



**HAL**  
open science

# Etude du comportement thermomécanique de la YSZ projetée plasma sous vieillissement hydrique

Gaëlle Leclercq

► **To cite this version:**

Gaëlle Leclercq. Etude du comportement thermomécanique de la YSZ projetée plasma sous vieillissement hydrique. Matériaux. INSA de Lyon, 2014. Français. NNT : 2014ISAL0002 . tel-01208021

**HAL Id: tel-01208021**

**<https://theses.hal.science/tel-01208021>**

Submitted on 1 Oct 2015

**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.

Thèse

# **Etude du comportement thermomécanique de la YSZ projetée plasma sous vieillessement hydrique**

*Présentée devant*

**L'Institut national des sciences appliquées de Lyon**

Pour obtenir

**Le grade de docteur**

Formation doctorale

Microstructure et comportement mécanique

et macroscopique des matériaux-Génie des matériaux

École doctorale

École doctorale matériaux de Lyon

Par

**Leclercq Thomas Gaëlle**

Soutenue le **10 janvier 2014** devant la Commission d'examen

Jury MM. :

<b>Lambert S.</b>	CEA, DAM, Le Ripault (Invité)
<b>Huchet G.</b>	CEA, DAM, Le Ripault (Invité)
<b>Chevalier J.</b>	Professeur, INSA, Lyon (Invité)
<b>Olagnon C.</b>	Professeur, INSA, Lyon (Invité)
<b>Denoirjean A.</b>	Professeur, SPCTS, Limoges (Rapporteur)
<b>Bertrand G.</b>	Professeur, CIRIMAT-ENSIACET (Rapporteur)
<b>Estevez R.</b>	Professeur, SIMAP, Grenoble (Président du Jury)



# Remerciements

Je voudrais tout d'abord adresser mes sincères remerciements aux personnes m'ayant données l'opportunité de réaliser cette thèse au sein du laboratoire microstructure et comportement. Je pense ici à *Sébastien Lambert*, *Guillaume Savignat* et *Christophe Tallaron* pour leur accueil des plus chaleureux.

Ce travail est le résultat d'une belle collaboration entre le CEA Le Ripault et le laboratoire MATEIS de l'INSA de Lyon avec qui le laboratoire travaille depuis des années. Je tiens ici à remercier les enseignant-chercheurs et thésards de MATEIS pour le temps qu'ils ont consacré à chacune de mes venues. Pour ma défense, je promets ne rien avoir cassé ! À l'exception des éprouvettes de zircone qui ont en effet chuté plus d'une fois. Pour être plus précise, merci à vous deux *Christian* et *Jérôme* pour m'avoir mis sur la voie de la mécanique. Je crois que je commence enfin à m'y sentir bien !

Après plus de trois ans et demi sur le centre, j'avoue avoir du rendre les clés de ma deuxième maison. Ce n'est pas plus mal, je commençais à me sentir à l'étroit avec mon nouveau compagnon de route dans le bureau. Merci à toi *Pascal* pour ces quelques moments de bonnes humeurs, qui avaient généralement lieu vers 15h40 lorsque tu sortais ton goûté et les odeurs du placard.

En parlant de bons moments, j'avais aussi mes compagnons de jeux, qui par la même occasion m'ont formés aux techniques du laboratoire, tentés de me formater dans mon quotidien et dans le pire des cas m'ont supportés. Je ne veux pas dire que je suis d'un tempérament difficile mais disons pas toujours commode ou pour d'autres pas facile à cerner ..... . Je souhaite ici leurs exprimer toute ma gratitude car une vie de laboratoire c'est comme une vie de famille, je dis bien presque !!! J'adresse toutes mes pensées dans l'ordre des bureaux à *Elodie*, *Jean Louis*, *Anne Marie*, *Guillaume* et *Jean Phi*.

Et en parlant famille, il me reste surtout à remercier *mon père de la Sciences*, qui a mené plus d'une action pour la réussite de cette thèse mais aussi mon intégration dans le labo. Nous concernant, le cordon est définitivement coupé ! Mais je saurai me souvenir de toi. Je fais référence à *Sébastien Lambert* pour son encadrement, son investissement, sa confiance et sa patience accordée durant ces années écoulées. Je crois que tu peux le dire maintenant « bonne thèse = bons encadrants » et je te crois plus que jamais. Merci encore pour tout.

Une thèse c'est en effet de l'investissement et d'ailleurs un grand nombre de personnes y ont contribué de près comme de loin. Je citerai ici le personnel agréable du laboratoire de projection : *Luc Bianchi*, *Séchel Methout* et *Fabrice Pelluard* pour la partie élaboration. Un peu plus près de moi dans les locaux, je pense à *Evelyne Estrade*, *Benoît Minot* et *Patrick Grégoire* qui également ont partagé mon quotidien.

Pour finir un grand merci à tous ces gens référencés ici (j'espère avoir fait le tour de tout le monde) ainsi qu'à *Cédric Thomas* pour son soutien. Enfin, merci à *Alain Denoirjean*, *Ghislaine Bertrand* et *Rafael Estevez* d'avoir acceptés d'être membre du Jury de ce travail.

# Présentation générale

Depuis une quinzaine d'années, les barrières thermiques (TBC : Thermal Barrier Coatings) sont utilisées pour protéger les aubes de turbines aéronautiques mais aussi terrestres. Ces systèmes font l'objet de nombreuses études afin d'améliorer leurs performances tant mécaniquement que thermiquement. Un des moyens pour obtenir ces bonnes propriétés fonctionnelles consiste à déposer sur les aubes une couche céramique de zircone yttrée (YSZ) partiellement stabilisée à 6-8 % massique en  $Y_2O_3$ , par projection plasma ou EBPVD. Ce matériau est en effet utilisé en raison de ses propriétés intéressantes, en particulier sa ténacité élevée pour une céramique, son fort coefficient de dilatation, sa faible conductivité thermique, sa bonne stabilité chimique et structurale... De nombreuses études s'intéressent au comportement de ces matériaux dans leurs conditions d'utilisation. Les performances de ce type de système apparaissent fortement dégradées par les conditions extérieures lorsque le moteur est en activité (particules métalliques en amont, débris, vapeur d'eau).

La littérature n'est pas féconde sur leur stabilité dans des conditions de stockage, c'est-à-dire pour une température et une hygrométrie ambiante sur le long terme. De ce point de vue la zircone yttrée frittée 3Y-TZP (5,1 % massique en  $Y_2O_3$ ), bonne candidate pour les applications biomédicales, a pour sa part fait l'objet de nombreuses investigations. Du fait d'une transformation de phase quadratique (t en référence à « *tetragonal* ») vers une phase plus stable monoclinique (m), une dégradation de ses propriétés mécaniques a pu être mise en évidence au cours du temps. Cette transformation de phase s'accompagne d'un accroissement de volume de 4 à 6 %. Cette évolution est constatée pour des traitements basse température (inférieure à 150 °C), contrairement aux conditions d'utilisation des aubes de turbine, et pour un stockage en environnement humide. La présence entraîne une transformation des grains quadratiques vers la phase monoclinique, conduisant ainsi à une augmentation d'une part de la rugosité et d'autre part de la microfissuration du matériau. Les défauts ainsi générés peuvent conduire dans certains cas à une rupture différée du matériau et donc à une limite de sa fiabilité sur le long terme.

A ce stade, la nécessité de garantir la durée de vie des pièces de zircone yttrée projetée plasma, stockées en environnement humide et à basse température, s'avère indispensable pour mieux appréhender le comportement mécanique dans le temps du matériau dans un système TBC. En effet, la YSZ est aussi stabilisée sous une forme quadratique mais avec une forte métastabilité liée au mode d'élaboration. Existe-t-il des phénomènes de dégradation similaires à ceux observés pour la 3Y-TZP en atmosphère humide ? Ceci justifie le choix de notre étude.

Les résultats obtenus dans le cadre de cette thèse s'inscrivent dans une collaboration entre l'INSA de Lyon et le CEA Le Ripault. Celle-ci fait suite aux travaux concernant la fissuration sous critique de céramiques frittées de type ferrite. La démarche opérée est fondée sur une approche principalement expérimentale visant à corréliser les propriétés mécaniques (module d'Young, contrainte à rupture, ténacité) des dépôts de YSZ projetée plasma autoportés, aux propriétés structurales et microstructurales au cours du temps.

L'objectif de cette thèse a ainsi été la mise en évidence de l'évolution d'indicateurs de vieillissement et de proposer une quantification de la dégradation du matériau à travers un modèle mathématique fondé sur la phénoménologie constatée. Pour cela, des mesures en flexions 3 points ainsi qu'en double torsion ont été effectuées régulièrement sur des éprouvettes vieillies dans des

enceintes climatiques spécialement adaptées aux études de vieillissement. Les investigations microstructurales et structurales ont été réalisées par diffraction des rayons X, des neutrons et microscopie électronique à balayage.

La première partie du manuscrit propose une description succincte des caractéristiques de la zircone yttrée ainsi que du procédé d'élaboration par projection plasma. Elle permettra ainsi au lecteur de mieux appréhender les propriétés de la YSZ élaborée avec ce procédé. Une attention plus particulière relative aux propriétés de ce revêtement est présentée. Dans un deuxième temps les conditions opératoires sont détaillées pour les différentes méthodes de caractérisation utilisées de manière récursive, en particulier pour les propriétés microstructurales et mécaniques.

Dans la seconde partie, une présentation des résultats de la caractérisation fine de l'état initial de dépôts autoportés offre une description fidèle du matériau avant vieillissement. Ceci a pour objectif d'établir une référence pour la YSZ, et de sélectionner les indicateurs et les techniques de caractérisation les plus pertinents dans l'étude du vieillissement. Une description des principaux résultats obtenus pour celle-ci est présentée, mettant en évidence une évolution des propriétés microstructurales et mécaniques des dépôts issus de trois lots de projection. Un premier modèle fondé sur l'étude statistique a pu être proposé. Il permet de prévoir les évolutions des dépôts autoportés de 500  $\mu\text{m}$ . Les paramètres ont été affinés à partir d'un programme spécifique à partir d'une approche Monte-Carlo.

# Table des matières

Présentation générale.....	4
<b><u>PARTIE A .....</u></b>	<b><u>11</u></b>
<b><u>ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....</u></b>	<b><u>11</u></b>
<b>A.I DE LA ZIRCONÈ À LA ZIRCONÈ YTTRIÉE .....</b>	<b>12</b>
A.I.1 INTRODUCTION .....	12
A.I.2 STRUCTURE DE LA ZIRCONÈ PURE.....	12
A.I.3 STABILISATION DE LA ZIRCONÈ .....	13
A.I.4 DIAGRAMME DE PHASE ZIRCONÈ-YTTRINE .....	14
A.I.5 PHASES QUADRATIQUES DU SYSTÈME ZIRCONÈ-YTTRINE .....	16
A.I.5.1 Transformation de phase de la zircone yttriée .....	18
A.I.5.2 Mécanismes de vieillissement .....	19
A.I.6 PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES .....	21
<b>A.II LA PROJECTION PLASMA .....</b>	<b>22</b>
A.II.1 PROCÉDÉS INDUSTRIELS POUR LA PROJECTION DES CÉRAMIQUES.....	22
A.II.2 PRINCIPE DE LA PROJECTION PAR PLASMA D'ARC SOUFFLÉ .....	22
A.II.3 MICROSTRUCTURE DES DÉPÔTS PLASMA ET ANALYSES .....	23
A.II.4 CONTRAINTES DANS LES DÉPÔTS PLASMA .....	25
A.II.4.1 Contraintes de trempé .....	26
A.II.5 CONTRAINTES THERMIQUES .....	26
A.II.5.1 Contraintes résiduelles .....	27
A.II.6 RELATION PROCÉDÉ-PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES.....	28
<b>A.III MATÉRIAU D'ÉTUDE : PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DE LA ZIRCONÈ YTTRIÉE 8 % MASSIQUE PROJETÉE PLASMA (YSZ).....</b>	<b>29</b>
A.III.1 ASSEMBLAGES .....	29
A.III.2 CAS DES BARRIÈRES THERMIQUES (THERMAL BARRIER COATING) : YSZ / NiCrAlY / SUPERALLIAGE .....	29
A.III.3 CAS D'UN SYSTÈME BI-COUCHE DE TYPE YSZ/ACIER.....	31
A.III.4 LE COMPORTEMENT MÉCANIQUE DE LA YSZ AUTOPORTÉE .....	31
A.III.4.1 Les techniques de caractérisation .....	31
A.III.4.2 Comportement non linéaire, dissymétrique et anisotrope.....	34
A.III.4.3 Influence de poudre à projeter .....	36
A.III.5 FISSURATION DANS LES CÉRAMIQUES .....	37
A.III.5.1 Ténacité dans les céramiques monolithiques .....	38
A.III.5.2 Fissuration lente dans les céramiques monolithiques .....	38
A.III.5.3 Ténacité de la YSZ projetée plasma autoportée .....	40
<b>Bilan bibliographique .....</b>	<b>41</b>

