J. Besson, et F. N'Guyen. A methodology to model the complex morphology of rough interfaces. *International Journal of Solids and Structures*, (2014), Vol 51, n° 19-20, p. 3293-3302.

- [111] S. Paul, I. O. Golosnoy, J. A. Curran, S. A. Tsipas, A. Cipitria, et T. W. Clyne. Use of the impulse excitation technique to monitor the effect of heat treatment on the mechanical behavior of plasma sprayed TBCs. *The Gordon laboratory*, (2004), présentation interne.
- [112] D.R. Mumm, A.G. Evans. On the role of imperfections in the failure of a thermal barrier coating made by electron beam deposition, *Acta Mater*, (2000), Vol 48, p. 1815-1827.
- [113] S. Le Roux, F. Deschaux-Beaume, T. Cutard, P. Lours, Quantitative assessment of the interfacial roughness in multi-layered materials using image analysis: Application to oxidation in ceramic-based materials, *Journal of the European Ceramic Society*, (2015), Vol 35, p. 1063–1079.
- [114] S. Baleix, G. Bernhart, P. Lours, Oxidation and oxide spallation of heat resistant cast steels for superplastic forming dies, *Materials Science and Engineering. A*, (2002), Vol 327, p. 155-166.
- [115] 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*, (2008), Vol 28, p. 1405-1419.
- [116] H. E. Evans, Oxidation failure of TBC systems: An assessment of mechanisms. *Surface and Coatings Technology*, Proceedings of the 38th International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films (ICMCTF), (2011), Vol 206, n° 7, p. 1512-1521.
- [117] L. Zhou, S. Mukherjee, K. Huang, Y. W. Park, et Y. Sohn. Failure characteristics and mechanisms of EB-PVD TBCs with Pt-modified NiAl bond coats. *Materials Science and Engineering: A*, (2015), Vol 637, p. 98-106.
- [118] P. Hancock, J. R. Nicholls, Application of fracture mechanics to failure surface oxide scales. *Materials Sciences and technology*, (1988), Vol 4, p. 398-406.

Liste des figures

Figure 1 : Schéma du moteur M88 de Snecma [1].....	9
Figure 2 : Micrographie MEB d'un système barrière thermique avec ses différents constituants. Schéma montrant la perte de température dans le système barrière thermique [6]	11
Figure 3 : Cavités à l'interface alumine/(Ni,Pt)Al (zone écaillée) [9].....	12
Figure 4 : Diagramme Transformation - Temps - Température pour une température élevée d'un alliage β -NiAl [18]	14
Figure 5 : Les différentes variétés allotropiques de la zircone : monoclinique, quadratique et cubique [20] ...	15
Figure 6 : Type de phase quadratique en fonction de des paramètres de maille.....	16
Figure 7 : Températures de transformation zircone monoclinique/zircone quadratique [19].....	17
Figure 8 : Diagramme d'équilibre du système ZrO_2 - $Y_{0,5}O_{1,5}$ proposé par Scott [22].....	18
Figure 9 : Evolution du paramètre lié à la phase quadratique de la zircone yttrée en fonction du nombre de moles de $YO_{1,5}$ [25]	18
Figure 10 : Evolution de l'énergie du germe en fonction de sa taille [26].....	19
Figure 11 : Modèle de croissance des dépôts sous vide [26].....	20
Figure 12 : Schéma de montage pour l'élaboration d'une barrière thermique EB-PVD [29].....	21
Figure 13 : Micrographie présentant l'espace inter colonnaire qui est le chemin préférentiel de l'oxygène pour atteindre la couche TGO et la couche d'alumine.	21
Figure 14 : Schéma de montage pour l'élaboration d'une barrière thermique APS [33].....	23
Figure 15 : Différentes étapes de la voie sol-gel [49].....	26
Figure 16 : Représentation des différentes étapes de la technique du trempage retrait.....	27
Figure 17 : Profil thermique associé au frittage du substrat après trempage-retrait [53].....	28
Figure 18 : Illustration de l'écaillage d'une barrière sans renforcement [53].....	28
Figure 19 : Photographie de la surface d'un échantillon partiellement écaillé [53].....	29
Figure 20 : Illustration de renforcement par trempage-retrait du réseau de microfissures avec son profil [54]	30
Figure 21 : Illustration de renforcement par pulvérisation du réseau de microfissures avec son profil [54]....	31
Figure 22 : Distribution des particules dans les dépôts en fonction de l'état des particules en suspension : état stable (a), état flocculé (coagulation réversible) (b), état agrégé (coagulation irréversible) (c).....	34
Figure 23 : Cinq des principales catégories de défaillances pour les systèmes barrières thermiques [61].....	37
Figure 24 : Micrographie de la surface d'une sous couche de type (Ni, Pt)Al après oxydation [62]	38
Figure 25 : Fissuration horizontale parallèle à la couche d'alumine [61].....	39
Figure 26 : Fissuration verticale perpendiculaire à la couche d'oxyde [61]	39
Figure 27 : Deux modes d'écaillage d'après [63].....	40
Figure 28 : Schéma des différentes étapes de la procédure du test avec différents endroits de flexion (a), (b), (c) [67]	43
Figure 29 : Mécanisme d'érosion d'une barrière thermique dans le cas de l'EB-PVD et L'APS [70]	44