**PARTIE B..... 43**

**DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX ET PROTOCOLES..... 43**

**B.I VIEILLISSEMENT NATUREL ET ACCÉLÉRÉ .....44**

B.I.1 STOCKAGE EN ENCEINTE CLIMATIQUE ..... 44

B.I.2 STOCKAGE EN AUTOCLAVE..... 45

**B.II CARACTÉRISATIONS STRUCTURALES ET MICROSTRUCTURALES .....45**

B.II.1 DIFFRACTION DES RAYONS X ..... 45

B.II.2 MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE (MEB)..... 45

B.II.3 PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE D'ANALYSE D'IMAGES ..... 46

**B.III CARACTÉRISATIONS MÉCANIQUES.....48**

B.III.1 ESSAI DE TRACTION..... 48

B.III.2 ESSAIS DE FLEXION ..... 49

B.III.3 ANALYSE STATISTIQUE ..... 50

B.III.4 ESSAIS DE DOUBLE TORSION (DT)..... 51

*B.III.4.1 Dispositif et configuration de l'essai..... 51*

*B.III.4.2 Expression du facteur d'intensité de contrainte  $K_I$  et de la vitesse de propagation  $v$  ..... 52*

B.III.5 ESSAIS DE FATIGUE STATIQUE ..... 54

*B.III.5.1 Dispositifs acier/plexiglas ..... 54*

*B.III.5.2 Calibration des bancs d'essai ..... 54*

**CHAPITRE I..... 57**

**CARACTÉRISATION DE LA YSZ À  $T_0$  ..... 57**

**I.1 ELABORATION DES REVÊTEMENTS .....58**

I.1.1 NATURE ET COMPOSITION DE LA POUDRE DE DÉPART..... 58

I.1.2 PARAMÈTRES DE PROJECTION..... 59

I.1.3 LOTS DE MATIÈRE..... 59

**I.2 MICROSTRUCTURE ET STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE DES DÉPÔTS .....60**

I.2.1 MICROSTRUCTURE ..... 60

*I.2.1.1 Observations préliminaires du matériau..... 60*

*I.2.1.2 Observation par MEB (splats, pores et fissures)..... 60*

*I.2.1.3 Observation par EBSD (grains) ..... 62*

I.2.2 STRUCTURE ..... 62

*I.2.2.1 Pourquoi la diffraction des neutrons ? ..... 62*

*I.2.2.2 Diffractogramme de la YSZ..... 63*

**I.3 PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES .....65**

I.3.1 LOI DE COMPORTEMENT ..... 65

*I.3.1.1 Résultats d'essais de traction monotone ..... 65*

*I.3.1.2 Résultats d'essais de flexion 4 points monotone ..... 66*

*I.3.1.3 Résultats d'essais de flexion 3 points monotones ..... 68*

I.3.1.4 Résultats d'essais de flexion cyclés .....	69
<b>Bilan partiel .....</b>	<b>70</b>
I.3.2 COMPARAISON DES MODULES D'ÉLASTICITÉ MESURÉS PAR DIFFÉRENTES TECHNIQUES .....	71
I.3.2.1 Approche macroscopique .....	71
I.3.2.2 Approche microscopique : mesure du module local.....	72
I.3.3 ETUDE DU COMPORTEMENT À RUPTURE .....	72
I.3.3.1 Résultats d'essais de flexion 3 points .....	72
I.3.3.2 Analyse statistique de Weibull.....	73
I.3.3.3 Taille de défaut critique .....	74
I.3.4 COURBES V-K <sub>I</sub> EN DOUBLE TORSION .....	75
<b>Bilan partiel .....</b>	<b>80</b>

## **CHAPITRE II .....** **82**

### **VIEILLISSEMENT DE LA YSZ PROJÉTÉE PLASMA .....** **82**

<b>II.1 PROGRAMME DE VIEILLISSEMENT .....</b>	<b>83</b>
II.1.1 DURÉES DE STOCKAGE .....	83
II.1.2 EXPÉRIENCES PRÉLIMINAIRES .....	84
<b>II.2 EVOLUTION DES INDICATEURS PHYSICO-CHIMIQUES .....</b>	<b>85</b>
II.2.1 ANALYSES CHIMIQUES ET STRUCTURALES .....	85
<b>Bilan partiel .....</b>	<b>87</b>
II.2.2 EVOLUTIONS MICROSTRUCTURALES .....	87
II.2.2.1 Analyse statistique du taux de fissures .....	87
II.2.2.2 Quantification du réseau de fissures par diffusion des neutrons aux petits angles (DNPA).....	92
<b>II.3 EVOLUTION DES INDICATEURS MÉCANIQUES .....</b>	<b>95</b>
II.3.1 LOI DE COMPORTEMENT .....	95
II.3.2 SUIVI DU MODULE D'ÉLASTICITÉ.....	97
II.3.2.1 Etude en flexion monotone (500 μm) .....	97
II.3.2.2 Influence de l'épaisseur (500 μm et 2 mm) .....	100
II.3.2.3 Etude par DMA et technique vibratoire (500 μm et 2 mm).....	101
<b>Bilan partiel .....</b>	<b>102</b>
II.3.3 SUIVI DES CONTRAINTES À RUPTURE EN FLEXION 3 POINTS.....	102
II.3.3.1 Résultats des évolutions relatives au programme de vieillissement .....	102
II.3.3.2 Résultats des évolutions relatives au programme de fissuration .....	105
<b>Bilan partiel .....</b>	<b>106</b>
II.3.4 COURBES V-K <sub>I</sub> .....	107
II.3.5 SEUIL DE FISSURATION K <sub>I0</sub> .....	109
II.3.6 ETUDE COMPLÉMENTAIRE : TRAITEMENT SOUS VIDE .....	110

**CHAPITRE III..... 112**

**MODÈLE PRÉVISIONNEL DU VIEILLISSEMENT DE LA YSZ**  
**AUTOPORTÉE 500  $\mu$ M..... 112**

**III.1 COMPORTEMENT À LA RUPTURE ..... 113**

    III.1.1 DÉMARCHE EMPLOYÉE ET OUTILS STATISTIQUES ..... 113

    III.1.2 MODÈLE PRÉVISIONNEL ..... 114

    III.1.4 MÉTHODE D'ÉVALUATION PAR MONTE-CARLO..... 117

*III.1.4.1 Hypothèse d'uniformité des trois lots utilisés dans le programme de vieillissement..... 118*

*III.1.4.2 Prise en compte d'une spécificité entre les trois lots utilisés dans le programme de vieillissement ..... 119*

**III.2 DISCUSSION ..... 122**

    III.2.1 COMPARAISON ENTRE LES MODÈLES..... 122

*III.2.1.1 Résultats obtenus en prenant en compte une spécificité entre les trois lots utilisés dans le programme de vieillissement ..... 123*

*III.2.1.2 Validation du modèle pour un vieillissement basse température..... 125*

**Bilan partiel ..... 126**

**Bilan et perspectives..... 128**

**Annexe 1..... 133**

**Annexe 2..... 134**

**Annexe 3..... 135**

**Annexe 4..... 137**

**Annexe 5..... 140**

**Annexe 6..... 142**

**Références bibliographiques ..... 143**

**Liste des Figures..... 151**

**Liste des Tableaux..... 154**



# Partie A

## Etude bibliographique

## A.I De la zirconne à la zirconne yttrée

### A.I.1 Introduction

A l'état naturel, la principale source de zirconne ( $ZrO_2$ ) se trouve dans des minéraux tels que la baddeleyte (elle contient environ 80% à 90% de  $ZrO_2$ ) et le zircon ( $ZrSiO_4$ ), d'où elle est extraite puis purifiée. Cette dernière étape est nécessaire à la récupération de la zirconne car celle-ci contient après extraction divers oxydes ( $Fe_2O_3$ ,  $HfO_2$ ). Les traitements par voie chimique et plasma sont largement utilisés pour la purification de la zirconne [1].

La zirconne nécessite d'être dopée par exemple par l'yttrium afin de posséder les propriétés requises pour les différentes applications usuelles, les plus rencontrées étant : l'orthopédie (prothèses de hanche, prothèses dentaires) pour lesquelles la zirconne est dopée à 3 % molaire, les piles SOFC (dopage à 8 % molaire) et l'aéronautique (dopage à 4,5 % molaire). Les procédés d'élaboration ne sont généralement pas communs aux trois applications citées précédemment, chacun d'entre eux visant à adapter les propriétés aux besoins industriels. Ce large champ d'applications de la zirconne yttrée s'explique par un grand nombre de ses propriétés :

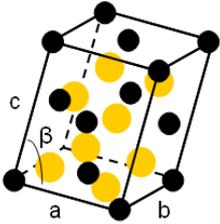
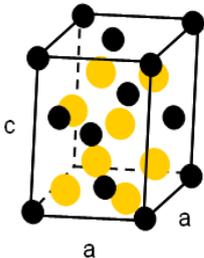
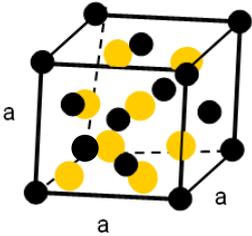
- bonne tenue mécanique,
- bonne stabilité chimique,
- isolant électrique (matériau réfractaire),
- bon conducteur ionique,
- biocompatibilité.

### A.I.2 Structure de la zirconne pure

A l'équilibre thermodynamique la zirconne existe sous trois formes cristallographiques. La structure monoclinique est observée à température ambiante par Ruff *et al.* en 1929 [2]. Elle se transforme au chauffage en une phase quadratique autour de 1170°C. Au-delà de 2370°C, la zirconne est présente sous sa forme cubique, structure de type fluorine  $CaF_2$ , avant d'atteindre sa température de fusion d'environ 2680°C. Une phase orthorhombique peut parfois être rencontrée, aussi bien dans les matériaux frittés [1] que dans les matériaux projetés plasma [3], pour des conditions de synthèses particulières (poudre nanométrique, procédé de densification). Les Tableaux 1a et 1b résument les caractéristiques cristallographiques de la zirconne.

Structures Cristallines	Monoclinique [4]	Orthorhombique (pas dans les conditions normales de Température et de Pression)	Quadratique [4]	Cubique[4]
Groupe d'espace	P21/c	Pbc2 <sub>1</sub> [5] Pcba [6] Pnam [7]	P42/nmc	Fm3m
Paramètres de maille (Å)	a = 5,156 b = 5,191 c = 5,304 β = 98,9 °	a = 5,068 b = 5,260 c = 5,077 [5]	a = 5,099 c = 5,177	a = 5,124
Masse volumique (kg.m <sup>-3</sup> )	5830	6064	6100	6090
Volume (Å <sup>3</sup> )	141,960	-	134,601	134,533
Température de transition (°C) (P atmosphérique)	-	303°C [5] q → o (refroidissement)	1170	2370

Tableau 1a : Structures cristallographiques stables de la zirconne

Structure Cristalline	Monoclinique	Quadratique	Cubique
Mailles cristallographiques			

En noir, l'ion zirconium  $Zr^{4+}$  et en jaune l'ion oxygène  $O^{2-}$ .

Tableau 1b : Mailles cristallographiques des 3 structures principalement rencontrées dans la zirconie.

### A.I.3 Stabilisation de la zirconie

La transformation de phase de la zirconie quadratique  $\rightarrow$  monoclinique est une transformation de type martensitique et s'accompagne d'une augmentation en volume d'environ 4 %. Cette variation en volume des grains se traduit par une augmentation des contraintes internes (contraintes en tension) qui sont relaxées par fissuration dans la matrice de zirconie. Si la transformation est généralisée à l'ensemble des grains, celle-ci apparaît alors néfaste pour le matériau et conduit à la rupture de la pièce en zirconie. Par conséquent, d'un point de vue industriel la transformation empêche la réalisation des pièces en zirconie pure par frittage ou par dépôt à haute température. Il apparaît ainsi nécessaire de maintenir la zirconie sous sa forme quadratique (3Y-TZP) à température ambiante.

La stabilisation se fait par ajout d'oxydes divalents et trivalents en solution solide. Les oxydes couramment utilisés sont : MgO, CaO,  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $CeO_2$ ,  $Y_2O_3$ . Ces particules métalliques peuvent également être ajoutées à la zirconie pour améliorer la stabilité thermique du matériau. Notons que d'autres études se sont orientées vers le développement de nanocomposites (Ce-TZP/ $Al_2O_3$ ), possédant des propriétés mécaniques remarquables contrairement aux céramiques conventionnelles [10].

Le type de dopant et sa proportion influencent les phases cristallines, la microstructure (taille des grains) et les propriétés mécaniques (ténacité  $K_{Ic}$ ) de la zirconie. Les données au Tableau 2 résument quelques propriétés de zircons dopés.

Dopant (en bleu)	Taux de dopage (% molaire)	Phases	Taille des grains ( $\mu m$ )	$K_{Ic}$ ( $MPa \cdot m^{1/2}$ )	Module d'Young (GPa)	[Réf]
3Y-TZP	3	$q > c$	0,6	6,1	200	[9]
Mg-PSZ	8-10	$q > c + m$	58	7-15	210	[8]
Ce-TZP	12	$m + q$	0,9	8	192	[11]
3Y-TZP + $TiO_2$	2	$q > c$	2,4	6,5	190	[12]
3Y-TZP + $TiO_2$	10	$q > c$	10,6	5,5	130	[12]
3Y-TZP + $CeO_2$	2	$q > c$	1,1	8,1	240	[12]
3Y-TZP + MgO	2	$q + c$	0,9	5,5	255	[12]
3Y-TZP + $Al_2O_3$	10 % massique	$q > c + Al_2O_3$	0,7	10	250	[12]

*m* : phase monoclinique

*q* : phase quadratique

*c* : phase cubique

TZP : zirconie stabilisée sous la forme quadratique stable

Tableau 2 : propriétés mécaniques de la 3Y-TZP en fonction de différents ajouts de dopants

La zircone pure peut être dopée par l'oxyde d'yttrium (le cation yttrium est suffisamment soluble dans la matrice pour former une solution solide) pour maintenir la zircone à température ambiante. La nomenclature suivante est généralement appliquée aux zircons stabilisés [12-13] :

Les PSZ (*Partially Stabilized Zirconia*) sont des matériaux présentant des grains fins quadratiques dispersés dans une matrice cubique. Ces grains de forme lenticulaire atteignent des tailles de l'ordre de la cinquantaine de nanomètres [1].

Les TZP (*Tetragonal Zirconia Polycrystals*) sont des matériaux dont la matrice zircone est entièrement (ou très majoritairement) stabilisée sous la forme quadratique. Les tailles des grains sont de l'ordre du micron [1].

Les FSZ (*Fully Stabilized Zirconia*) sont des grains de zircone uniquement stabilisée sous la forme cubique [14].

La nature et le pourcentage molaire du dopant sont respectivement indiqués par le symbole du dopant et un chiffre. Dans le cas d'une zircone stabilisée par 10 % molaire de magnésie, la notation adoptée sera 10Mg-PSZ, et pour une zircone stabilisée par 3 % molaire en yttrine ( $Y_2O_3$ ), celle-ci sera notée 3Y-TZP.

#### A.I.4 Diagramme de phase zircone-yttrine

Le diagramme de phase zircone-yttrine a largement évolué au vu des divergences de résultats de ces dernières années (Figure 1). Le diagramme adapté par Scott en 1975 [15] reste aujourd'hui le plus communément utilisé (Figure 2). Par ses travaux Scott a confirmé l'existence d'une phase quadratique à température ambiante entre 3 % et 8 % molaire en  $Y_2O_3$ . Cette phase est appelée phase quadratique métastable (*t'* en anglais), ne se transforme pas sous l'action d'une contrainte extérieure appliquée à température ambiante. A partir des paramètres de maille, il est possible de calculer le taux d'oxyde d'yttrium dans le matériau en utilisant les relations ci-dessous [16].

- Cas de la phase cubique (c) [16]

$$x = \frac{a - 0,5116}{0,0155} \text{ où } x \text{ représente la fraction molaire en } YO_{1,5}$$

#### Équation 1 : calcul du taux d'yttrine à partir du paramètre a de la phase cubique

- Cas de la phase quadratique métastable (*t'*) [16]

$$\begin{aligned} a \text{ (nm)} &= 0,50801 + 0,03582 \times x \\ c \text{ (nm)} &= 0,51944 - 0,03045 \times x \end{aligned}$$

#### Équations 2 et 3 : calcul des paramètres de maille a et c de la phase quadratique métastable t'

Cette phase métastable présente une faible « quadratilité » par rapport à la phase quadratique stable (phase t). Cela signifie que le rapport  $c/a$  est inférieur à celui de la phase t. Il tend alors vers 1,010 [17].

- Calcul du pourcentage d'yttrine en fonction des paramètres a et c de la phase quadratique t'

$$\% YO_{1,5} = \frac{-\frac{c}{a\sqrt{2}} - 1,0025}{0,001311}$$

#### Équation 4 : relation entre le taux d'yttrine et les paramètres a et c du système quadratique t'

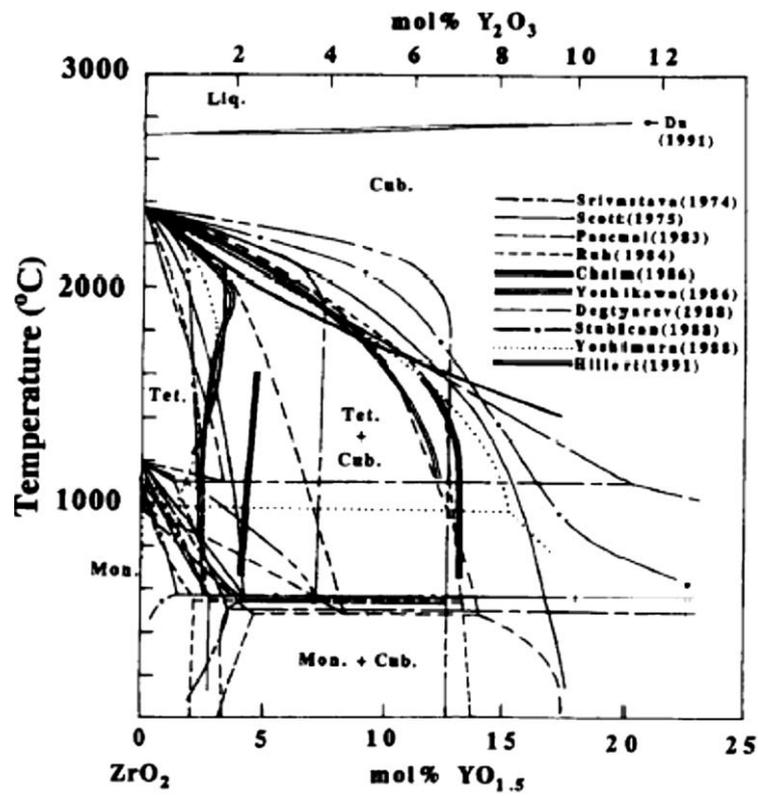


Figure 1 : évolution du diagramme de phase zircone-yttrine de 1974 à 1991 [18]

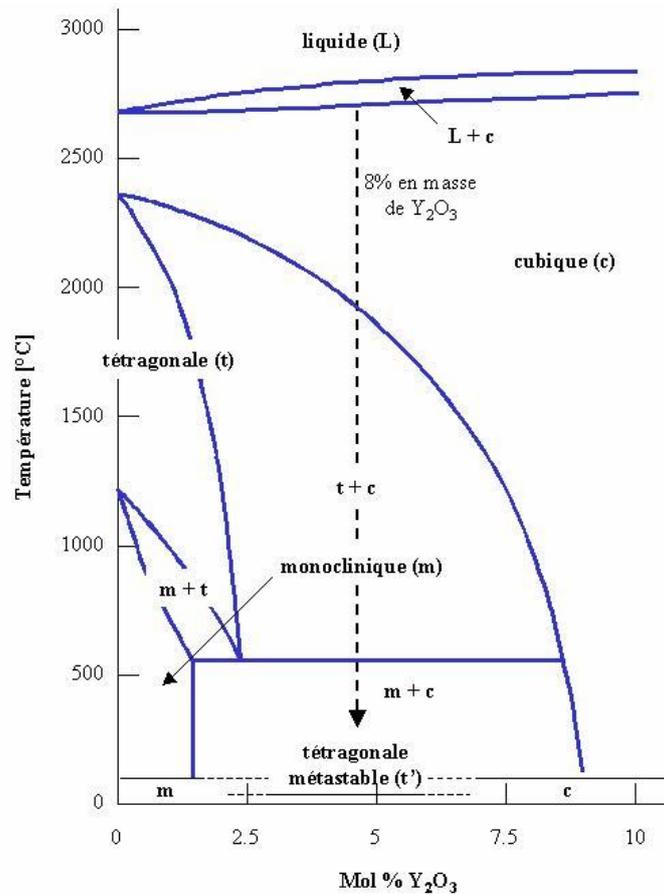


Figure 2 : diagramme zircone-yttrine adapté de Scott [15]

Entre 3 % et 8 % en yttrine et pour des températures supérieures à 1300°C, on assiste à la décomposition de la phase t' en une phase cubique (c) et quadratique stable (t), par diffusion de l'yttrium dans la matrice zircon [18]. Au cours du processus de diffusion, la phase cubique s'enrichit en yttrium au détriment de la phase quadratique qui s'appauvrit. Les précurseurs utilisés pour la synthèse de la zircone yttrée influent sur la température de cette transformation ( $t' \rightarrow c + t$ ) [19]. Lors du refroidissement (de 1300°C à la température ambiante), la transformation martensitique quadratique  $\rightarrow$  monoclinique de la zircone yttrée pourra être observée. De nombreux ouvrages montrent que cette transformation est accélérée par une diminution du taux de dopant (Figure 3 et 4) [20] ou encore par une augmentation de la taille des grains [20-23]. L'étroite corrélation structure-microstructure (taille et anisotropie des grains, défauts de surface) dans la zircone yttrée met en évidence la stabilité thermodynamique des petits grains qui favorisent la résistance mécanique des pièces de zircon. Les travaux menés par Tsukuma *et al.* [23] sont une bonne illustration de l'influence de la microstructure sur la stabilité de la zircone yttrée en milieu humide. Pour une Y-TZP, les grains quadratiques compris entre 0,2  $\mu\text{m}$  et 0,4  $\mu\text{m}$  présentent une grande stabilité; au-delà (à partir de 1  $\mu\text{m}$  environ) ils se transforment rapidement en grains monocliniques.