Figure 30 : Micrographie d'un endommagement par FOD d'une barrière thermique obtenue par le procédé EB-PVD [69].....	45
Figure 31 : Micrographie d'un endommagement par compaction d'une barrière thermique obtenue par le procédé EB-PVD [69].....	45
Figure 32 : (a) Principe de l'indentation interfaciale des barrières thermiques; (b) Illustration caractéristique de la fissure créée [72].....	46
Figure 33 : a) Photographie du rhéomètre ; b) Schéma d'un viscosimètre cône-plan [78].....	54
Figure 34 : Paramètres de rugosité étudiés a)Ra; b)Rsk.....	56
Figure 35 : Profil caractéristique de la surface d'une barrière thermique élaborée par voie sol-gel.....	56
Figure 36 : Principe de seuillage d'une image réalisée au microscope optique numérique.....	57
Figure 37 : Etapes pour obtenir la surface de chaque cellule.....	58
Figure 38 : Etapes pour l'obtention des longueurs et largeurs de fissures.....	58
Figure 39 : Différentes étapes de la procédure 1 pour obtenir les profils supérieur et inférieur de la couche TGO.....	60
Figure 40 : Etapes de la procédure 2 permettant de remonter à l'épaisseur de la TGO et au nombre de barbules.....	61
Figure 41 : Banc d'oxydation cyclique (EVE) [53].....	63
Figure 42 : Performance thermique du banc d'essai [53].....	64
Figure 43 : Micro-duromètre et table x-y associée.....	65
Figure 44 : Différentes étapes pour l'obtention d'un sol chargé.....	72
Figure 45 : Protocole utilisé pour l'élaboration d'un sol précurseur de zircone yttrée.....	74
Figure 46 : Micrographie montrant les ponts de frittage obtenus pendant le traitement thermique [49].....	75
Figure 47 : Préparation d'une barbotine.....	78
Figure 48 : Structure d'un monoester (à droite) et d'un diester (à gauche) phosphorique.....	79
Figure 49 : Evolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement dans le cas d'une barbotine chargée à 10% en C213.....	79
Figure 50 : Evolution de la viscosité en fonction de la quantité de dispersant Hypermer KD2 à un taux de cisaillement de $100s^{-1}$	80
Figure 51 : Architecture du polyvinylpyrrolidone.....	80
Figure 52 : Evolution de la viscosité en fonction de la quantité de dispersant PVP Mw 3500 à un taux de cisaillement de $100s^{-1}$	81
Figure 53 : Mise en œuvre du sol chargé.....	82
Figure 54 : Evolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement pour les dispersants C213, PVP 3500 et Hypermer KD2.....	83
Figure 55 : Paramètres du traitement thermique de frittage des échantillons après trempage-retrait [53]...	85
Figure 56 : Photographie du montage utilisé pour le colmatage par électrophorèse.....	87
Figure 57 : Micrographie MEB illustrant la faisabilité du renforcement par électrophorèse. Cas d'une BT _{C213} renforcée à 200 V pendant 5 min.....	88