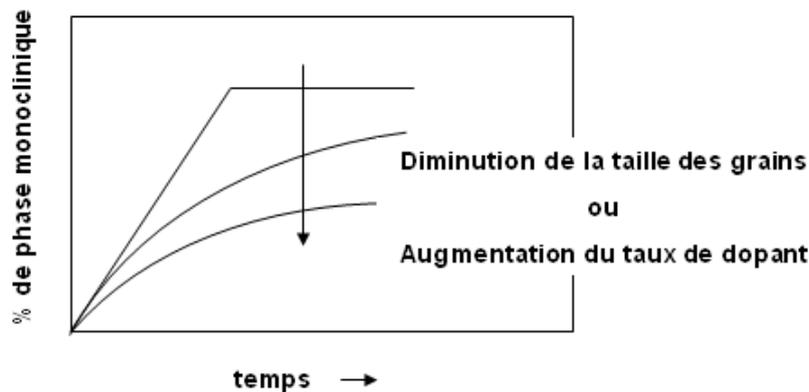


Figure 3 : représentation schématique de l'évolution de la quantité de phase monoclinique dans le temps en fonction des paramètres « grains » et « dopant » [20]

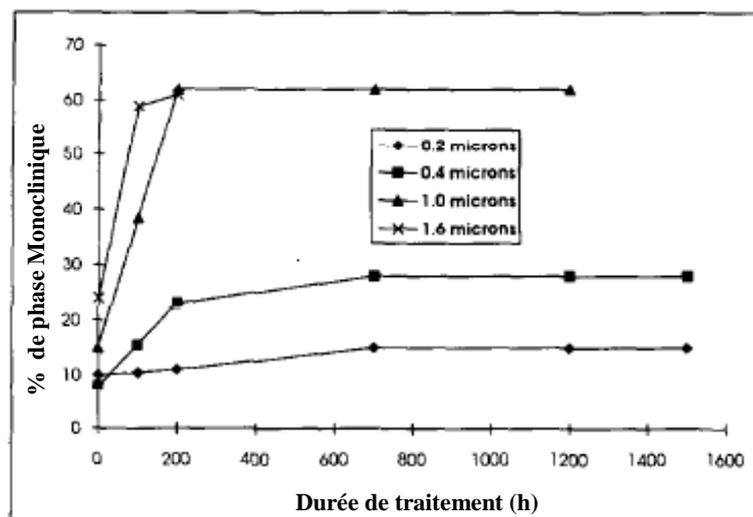


Figure 4 : évolution du pourcentage de la phase monoclinique en fonction de la durée de traitement (h) en fonction de la taille des grains de la Y-TZP d'après Tsukuma *et al.* [23]

#### A.I.5 Phases quadratiques du système zircon-yttrine

Le diagramme de phase du système zircon-yttrine fait référence à trois formes quadratiques, dont deux d'entre elles sont considérées comme métastables ( $t'$  et  $t''$ ). Yashima *et al.* [24] décrivent ces évolutions de

phase par des mécanismes plus ou moins rapides de diffusion des cations yttrium. Ils peuvent avoir un impact sur la présence des différentes variétés de phases métastables. D'autres facteurs tels que la nucléation de phase, le procédé de frittage ou encore les caractéristiques de la poudre de départ doivent être considérés dans l'apparition de ces phases cristallines. Les diagrammes de phase ne sont qu'une cartographie de l'étude thermodynamique des systèmes. L'enthalpie libre est la grandeur utilisée afin de rendre compte de l'équilibre des phases en présence dans le système. Les phases en équilibre sur un diagramme de phase peuvent être traduites par une enthalpie libre minimale (système stable). Le diagramme zircon-yttrine représenté sur la Figure 5 est superposé aux évolutions des profils énergétiques pour 3 températures T1, T2, T3. A une composition W0 et une à température T = T1, la phase cubique obtenue à haute température se transforme en une phase (t) de composition E1 et une phase (c) de composition H1. La somme de leurs énergies (phases décomposées) est plus faible que celle de l'état d'énergie situé en Y1. Ce dernier système est alors stable.

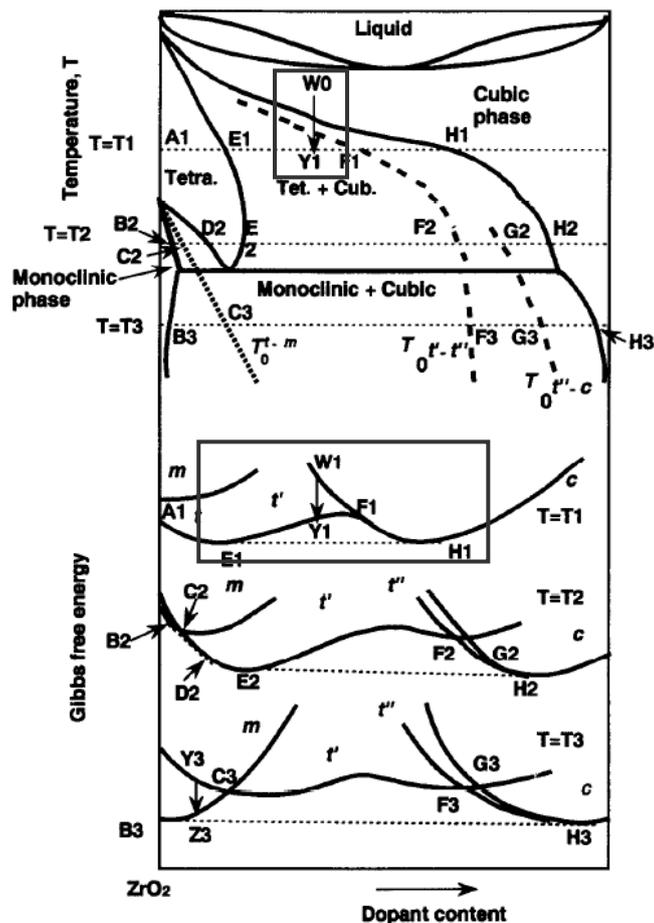


Figure 5 : correspondance entre les transformations de phases du diagramme binaire  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  et les enthalpies libres [20]

Il est possible de distinguer les structures quadratiques t (stable) et t' (métastable) de la phase t'' par leur rapport c/a (quadraticité). Ce ratio peut être corrélé à la position des atomes d'oxygène dans le réseau selon l'axe c (Figure 6 et Figure 7). La phase t'' ne semble pas présenter de « quadraticité » vu que son rapport c/a est égal à l'unité. Cependant, la position des atomes d'oxygène dans la structure t'' permet de la différencier de la phase cubique. La distorsion du réseau anionique de la phase t'' a été observée par diffraction neutronique (Figure 7) et spectroscopie Raman [24]. Cette phase métastable t'' apparaît entre 7 % et 9,5 % en yttrine. Elle est définie comme une structure quadratique du groupe d'espace P42/nmc mais ce résultat n'est pas admis par tous les auteurs [25].

## A.I.5.1 Transformation de phase de la zircone yttrée

**La transformation martensitique de la zircone yttrée est rapide et athermique, c'est-à-dire qu'elle se produit sans diffusion des atomes dans la structure. Elle peut présenter des aspects aussi bien positifs pour le matériau (renforcement) que négatifs (vieillessement) [26].**

Le renforcement du matériau se traduit par une augmentation de sa ténacité sous l'effet d'un champ de contraintes induit au voisinage d'une fissure. Ce mécanisme de renforcement n'est possible que si la fissure se propage. Un certain nombre de critères doivent être remplis pour qu'il y ait un renforcement du matériau [27] :

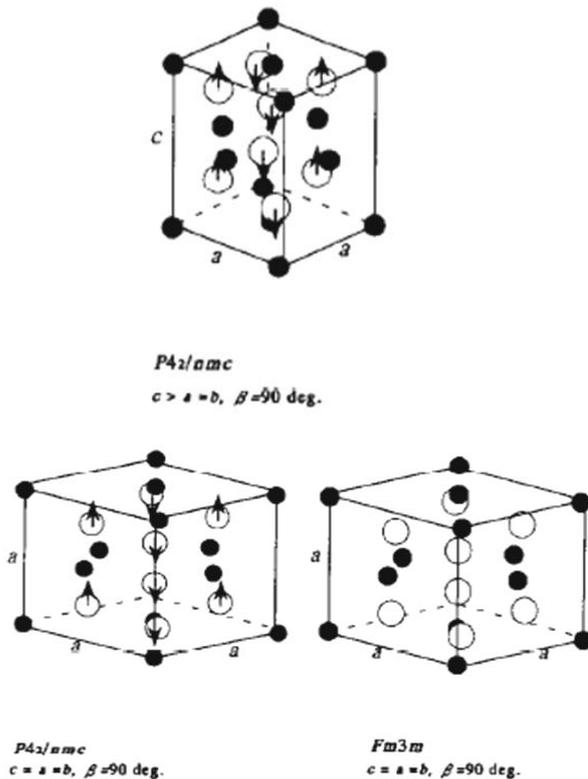


Figure 6 : représentation des structures de la zircone yttrée [24]

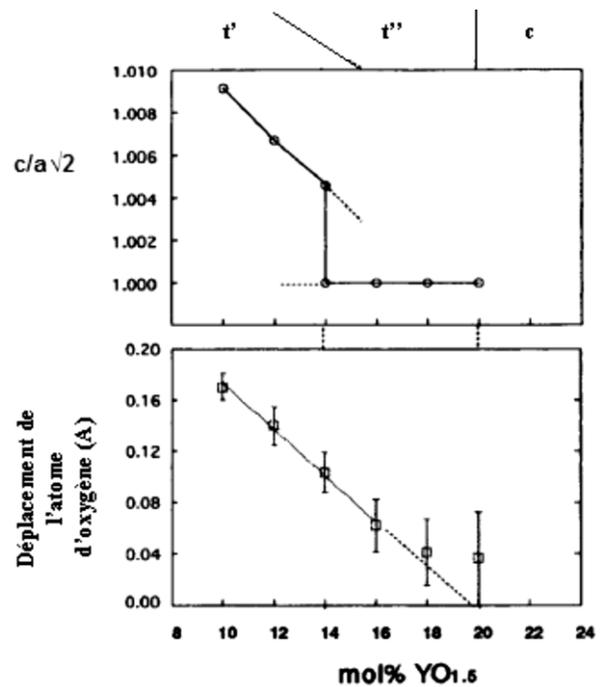


Figure 7 : déplacement des atomes d'oxygène selon l'axe c en fonction du pourcentage molaire en yttrine [20]

- une phase métastable doit exister et doit se transformer en sa structure stable sous l'action de contraintes appliquées,
- la transformation doit engendrer une augmentation de volume et ou de forme,
- l'énergie utilisée pour la transformation ne doit pas être utilisée pour la propagation de la fissure,
- la densité de fissures doit être relativement faible pour éviter la coalescence de microfissures en macrofissures.

Lorsque les contraintes induites en pointe de fissure sont suffisamment importantes pour que la fissure se propage, les contraintes locales de la matrice à son voisinage se voient diminuées et les grains « déstabilisés ». Cette déstabilisation permet la transition des grains quadratiques vers la phase monoclinique avec une augmentation de volume d'environ 4 %. Les grains monocliniques vont mettre en compression la zone transformée en fond de fissure et ainsi freiner la propagation (Figure 8).

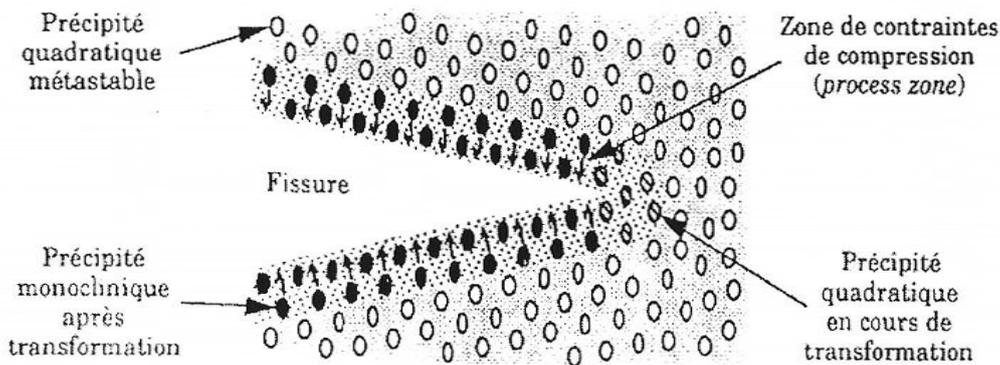


Figure 8 : effet du renforcement sur la propagation de fissure : mise en compression par les grains transformés [27]

La transformation martensitique à basse température et sous atmosphère humide des grains quadratiques en monocliniques de la zircone yttrée a été découverte par Kobayashi en 1981 [26].

L'augmentation en volume engendrée par la transition quadratique  $\rightarrow$  monoclinique s'accompagne de microfissures en fond de fissure, au niveau de la zone transformée. Ces microfissures peuvent interférer avec la fissure principale et augmenter la ténacité du matériau en dissipant l'énergie. Si ces microfissures deviennent trop importantes, elles dégradent la matrice de zircone et conduisent à la chute des propriétés mécaniques (module d'Young et contrainte à la rupture) [28].

En résumé, la transformation martensitique de la zircone yttrée, assistée par des mécanismes de microfissuration, contribue au renforcement du matériau. Au vu de ces paramètres de renforcement, la ténacité de la zircone peut s'exprimer par la relation suivante :

$$K_{IC} = K_{I0} + \Delta K$$

#### Équation 5 : expression de la Ténacité assistée par un renforcement

Avec,  $K_{IC}$  la ténacité du matériau,  $K_{I0}$  la ténacité intrinsèque et  $\Delta K$  la contribution des composantes de renforcement dues à la transformation et à la microfissuration de la matrice.

La contribution  $\Delta K$  au renforcement est effective uniquement si la fissure se propage et si elle est entourée de la zone transformée [29]. Les paramètres pertinents pour l'estimation de cette contribution au renforcement sont l'épaisseur de la zone transformée, le module d'Young du matériau, la fraction volumique des particules transformables (fraction de particules quadratiques) et la dilatation volumique due à la transformation de phase (3 % à 5 % selon les auteurs).

La transformation de phase participe également à la dégradation du matériau et conduit à sa mauvaise tenue au vieillissement.

**Le vieillissement est observé sous atmosphère humide et à basse température. Il est la conséquence d'une transformation de phase progressive de la surface du matériau vers le cœur et peut conduire de cette façon à une dégradation des propriétés mécaniques dans le temps.**

#### A.1.5.2 Mécanismes de vieillissement

La transformation progressive (transformation martensitique) sous atmosphère humide de la zircone yttrée est amplement connue. L'énergie d'activation de ce phénomène de dégradation est évaluée entre 73 kJ.mol<sup>-1</sup> et 94 kJ.mol<sup>-1</sup>, selon le taux de dopant et la taille des grains [30-31]. Plusieurs auteurs s'accordent sur les différents critères de cette transformation [32-33] :

- la transformation est accélérée pour des températures comprises entre 200°C et 300°C
- la transformation s'effectue de la surface du matériau vers l'intérieur,
- seule l'eau ou la vapeur d'eau (ou une molécule polaire) peuvent permettre cette transformation,
- une diminution de la taille des grains quadratiques et une augmentation du taux de stabilisant retardent la transformation.

La compréhension des mécanismes de vieillissement a fait l'objet de nombreuses études conduisant à des divergences d'opinion. Actuellement, le mécanisme de corrosion sous contrainte proposé par Yoshimura [33] semble être communément admis de la communauté scientifique. Ce mécanisme s'appuie sur la diffusion des anions OH<sup>-</sup> dans la matrice zirconie qui en contrôlerait la dégradation. La présence des ions hydroxydes a été confirmée par spectroscopie Infra-Rouge et Raman. La réversibilité du phénomène d'introduction/exclusion des ions OH<sup>-</sup> a été observée de cette même manière [30-34]. Un mécanisme en quatre étapes a été présenté par Yoshimura (Figure 9) :

- 1- adsorption des molécules d'eau à la surface,
- 2- formation des liaisons Zr-OH et/ou Y-OH avec apparition d'un site contraint,
- 3- accumulation des contraintes par migration des ions OH<sup>-</sup> dans les lacunes d'oxygène,
- 4- transformation de phase s'accompagnant de microfissures. Ces fissures aident à la pénétration de l'eau au cœur du matériau.

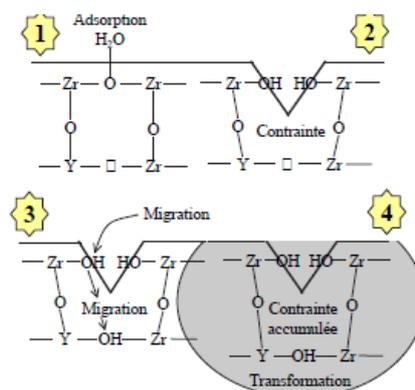


Figure 9 : schéma du mécanisme proposé par Yoshimura [33]

Les travaux de Sato *et al.* [31] s'accordent avec les travaux de Yoshimura sur la formation des liaisons Zr-OH en surface du matériau. Cependant, ils suggèrent que la présence des ions OH<sup>-</sup> relaxerait les contraintes et serait à l'origine de la transformation. Un autre mécanisme repose sur la diffusion lente des cations Y<sup>3+</sup> et leur dissolution dans la matrice de zirconie. Yoshimura a réfuté ces observations par des analyses de solvant.

D'autres études viennent apporter leurs contributions pour une meilleure compréhension des mécanismes de vieillissement. Ces paramètres seront simplement explicités mais pour plus de détails, les lecteurs pourront se référer aux travaux de Lawson [22] et Guo *et al.* [32].

- les lacunes en oxygène

Le dopage de la zirconie par des oxydes induit la formation de lacunes en oxygène. D'après la nomenclature Kröger et Vink [35], l'incorporation du cation trivalent Y<sup>3+</sup> en substitution sur des sites zirconium Zr<sup>4+</sup> s'écrit :



$Y'_{Zr}$  est une entité d'yttrium sur un site de Zr<sup>4+</sup>,  $V_0''$  est une lacune en oxygène et  $O_o^x$  est un ion oxygène sur un site d'oxygène. L'importance du rôle des lacunes en oxygène pour stabiliser la matrice ZrO<sub>2</sub> a été mise en évidence par les travaux de Livage *et al.* [36]. Il existe une concentration critique minimum en lacunes d'oxygène pour laquelle la phase quadratique serait déstabilisée et la transformation spontanée [37].

- la taille des grains

L'effet de la taille des grains a été étudié par Watanabe *et al.* [38] pour différentes compositions en oxyde d'yttrium. Les auteurs définissent une taille critique des grains en dessous de laquelle le vieillissement n'est pas observé : cette taille varie entre 0,2 μm et 0,6 μm pour des concentrations en oxyde d'yttrium évoluant de 2 % à 5 %.

- les contraintes internes

Les contraintes internes dues à l'anisotropie des coefficients de dilatation thermique lors du refroidissement ont été considérées par Schmauder et Schubert [39]. Leurs travaux ont mis en évidence que les contraintes internes étaient d'autant plus élevées que le taux d'oxyde d'yttrium était faible. Ces contraintes tendent à diminuer la transformabilité des grains de zircon et diminuent sa résistance au vieillissement. Ceci est d'autant plus vrai que pour des taux élevés en yttrine, la quantité de phase cubique non transformable augmente ; réduisant de fait la quantité de phase transformable. Des observations complémentaires par microscopie électronique à transmission montrent que la nucléation de la transformation a lieu aux joints de grains. Cet aspect ne sera pas développé d'avantage ; cependant, il est important de retenir l'étroite corrélation entre le taux d'yttrium, la taille et forme des grains ; ainsi que la taille des joints de grains [39]. Les grains de forme régulière et isotropes présentent des contraintes moindres au niveau des joints de grains.

### A.I.6 Propriétés mécaniques

Par la transformation de phase quadratique → monoclinique, la zircon présente des propriétés à rupture améliorées (mécanisme de renforcement) [8], d'où l'intérêt de la stabiliser sous sa forme quadratique, afin de permettre cette transformation. La possibilité de stabiliser la zircon avec de faibles tailles de grains confère à ce matériau un bon compromis entre ténacité et contrainte à la rupture. La Figure 10 montre l'influence de la proportion (en volume) de la phase quadratique sur la ténacité de la zircon en fonction du taux d'oxyde d'yttrium. L'augmentation de la proportion de la phase quadratique améliore nettement la ténacité du matériau. Ces valeurs de ténacité sont en accord avec les travaux de Chevalier *et al.* [40] pour une zircon cubique et une Y-TZP (respectivement évaluées à 1,5 MPa.m<sup>1/2</sup> et 6-8 MPa.m<sup>1/2</sup> par la méthode de flexion entaillée).

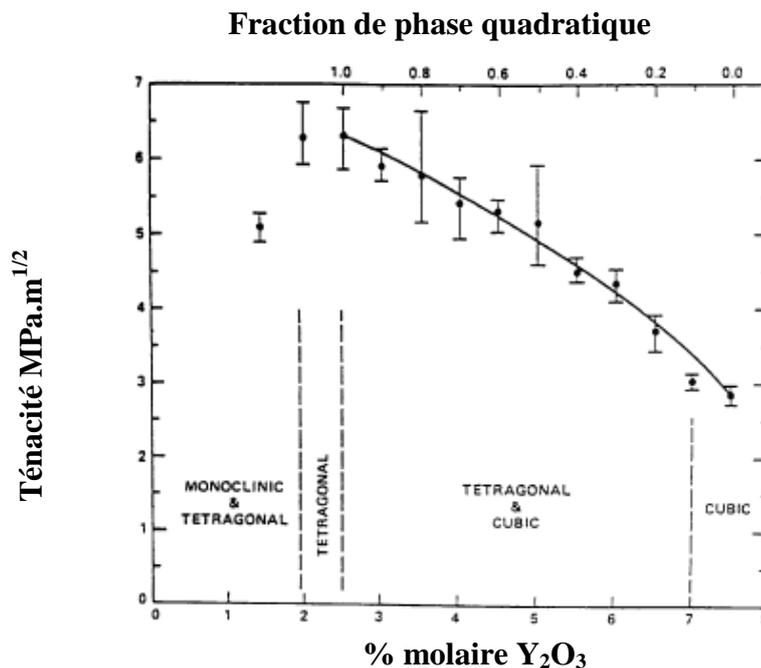


Figure 10 : ténacité obtenues par Lange *et al.*, d'après Piconi en 1999 [8]

Malgré les bonnes propriétés mécaniques apportées par la phase quadratique, sa sensibilité au vieillissement (fissuration et dégradation de la matrice zircon) représente un problème majeur pour les applications biomédicales.

Dans l'objectif d'optimiser la résistance au vieillissement des céramiques, de nombreuses études orientées vers les nanocomposites céramiques à matrice de zircon ont été réalisées [41-42]. Les résultats se sont avérés très prometteurs vu que les ténacités atteintes sont supérieures à celles des céramiques de type zircon ou alumine longtemps utilisées pour les applications biomédicales.

## A.II La projection plasma

### A.II.1 Procédés industriels pour la projection des céramiques

L'apport des revêtements céramiques dans de nombreux domaines industriels comme l'aéronautique, la micro-électronique ou encore l'automobile [43] confèrent aux matériaux de base (matériaux de nature généralement métallique) de nouvelles fonctionnalités. La nécessité de réaliser des dépôts de grandes dimensions et de formes très variées ne permet pas l'utilisation des procédés classiques (frittage) de mise en forme. En effet la fragilité et le coût élevé des céramiques incitent les industries à produire des pièces assemblées (substrat métallique + dépôt céramique). Un certain nombre de procédés répondent à ces nouveaux besoins.