Figure 58 : Différentes étapes de l'analyse d'image permettant d'évaluer le diamètre moyen équivalent des cellules pour chaque dispersant	90
Figure 59 : Comparaison des distributions des différents paramètres selon le dispersant utilisé	93
Figure 60 : Etapes de l'analyse d'image permettant de déterminer les paramètres de longueurs des réseaux de microfissures	96
Figure 61 : Distribution de densité de cellules et densité de fissures en fonction des paramètres de longueur à différentes viscosités de sol chargés.....	98
Figure 62 : Comparaison de barrières thermiques colmatées et non colmatées dans le cas du dispersant PVP	101
Figure 63 : Distribution des densités de cellules et de fissures en fonction des paramètres de longueur pour des échantillons non colmatés et colmatés.....	102
Figure 64 : Paramètres de rugosité étudiés a)Ra; b)Rsk.....	104
Figure 65 : Profil caractéristique d'une barrière thermique.....	105
Figure 66 : Profil caractéristique a) $BT_{C213-NC}$ et b) BT_{PVP-NC}	105
Figure 67 : Evolution des paramètres de rugosité en fonction des échantillons étudiés.....	106
Figure 68 : Profils caractéristiques de BT_{PVP-NC} à plusieurs viscosités de sol chargé	107
Figure 69 : Evolution des paramètres de rugosité en fonction des échantillons caractérisés.....	108
Figure 70 : Profils caractéristiques des échantillons après colmatage du réseau de microfissures.....	109
Figure 71 : Evolution des paramètres de rugosités en fonction du renforcement des échantillons.....	110
Figure 72 : Disposition des échantillons dans le banc d'essai à t_0	112
Figure 73 : Evolution de la surface des barrières thermiques après a) 0 cycle; b) 275 cycles.....	114
Figure 74 : Evolution de l'endommagement en fonction du nombre de cycles d'oxydation	115
Figure 75 : Evolution du réseau de microfissures avant et après oxydation (épaisseur de barrière thermique de $140 \mu m$)	115
Figure 76 : Schéma récapitulatif de la durabilité des divers systèmes.....	116
Figure 77 : Mécanisme d'endommagement de barrière thermique proposé par Lisa Pin [53] dans le cas d'échantillons renforcés par pulvérisation	117
Figure 78 : Proposition de mécanisme d'endommagement dans le cas d'un échantillon PVP non renforcé. b et c sont des zooms au niveau de l'interface.....	117
Figure 79 : Microscopie en coupe de l'échantillon PVP non colmaté après 1162 cycles.....	118
Figure 80 : Microscopie en coupe de l'échantillon PVP renforcé par pulvérisation après 1346 cycles.....	118
Figure 81 : Comparaison de barrières thermiques en fonction de leur épaisseur: a) PVP-NC-250 ; d) PVP-NC-98; g) PVP-NC-250.....	120
Figure 82 : Distribution des densités de cellules et de fissures en fonction des paramètres de longueur pour des épaisseurs de barrière thermique différentes après frittage.....	121
Figure 83 : Etat des réseaux de microfissures après 228 cycles	123
Figure 84 : Etat des réseaux de microfissures après 322 cycles	124
Figure 85 : Etat de surface des échantillons après 493 cycles pour le PVP-NC-187 et PVP-NC-98 et après 762 cycles pour le PVP-NC-187	124

Figure 86 : Evolution du taux de cellules en fonction du diamètre équivalent pour chaque échantillon en fonction du vieillissement.....	126
Figure 87 : Evolution du taux de cellules en fonction de la largeur de fissures moyenne pour chaque échantillon en fonction du vieillissement.....	128
Figure 88 : Epaisseur de la couche d'oxyde d'alumine TGO en fonction du temps équivalent de maintien à 1100°C, (1050°C et 1150°C lorsque cela est mentionné) pour différents types de barrières thermiques EB-PVD et sol-gel.....	139
Figure 89 : Echantillons EB-PVD utilisés pour les tests d'indentation interfaciale [83].....	140
Figure 90 : Porte échantillons utilisé pour les tests d'indentation interfaciale.....	142
Figure 91 : Micrographies MEB d'un essai d'indentation sur un échantillon EB-PVD oxydé 100 h à 1100°C (a) (c); et d'un échantillon sol-gel oxydé 100 h à 1050°C (b) (d).....	143
Figure 92 : Représentation schématique du principe de détermination de la charge critique P_c et de la taille de la fissure générée [107].....	144
Figure 93 : Exemple de test de nano-indentation sur un échantillon EB-PVD, a) Courbe caractéristique (charge-décharge en fonction de la pénétration) ; b) Photographie de l'empreinte associée à cet essai.....	146
Figure 94 : Exemple de test de nano-indentation sur un échantillon EB-PVD, a) Courbe caractéristique (charge-décharge fonction de la pénétration) ; b) Photographie de l'empreinte associée à cet essai.....	147
Figure 95 : Evolution du module d'élasticité en fonction de la dureté dans le cas d'essais en nano-indentation dans les cas de barrière thermique sol-gel.....	148
Figure 96 : Courbe maîtresse d'indentation et courbes de fissuration des barrières thermiques EB-PVD pour la détermination de la charge critique P_c et de la longueur de fissure critique a_c correspondant à chaque condition de vieillissement [107].....	150
Figure 97 : Variation de la ténacité interfaciale en fonction du vieillissement en température [107].....	152
Figure 98 : Micrographies d'une barrière thermique sol-gel. a) Observation surfacique montrant le réseau de microfissures interconnectées issu du traitement thermique de frittage ; b) Observation en coupe montrant la porosité volumique homogène et équi-répartie.....	153
Figure 99 : Courbe maîtresse d'indentation et courbes de fissuration des barrières thermiques sol-gel pour la détermination de la charge critique P_c et de la longueur de fissure critique a_c correspondant à chaque condition de vieillissement.....	154
Figure 100 : Comparaison des courbes de fissuration des barrières thermiques EB-PVD et sol-gel à l'état non vieilli et des configurations locales des intersections avec les courbes d'indentation.....	155
Figure 101 : Photographie de surface de BT_{EB-PVD} avant oxydation (a et b) et après 1480 cycles (c et d) en lumière normale et lumière rasante [53]; Barrières thermiques EB-PVD 1100°C-100h e) début de refroidissement ; f) fin de refroidissement.....	156
Figure 102 : Micrographies montrant l'endommagement « par cellules » des BT sol-gel non renforcées [53].....	157
Figure 103 : Evolution, pour chaque condition de vieillissement, de la ténacité apparente de la barrière thermique sol-gel en fonction des paramètres de dureté $H_{TC(SG)}$ et du module d'élasticité $E_{TC(SG)}$ issus des analyses de nano-indentation.....	158

<i>Figure 104 : Evolution, pour chaque condition de vieillissement, de la ténacité apparente de la barrière thermique sol-gel, en fonction du module d'élasticité ETC (SG) pour la valeur de dureté HTC (SG) = 0,73 GPa mesuré par micro-indentation.....</i>	<i>159</i>
<i>Figure 105 : Détermination des ténacités apparentes à partir des points de convergence des deux méthodes nano et micro indentation.....</i>	<i>160</i>
<i>Figure 106 : Dispositif d'excitation de vibration acoustique utilisé dans le but de déterminer le module d'élasticité.....</i>	<i>161</i>
<i>Figure 107 : Comparaison, pour chaque condition de vieillissement, des ténacités interfaciales apparentes des barrières thermiques issues des voies sol-gel et EB-PVD (selon les modèles nano et micro) et EB-PVD (selon le modèle nano).....</i>	<i>162</i>
<i>Figure 108 : Carte de fissuration des barrières thermiques EB-PVD en fonction des conditions d'oxydation basée sur le critère d'épaisseur de la couche d'alumine [107].....</i>	<i>164</i>
<i>Figure 109 : Micrographies MEB en coupe de barrières thermiques EB-PVD (a) non vieilli, et vieillie 100 heures (b) à 1050°C, (c) à 1100°C, (d) à 1150°C et (e) variation de l'indice de plissement interfacial en fonction des conditions d'oxydation [107].....</i>	<i>167</i>
<i>Figure 110 : Evolution de l'indice de plissement normalisé, mesuré pour les interfaces sur le profil supérieur et inférieur et pour le profil médian de la TGO, en fonction de la température de vieillissement.....</i>	<i>169</i>
<i>Figure 111 : Valeurs normalisées de l'indice de plissement pour des vieillissements à 1100°C en oxydation isotherme et en oxydation cyclique (100 cycles de 1 heure).....</i>	<i>169</i>
<i>Figure 112 : Evolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde et de la densité de barbules en fonction des conditions de vieillissement isotherme et cyclique [113].....</i>	<i>170</i>
<i>Figure 113 : Mécanismes d'initiation et de propagation de fissures en fonction du vieillissement en température.....</i>	<i>172</i>
<i>Figure 114 : Micrographies des interfaces des barrières thermiques a) sol-gel ; b) EB-PVD. Vue détaillée de l'interface de la barrière thermique sol-gel et méthodologie utilisée pour mesure l'indice de tortuosité des profils supérieur et inférieur.....</i>	<i>173</i>
<i>Figure 115 : Evolution de l'énergie élastique en fonction du vieillissement menant à l'écaillage de la barrière.....</i>	<i>174</i>
<i>Figure 116 : Photographie de surface de BT_{SG} avant oxydation (a et b) et après 1480 cycles (c et d) en lumière normale et lumière rasante [53].....</i>	<i>175</i>