- les procédés de dépôt physique en phase vapeur sous faisceau d'électrons (EB-PVD) [44],
- les procédés de dépôt chimique en phase vapeur (CVD),
- la projection thermique (la projection par plasma d'arc soufflé, la projection à flamme rapide (High Velocity Oxy Fuel) et la projection par détonation.

La projection thermique par plasma d'arc soufflé, représentée sur la Figure 11, est une des techniques les plus utilisées pour la projection des céramiques. La possibilité de contrôler l'atmosphère de projection dans des enceintes fermées a permis de diversifier les revêtements. En effet, la réactivité de la poudre à projeter avec l'environnement de l'enceinte doit être prise en compte pour optimiser l'élaboration du dépôt. Un certain nombre de procédés peuvent être envisagés suivant les propriétés physico-chimiques de la poudre à projeter et les applications souhaitées.

- la projection sous air (APS : Atmosphere Plasma Spraying),
- la projection sous atmosphère inerte (IPS : Inert Plasma Spraying),
- la projection sous vide (VPS : Vacuum Plasma Spraying aussi connue sous le nom de LPPS : Low-Pressure Plasma Spraying),
- la projection sous atmosphère réactive (RPS : Reactive Plasma Spraying),
- la projection sous haute pression (HPPS : High-Pressure Plasma Spraying),
- la projection par plasma d'arc de particules micrométriques (SPS : Suspension Plasma Spraying)

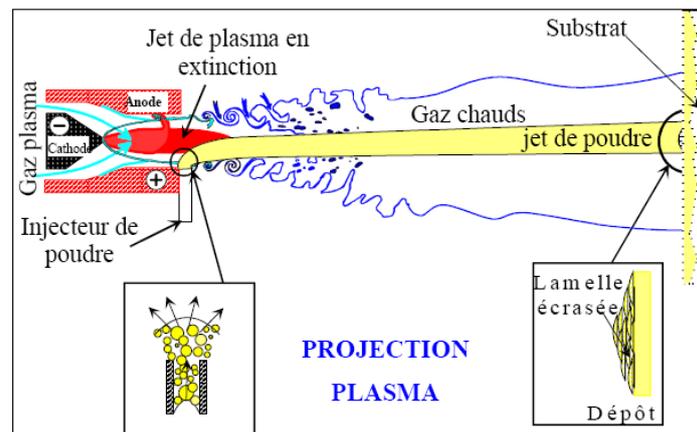


Figure 11 : principe de la projection par plasma d'arc soufflé [45]

### A.II.2 Principe de la projection par plasma d'arc soufflé

Les torches à plasma d'arc soufflé utilisent un arc électrique généré par décharge haute fréquence entre deux électrodes concentriques. La cathode est un matériau réfractaire alors que l'anode correspond à un matériau de haute conductivité thermique permettant la dissipation de l'énergie due aux forts courants utilisés (généralement de l'ordre de quelques centaines d'ampères). Les gaz injectés dans la torche plasma sont alors ionisés par les hautes températures imposées par l'arc électrique. Le plasma contenant les atomes de gaz dissociés, des électrons et des ions, s'échappe de la torche avec une vitesse élevée (de

l'ordre de 2000 m.s<sup>-1</sup>). La température et la viscosité du plasma dépendent essentiellement de la nature des gaz plasmagènes, de leurs débits et de leur proportion dans le mélange. En cœur de tuyère, les températures peuvent atteindre entre 8000 K et 15000 K. La poudre céramique est introduite en sortie de tuyère (on parle encore du dard plasma) et est fondue par transfert thermique au cœur du jet plasma, puis entraînée (transfert cinétique) en direction du substrat. Lors de l'impact avec le substrat les particules céramiques fondues s'écrasent et se solidifient rapidement. La projection peut se résumer en quatre étapes :

- 1- création du plasma
- 2- injection de la poudre
- 3- transferts cinétique et thermique au sein du plasma
- 4- construction du dépôt par écrasement successif des particules fondues

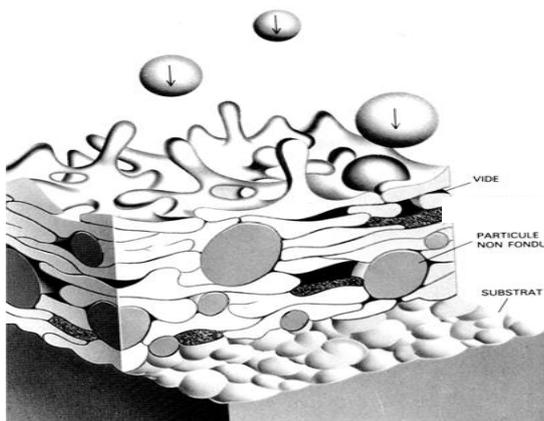
La construction du revêtement fait apparaître une microstructure stratifiée ou encore lamellaire, fortement liée aux propriétés du plasma. Pour assurer le contrôle de la microstructure des dépôts, on recense environ 60 paramètres interdépendants, en particulier :

- la nature de la poudre projetée,
- la nature du substrat,
- le mélange des gaz plasmagènes,
- le choix de la source de chaleur,
- l'injecteur (angle, diamètre, position),
- l'atmosphère environnante,
- la température de préchauffage du substrat.

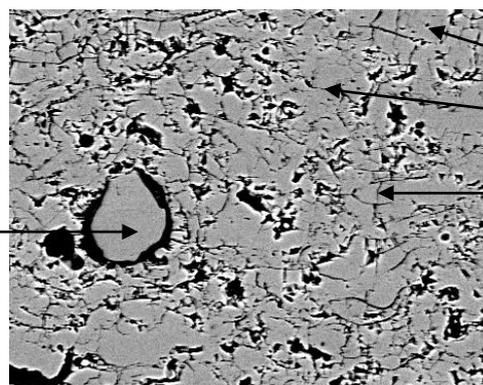
### A.II.3 Microstructure des dépôts plasma et analyses

La microstructure caractéristique des dépôts plasma (Figure 12 et Figure 13) est constituée d'un empilement successif de lamelles (splats) conduisant à une microstructure stratifiée, colonnaire (dans la splat), hétérogène et anisotrope. L'empilement et les transferts thermiques au sein du plasma n'étant pas parfaits, de nombreux défauts apparaissent [46] :

- des pores,
- des microfissures (intra et inter-splat) et macrofissures,
- des particules infondues (issues d'un mauvais transfert thermique),
- des particules ayant réagi avec l'atmosphère de projection.



Particule infondu



Pore  
Fissure inter lamellaire  
Fissure intra-lamellaire

Figure 12 : schématisation de la microstructure des dépôts plasma [46]

Figure 13 : micrographie MEB d'une coupe transversale polie d'un dépôt fin de YSZ

La qualité des dépôts est gouvernée par les propriétés des particules en vol et les mécanismes d'étalement. Si le transfert thermique est efficace, les particules sont alors correctement fondues et, pour des vitesses à l'impact modérées, la lamelle sera proprement étalée. Si la vitesse est trop importante la lamelle apparaîtra comme déchiquetée. Cette transition morphologique a été mise en évidence par Bianchi *et al.* [47] (Figure 13 et 14) sur des particules de YSZ 8% massique lors d'une étude de l'effet de la température du substrat à 75°C et 300°C. Vardelle *et al.* [48] expliquent ces dernières observations par

une solidification plus ou moins rapide des lamelles, due à une bonne surface de contact substrat-dépôt. Dans le cas où le substrat est chauffé, la solidification lente de la lamelle se fait tout au long de son écoulement. Pour un substrat à basse température, le refroidissement rapide de la splat (pas voire peu d'écoulement) conduit généralement à une éjection de matière. Notons par la qualité du contact interlamellaire peut être corrélée à la présence des porosités (pores + fissures) dans le dépôt.

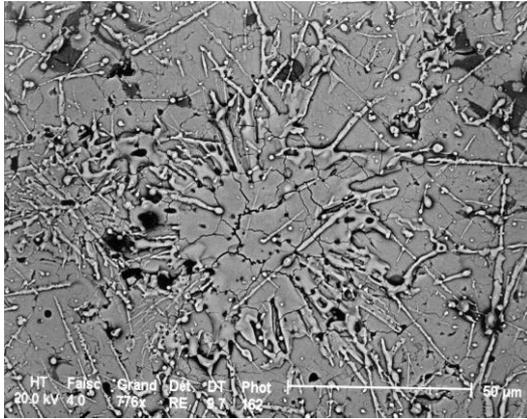


Figure 14 : particule de zircone recueillie sur un substrat de zircone chauffé à 75°C [47]

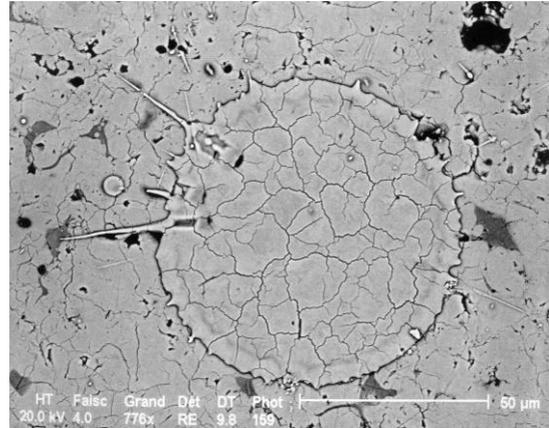
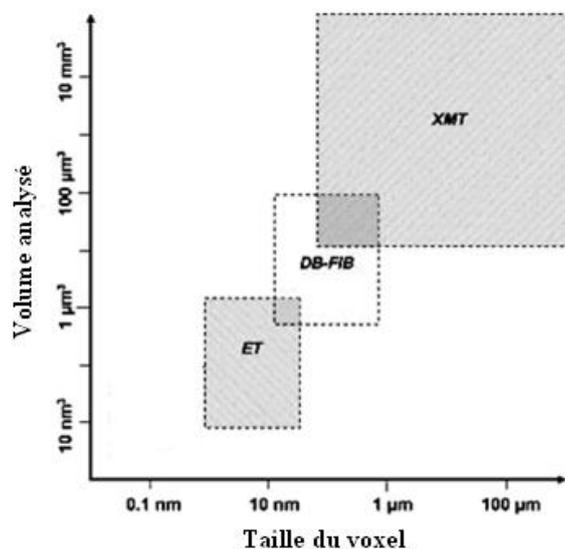


Figure 15 : particule de zircone recueillie sur un substrat de zircone chauffé à 300°C [47]

Une première description est donnée dans la littérature pour quantifier la microstructure des dépôts plasma. Les propriétés mécaniques et thermomécaniques des revêtements étant corrélées à leurs microstructures hétérogènes, de nombreux moyens d'investigations sont utilisés pour quantifier la porosité de ce type de matériau. Des méthodes non destructives, fondées sur des principes d'infiltration (eau, mercure, azote) permettent d'accéder à la porosité ouverte et interconnectée en surface du dépôt [49]. Quant au taux de porosité fermée, il peut être déduit des méthodes non destructives par pesées successives (utilisant la masse d'échantillon infiltré, sa masse sèche respective et sa densité théorique). Toutes ces méthodes nous informent sur la distribution en taille des porosités mais ne donnent aucun renseignement quant à la forme des porosités, leur répartition spatiale et leur connectivité. Les techniques d'analyses bidimensionnelle et tridimensionnelle tels que la tomographie X, le FIB (Focused Ion Beam), la diffusion des neutrons aux petits angles et la microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à de l'analyse d'images, sont essentielles [50-53]. La combinaison des techniques 2D et 3D rendent possible l'analyse multi-échelle des dépôts plasma. Enfin, selon le choix de l'instrument d'observation (la résolution varie en fonction de l'instrument), les niveaux de détails sont plus ou moins appréciables (Figure 16).



ET : Tomographie électronique, FIB : Tomographie FIB-SEM, XMT : Microtomographie X

Figure 16 : capacité de résolution de quelques techniques d'analyse d'images 2D et 3D [49].

L'acquisition de micrographies MEB dans l'épaisseur (coupe transversale) des dépôts est communément utilisée pour quantifier le taux de porosité (fissures + pores) dans les matériaux plasma. Le traitement de ces micrographies par un logiciel d'analyse d'images (Image J, Matlab) [54] permet d'obtenir, avec une statistique d'images adéquate, le taux de fissures, indépendamment du taux de pores dans l'échantillon (Figure 17). Par cette méthode, il n'est pas possible de différencier la porosité ouverte de la porosité fermée. Pour une meilleure analyse à petite échelle, il est envisageable d'imprégner le dépôt d'une résine de façon à révéler les plus petits détails [55-56].

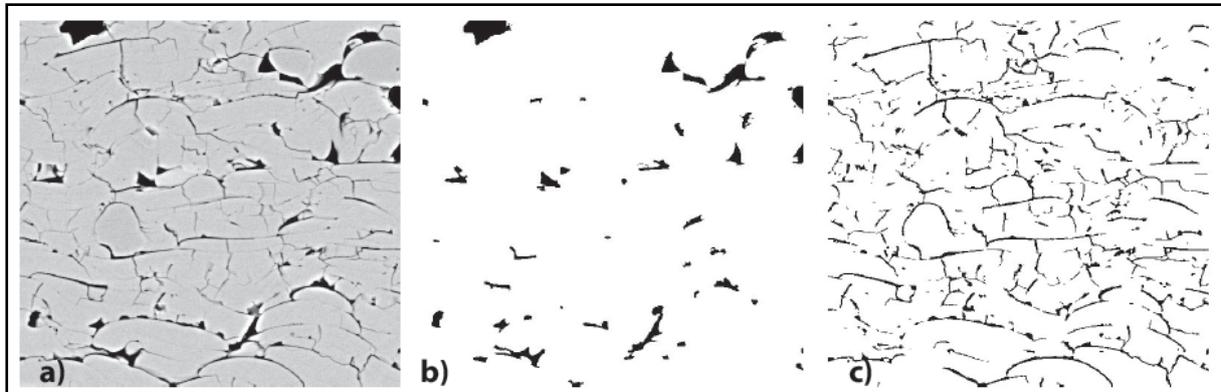


Figure 17 : isolation du taux de fissures dans un revêtement d'alumine projetée plasma. Principe en 3 étapes, a) acquisition de l'image, b) binarisation des pores, c) binarisation des fissures [55]

#### A.II.4 Contraintes dans les dépôts plasma

Le procédé de projection plasma induit de fortes contraintes au sein des revêtements. Ces contraintes sont le résultat d'un certain nombre de facteurs, pouvant être d'origine thermique et mécanique :

- la solidification rapide des particules en fusion lors de l'impact avec le substrat. Ce phénomène conduit à l'apparition de contraintes de trempe  $\sigma_q$ ,
- le refroidissement de la particule étalée qui induit un gradient thermique entre le dépôt et le substrat. La différence des coefficients de dilatation entre le substrat et le dépôt génère des contraintes dites thermiques  $\sigma_{th}$ ,
- les transformations de phase qui s'accompagnent d'une variation de volume dans le dépôt. Elles peuvent également conduire à l'apparition de contraintes. L'alumine [57] (transformation de l'alumine  $\gamma$  en alumine  $\alpha$ ) et la zircone (transformation de la phase quadratique en phase monoclinique) peuvent être sujettes à ce type de transformation lors de la projection. Dans le cas de l'alumine, on observe une réduction du volume de 2,8 % alors que la transformation martensitique s'accompagne d'une augmentation en volume de 4 %.

Dans le cas de céramiques telles que l'alumine ou la zircone yttrée, les contraintes sont relaxées par macro et micro fissuration.

Les contraintes résiduelles sont définies comme la contribution des contraintes de trempe et thermiques dans le dépôt. Leur mesure peut être réalisée par des techniques destructives ou non destructives. Celles-ci sont intégralement détaillées dans les travaux de thèse de Khalid Fataoui [58] (Tableau 3).

<b>Techniques non destructives</b>	<b>Techniques destructives</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>- le bruit de Barkhausen</li> <li>- la diffraction X</li> <li>- la méthode par ultrasons</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- la méthode de découpage</li> <li>- la méthode du trou incrémental</li> <li>- la méthode de la flèche in situ</li> </ul>

Tableau 3 : résumé des techniques destructives et non destructives pour la mesure des contraintes résiduelles [58]

### A.II.4.1 Contraintes de trempe

La solidification rapide (vitesse de refroidissement de l'ordre de  $10^8 \text{ K.s}^{-1}$ ) [60] des lamelles lors de l'impact avec le substrat induit ce que l'on appelle « des contraintes de trempe ». Elles sont la conséquence de l'adhésion mécanique avec la couche sous-jacente qui freine la contraction de la lamelle [61]. Les contraintes de trempe  $\sigma_q$  sont toujours en tension et s'additionnent avec l'empilement successif des lamelles. La relaxation de ces contraintes s'effectue par microfissuration, perpendiculairement à la particule (Figure 18). Elle est évaluée d'après l'Équation 6. Le niveau des contraintes de trempe est généralement faible dans les céramiques, à cause du niveau de relaxation élevé par microfissuration.

$$\sigma_q = E_0 \cdot \alpha_0 \cdot (T_f - T_p)$$

$E_0$  : module d'Young du dépôt

$\alpha_0$  : coefficient de dilatation du dépôt

$T_f$  : température de fusion de la particule

$T_p$  : température du substrat pendant la projection

Équation 6 : expression de la contrainte de trempe

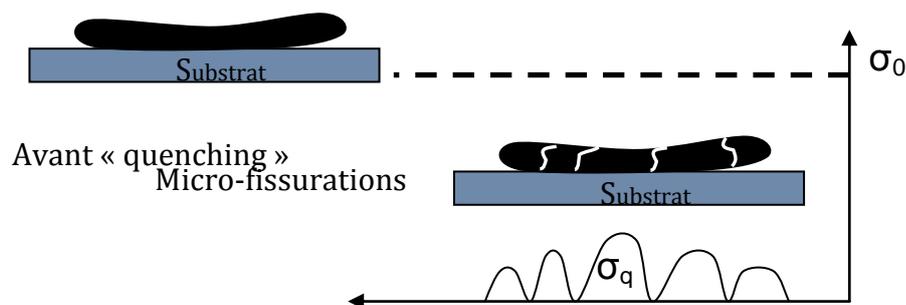


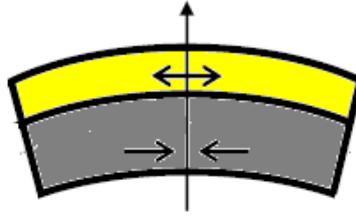
Figure 18 : représentation de la distribution des contraintes de trempe au sein d'une splat adapté par Kuroda [59]

### A.II.5 Contraintes thermiques

Les contraintes thermiques sont générées lors du refroidissement progressif de la pièce et du substrat jusqu'à la température ambiante. Ces contraintes peuvent être en tension ou en compression selon la nature des matériaux utilisés à la réalisation d'un bi-matériau (empilement de deux couches de matériaux liés mécaniquement ou chimiquement). C'est la différence de dilatation thermique qui est engendrée par la différence des coefficients de dilatation du dépôt ( $\alpha_d$ ) et du substrat ( $\alpha_s$ ), d'où la différence de déformation, qui impose les contraintes thermiques. Elles sont proportionnelles à la différence des coefficients de dilatation ( $\alpha_d - \alpha_s$ ) et à la variation de température ( $T_p - T_{\text{ambiante}}$ ). Notons que ces contraintes sont d'autant plus importantes que l'épaisseur du revêtement augmente [62]. Enfin la modification des contraintes thermiques dans le revêtement peut se résumer en 3 cas :

- $\alpha_d > \alpha_s$  : la contrainte thermique est en tension dans le dépôt
- $\alpha_d = \alpha_s$  : la contrainte thermique dans le dépôt est nulle
- $\alpha_d < \alpha_s$  : la contrainte thermique dans le dépôt est en compression

La continuité des déformations à l'interface dépôt-substrat induit un gradient de contraintes thermiques dans l'épaisseur du bi-matériau, conduisant à la flexion de l'assemblage (Figure 20). Pour minimiser les discontinuités des contraintes à l'interface dépôt-substrat et les risques de délaminage, une sous couche d'accrochage de coefficient de dilatation intermédiaire au substrat et au dépôt peut être déposée [63].



Le dépôt céramique en tension est en jaune et le substrat en compression est en gris.

Figure 19 : représentation de la flexion d'un assemblage métal-céramique dans le cas où  $\alpha_d > \alpha_s$ .

#### A.II.5.1 Contraintes résiduelles

La microstructure des dépôts plasma est affectée par la présence des contraintes résiduelles. Il existe une configuration pour laquelle les contraintes résiduelles dans le dépôt s'annulent. Sachant que les contraintes de trempe sont toujours en tension, les contraintes thermiques doivent alors être en compression dans le revêtement pour les compenser (Figure 20).

Cette configuration implique que le coefficient de dilatation du substrat ( $\alpha_s$ ) doit être supérieur à celui du dépôt ( $\alpha_d$ ). Ainsi le substrat impose un retrait plus important au revêtement que s'il était libre, d'où l'apparition des contraintes de compression dans le dépôt. La température de projection notée  $T_s^*$  pour laquelle les contraintes résiduelles s'annulent est donnée par l'Équation 7 [59]. Ce modèle considère alors qu'en dessous de la température de trempe le solide est élastique et les coefficients sont indépendants de la température.

$$T_s^* = \frac{\sigma_q}{E_d \cdot (\alpha_s - \alpha_d)} + T_a$$

$E_d$  : module d'Young du dépôt

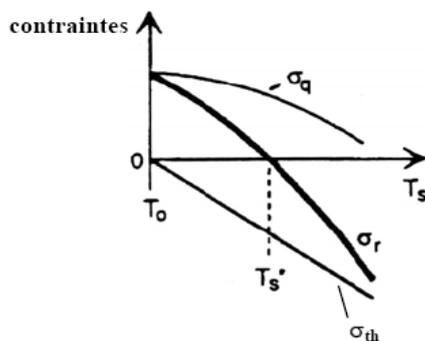
$\alpha_d$  : coefficient de dilatation du dépôt

$T_a$  : température ambiante

$\alpha_s$  : coefficient de dilatation du substrat

$\sigma_q$  : contrainte de trempe

Équation 7 : calcul de la température d'équilibre  $T_s^*$



$\sigma_q$  : contraintes de trempe

$\sigma_{th}$  : contraintes thermiques

$\sigma_r$  : contraintes résiduelles ( $\sigma_r = \sigma_q + \sigma_r$ )

$T_0$  : température initiale du substrat,

$T_s$  : température du substrat,

$T_s^*$  : température seuil où les contraintes résiduelles sont nulles.

Figure 20 : évolution des contraintes thermiques, de trempes et résiduelles en fonction de la température du substrat dans le cas où le coefficient de dilation du dépôt est inférieur à celui du substrat d'après Kuroda en 1991 [59]

### A.II.6 Relation procédé-propriétés mécaniques

Les conditions de projection de la poudre et la nature du substrat jouent un rôle primordial dans la construction des revêtements et des propriétés finales de ceux-ci. L'optimisation des propriétés mécaniques (contrainte à la rupture) nécessite une maîtrise des contraintes résiduelles des dépôts. En effet, sous une sollicitation mécanique externe, la contrainte résiduelle s'ajoute à la contrainte externe. La rupture surviendra alors pour une contrainte globale plus faible si le dépôt est en traction et vice-versa. Autrement dit, si les contraintes résiduelles sont en tension, le matériau présentera une plus faible résistance à la propagation des fissures (faible contrainte à la rupture), ce qui pourrait être néfaste pour les applications souhaitées. Ainsi pour des sollicitations en flexion, il est préférable que les contraintes moyennes soient en compression.