Liste des tableaux

<i>Tableau 1 : Teneur en éléments constituant le superalliage AM1.....</i>	<i>11</i>
<i>Tableau 2 : Volume des différents produits pour élaborer un sol de 25 mL.....</i>	<i>73</i>
<i>Tableau 3 : Pourcentages massiques des différents constituants du sol chargé.....</i>	<i>76</i>
<i>Tableau 4 : Différents dispersants utilisés pour l'étude</i>	<i>77</i>
<i>Tableau 5 : Température de dégradation des dispersants utilisés.....</i>	<i>77</i>
<i>Tableau 6 : Quantités des précurseurs pour l'élaboration d'un sol dans le nouveau protocole.....</i>	<i>82</i>
<i>Tableau 7 : Sol chargé de YSZ commerciale Tosoh-8Y à 20%.....</i>	<i>86</i>
<i>Tableau 8 : Sol chargé de YSZ commerciale Tosoh-8Y à 10%.....</i>	<i>86</i>
<i>Tableau 9 : Identification des échantillons et paramètres d'élaboration dans le cas de cette étude</i>	<i>89</i>
<i>Tableau 10 : Récapitulatif des résultats obtenus pour les paramètres des réseaux de microfissures suivant le dispersant.....</i>	<i>94</i>
<i>Tableau 11 : Nomenclature des échantillons et paramètres opératoires.....</i>	<i>95</i>
<i>Tableau 12 : Résumé des résultats des paramètres pour chaque viscosité</i>	<i>99</i>
<i>Tableau 13 : Echantillons utilisés pour comparer des barrières thermiques renforcées et non renforcées....</i>	<i>100</i>
<i>Tableau 14 : Résumé des résultats obtenus sur les conséquences des 2 types de colmatage</i>	<i>103</i>
<i>Tableau 15 : Tableau récapitulatif des échantillons utilisés pour les tests en oxydation cyclique</i>	<i>112</i>
<i>Tableau 16 : Différentes épaisseurs des échantillons utilisés lors de cette étude pour le dispersant PVP à 1%_{mas}, un taux d'humidité de 35% et une température de 24,1°C.....</i>	<i>119</i>
<i>Tableau 17 : Résumé des conditions de vieillissement des barrières thermiques EB-PVD et sol-gel destinées aux tests d'indentation interfaciale</i>	<i>141</i>
<i>Tableau 18 : Paramètres caractéristiques du système sollicité lors de l'indentation interfaciale.....</i>	<i>148</i>
<i>Tableau 19 : Charges critiques, tailles critiques de fissure et ténacités interfaciales apparentes des barrières thermiques EB-PVD issues des essais d'indentation interfaciale</i>	<i>150</i>
<i>Tableau 20 : Charges critiques et tailles critiques de fissures des barrières thermiques sol-gel issues des essais d'indentation interfaciale.....</i>	<i>154</i>
<i>Tableau 21 : Ténacités apparentes des barrières thermiques sol-gel en fonction du vieillissement et de la dureté du revêtement.....</i>	<i>160</i>
<i>Tableau 22 : Résultats de ténacité apparente pour des revêtements EB-PVD et des revêtements sol-gel.</i>	<i>163</i>

La voie sol-gel pour la mise en œuvre de barrières thermiques aéronautiques : optimisation du procédé et étude de leur comportement mécanique

Résumé

Les principaux objectifs de ces travaux de thèse sont d'une part d'optimiser le protocole d'élaboration des barrières thermiques (BT) issues de la voie sol-gel et d'autre part de caractériser l'adhérence de ces barrières thermiques mais aussi de proposer des pistes en vue d'augmenter la durée de vie de celles-ci.

Tout d'abord, une première étude a porté sur le choix et la validation d'un nouvel agent dispersant pour optimiser la formulation du sol chargé permettant la mise en forme des barrières thermiques. Ainsi, ce changement de dispersant a généré une microstructure conduisant à une augmentation significative de la durée de vie du système en oxydation cyclique mais a aussi permis de simplifier le protocole d'élaboration puisque l'étape de colmatage, jusqu'alors nécessaire, a été supprimée. L'étude paramétrique de la microstructure surfacique des barrières thermiques a montré que le réseau de microfissures formé initialement restait stable en fonction du vieillissement avec la création d'un sous-réseau microfissuré.

Pour comprendre les mécanismes d'endommagement des barrières thermiques sol-gel et les confronter à ceux des barrières thermiques industrielles EB-PVD, la méthode d'indentation interfaciale a été retenue pour sonder l'interface revêtement/substrat. Ainsi des valeurs de ténacités apparentes ont pu être déterminées afin de comparer les adhérences des BT_{SG} et des BT_{EB-PVD}. A partir de ces résultats, des modèles phénoménologiques d'endommagement ont été imaginés. Pour les BT_{EB-PVD}, l'initiation et la propagation de fissures restent localisées à l'interface barrière thermique/sous-couche de liaison, d'un côté ou de l'autre de l'oxyde de croissance selon les conditions, alors que pour les BT_{SG}, l'endommagement est induit par la libération d'énergie élastique stockée dans le système qui augmente en fonction du vieillissement.

Mots clés : Sol-gel, Barrière Thermique, Zircane Yttriée, Indentation Interfaciale, Ténacité Apparente, Oxydation Cyclique

Sol-gel route for manufacturing thermal barrier coatings : Process optimisation and mechanical behaviour

Abstract

The main objectives of this PhD are first to improve and optimise the elaboration protocol of thermal barrier coatings (TBC) manufactured by the sol-gel route and then to characterise their adhesion and investigate the possibility to enhance their lifetime.

A preliminary study is focused on the selection and validation of a new dispersing agent to optimise the composite sol formulation before shaping TBC. Indeed, the new dispersant induced a microstructure allowing to significantly increase the cyclic oxidation lifetime of the system but also to simplify the elaboration process as the reinforcement step was suppressed. The parametric study of TBC surface microstructure proved that the initial micro-cracks network remained stable during ageing including the formation of a crack sub-network.

To understand the damage mechanisms of sol-gel TBC and to compare them to those corresponding to industrial EB-PVD TBC, the method of interfacial indentation was developed to investigate the substrate/top-coat interface. The apparent toughness values were determined to compare both BT_{SG} and BT_{EB-PVD} adhesions. From these results, phenomenological models for damage mechanisms were proposed. For BT_{EB-PVD}, crack initiation and propagation are located at the top-coat/bond-coat interface, either on one side or the other side of the thermally grown oxide (TGO) depending of the conditions. For BT_{SG}, the damage is a consequence of the release of the elastic strain energy stored in the system, increasing with the ageing temperature.

Keywords : Sol-gel, Thermal Barrier Coating, Yttria Stabilized Zirconia, Interfacial Indentation, Apparent Toughness, Cyclic Oxidation