Les céramiques projetées plasma sont surtout utilisées dans les assemblages (matériaux bi-couche, barrières thermiques : substrat métallique-couche d'accrochage-dépôt céramique), pour améliorer les propriétés du matériau métallique. Les propriétés d'adhérence ont ici une grande importance. Elles sont fortement dépendantes de la nature du substrat et de la température de mise en œuvre (température de projection et/ou du substrat) [48, 64-65]. L'augmentation significative de l'adhérence se manifeste par une amélioration du contact interfacial entre le substrat et le dépôt. Celle-ci s'accompagne généralement d'une augmentation de la qualité du contact interlamellaire dans l'épaisseur du dépôt. Plus le contact interlamellaire est accru plus le module d'Young du revêtement est élevé.

## A.III Matériau d'étude : Propriétés mécaniques de la zircone yttrée 8 % massique projetée plasma (YSZ)

### A.III.1 Assemblages

*Un assemblage est défini comme un système multicouche constitué dans le cas des barrières thermiques, d'un superalliage sur lequel est déposé un alliage métallique à base de Nickel et une sous couche protectrice en céramique. Le schéma d'une barrière thermique traditionnelle est illustré par la Figure 21. D'autres systèmes sont étudiés dans la littérature tel que les assemblages de type substrat métallique/couche céramique.*

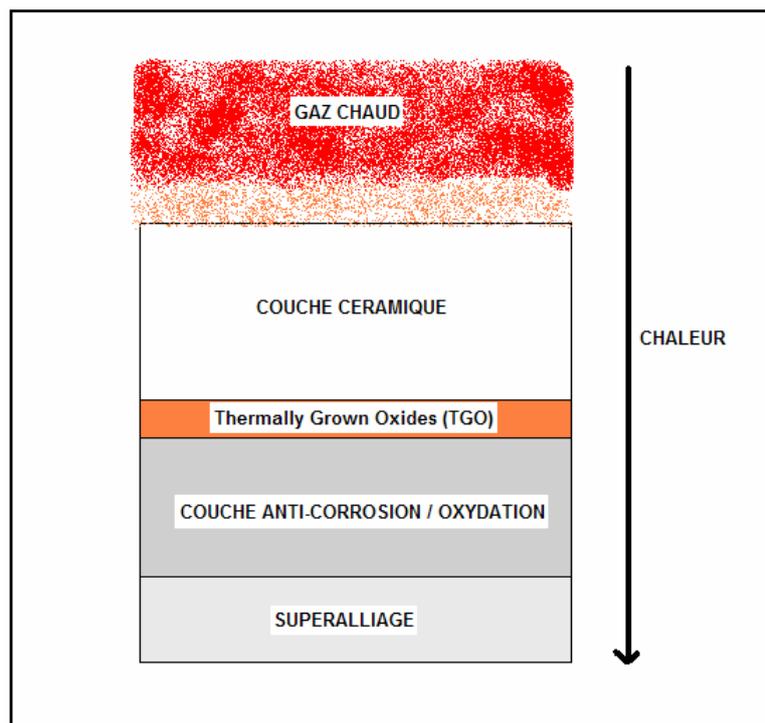


Figure 21 : schéma d'une barrière thermique (TBC)

### A.III.2 Cas des barrières thermiques (thermal barrier coating) : YSZ / NiCrAlY / Superalliage

Dans le domaine de l'aéronautique, l'amélioration du rendement et de la puissance des turbomachines a motivé les recherches de ces dernières années. L'augmentation de la température des gaz chauds entrant dans la chambre de combustion est une des voies possibles à la hausse du rendement. Les hautes températures des gaz (environ 1100°C) imposent au superalliage métallique (à base de Nickel) qui constituent les aubes de turbine, de fortes contraintes thermiques et mécaniques auxquelles la pièce ne peut s'accommoder. Malgré les efforts portés sur le développement des structures des superalliage, l'optimisation du gain en température s'est avérée insuffisante.

Le concept de barrière thermique est apparu il y a plus de 20 ans. L'utilisation des céramiques comme couche protectrice au superalliage se justifie par leur faible conductivité thermique. Outre cette caractéristique, leur faible coefficient de dilatation thermique ( $10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ), proche de celui des superalliage habituellement utilisés ( $14 \cdot 10^{-6} \text{ K}$ ), limite les problèmes d'adhérence et de délaminage aux interfaces. La projection plasma est une des techniques utilisées pour l'élaboration de la couche céramique. La microstructure lamellaire et multi-fissurée obtenue par ce procédé permet de mieux accommoder les sollicitations mécaniques des pièces en service.

Cependant, cette céramique généralement sous-stœchiométrique en oxygène, présente l'inconvénient de pouvoir diffuser l'oxygène jusqu'au superalliage à travers les lacunes ou bien par son réseau de fissures. Un phénomène d'oxydation et de corrosion du superalliage est donc envisagé. Une couche anti corrosion/oxydation est envisagée pour protéger le superalliage. Cette couche protectrice est un alliage de NiCrAlY qui s'oxyde en surface par diffusion de l'oxygène dans la couche céramique. L'oxyde formé appelé TGO (Thermally Grown Oxides) permet une meilleure adhérence de la couche céramique [66].

La céramique conventionnelle utilisée pour des applications de barrières thermiques est la zircone yttrée stabilisée avec 8 % massique d'yttrium (notée YSZ). Les propriétés du revêtement de la YSZ varient avec les paramètres du procédé [67], ceci conduisant à différents comportements mécaniques de l'assemblage. La caractérisation d'un assemblage de type barrière thermique peut être faite par l'étude des paramètres du procédé d'élaboration telles que :

- l'épaisseur de la couche de zircone yttrée notée  $t_{TC}$  (top coat),
- l'épaisseur de la couche d'alliage métallique notée  $t_{BC}$  (bond coat),
- la température du substrat métallique  $T_{st}$ .

L'étude de la combinaison des différents paramètres en projection plasma permet d'appréhender les évolutions des propriétés de l'assemblage (Tableau 4). Au préalable, la caractérisation du comportement mécanique (module d'Young et contrainte à la rupture) du substrat métallique seul a permis d'étudier en flexion 4 points et en température les propriétés mécaniques de la couche projetée (alliage + YSZ) déposée sur le substrat. Il est alors possible de corrélérer les paramètres de projection aux propriétés mécaniques du système multicouche. Lors de l'essai de flexion, la continuité des déformations induit des contraintes de traction dans la couche projetée, par opposition aux contraintes de compression dans le substrat.

Température substrat (Kelvin) $T_{st}$	Epaisseur NiCrAlY ( $\mu\text{m}$ ) $t_{BC}$	Epaisseur YSZ ( $\mu\text{m}$ ) $t_{TC}$	Limite d'élasticité de la couche (MPa) $\sigma_c$	Module de la couche projetée (GPa) $E_c$
273	100	500	262	91
273	250	300	155	59
273	100	300	262	105
273	250	300	155	59
273	250	500	155	45
273	100	300	262	105
393	100	300	205	87
393	250	300	99	41
393	250	500	99	27
393	100	500	205	73

**Tableau 4 : conditions de projection étudiées et caractérisées en flexion 4 points à température ambiante [67]**

Un modèle a été proposé pour les calculs de la limite d'élasticité de la couche projetée et de son module d'Young, notés respectivement  $\sigma_c$  et  $E_c$ . Les régressions linéaires obtenues à partir des conditions expérimentales au Tableau 4 indiquent que l'augmentation de la température du substrat conduit à une diminution des propriétés mécaniques de la couche projetée. A. Kucuk *et al.* [67] supposent que le substrat s'oxyde avec l'augmentation de la température; ceci entraînant une diminution de l'adhésion substrat métallique-dépôt et donc du module de flexion. La diminution de la limite d'élasticité peut s'expliquer par une augmentation de la quantité de défauts introduits avec l'épaisseur de l'alliage métallique.

Pour conclure ces investigations, les auteurs ont montré que la couche de zircone yttrée apportait une faible contribution à la rigidité de la couche déposée. En effet, les propriétés mécaniques de l'assemblage sont principalement gouvernées par l'épaisseur de l'alliage métallique car indépendamment de l'assemblage, les propriétés de la YSZ sont négligeables devant celles des éléments constitutifs de la TBC.

Des études complémentaires menées par Baradel [64] sur des assemblages de type YSZ/substrat métallique sont un bon exemple de l'étude de la contribution de la couche céramique sur l'influence des propriétés mécaniques d'un système bi-couche.

### A.III.3 Cas d'un système bi-couche de type YSZ/acier

La projection de YSZ sur substrat métallique conduit à l'apparition de contraintes thermiques (en compression ou en tension) et de contraintes de trempe (en tension) au sein du dépôt [64]. Généralement, les contraintes de trempes sont limitées à quelques dizaines de MPa à cause des niveaux de relaxation élevés dans les céramiques. Ainsi l'évolution des contraintes dites résiduelles (contribution des contraintes de trempe et thermiques) est pilotée par les contraintes thermiques, qui sont nettement plus marquées.

Lors de la projection de YSZ sur un substrat tel que l'acier, Baradel [64] a montré que la mesure des contraintes résiduelles pouvait être reliée à l'épaisseur du dépôt déposé et la température de projection. Comme le montre le Tableau 5, une évolution de l'épaisseur du revêtement de YSZ de 300  $\mu\text{m}$  à 900  $\mu\text{m}$  accroît les valeurs des contraintes résiduelles (en compression) de 5,1 MPa à 12,3 MPa. En effet, avec l'augmentation de l'épaisseur du dépôt, les contraintes de trempe (en tension) et thermiques (en compression) évoluent simultanément. Cependant, la variation plus importante des contraintes thermiques conduit à des contraintes résiduelles en compression. Celles-ci sont de plus en plus considérables au fur et à mesure que l'épaisseur du dépôt augmente. Dans le cas de l'acier, la présence des contraintes résiduelles en compression dans le dépôt de YSZ se traduit par une plus grande résistance à la fissuration de ce matériau.

La nature du substrat et la température de projection sont des paramètres qui gouvernent les propriétés élastiques des revêtements. Sur un substrat en acier et pour une vitesse d'éclairement\* de 1,76 m/s, l'élévation de la température de projection de 75°C à 150°C met en évidence une amélioration du contact intra-lamellaire et limite l'endommagement (fissuration) dans le dépôt par augmentation du module d'Young. Concernant la propriété d'adhérence, une faible variation de cette propriété (de 35 à 37,7 MPa) se traduit par une augmentation plus prononcée du module d'Young. Notons que le choix du substrat est déterminant dans l'évaluation des propriétés mécaniques. Baradel [64] a montré par des investigations de la microstructure le faible niveau d'endommagement de ce type de bi-couche, ce qui n'est pas observé pour des revêtements sur Fonte ou Aluminium.

Contrainte résiduelles MPa ( $\pm 10\%$ ) pour T = 150°C et v = 1,76 m/s					
Epaisseur	300 $\mu\text{m}$	470 $\mu\text{m}$	590 $\mu\text{m}$	700 $\mu\text{m}$	900 $\mu\text{m}$
Contraintes dans le dépôt de YSZ	-5,1	-6,8	-11,0	-9,5	-12,3
Propriétés du revêtement de zircone yttrée pour e = 650 $\mu\text{m}$ et v = 1,76 m/s					
Température de projection du substrat (°C)	75		150		
Adhérence à l'interface en MPa ( $\pm 1$ MPa)	35		37,7		
Module d'Young en GPa ( $\pm 4$ GPa)	51,4		62		

Tableau 5 : contraintes résiduelles obtenues par Baradel sur un substrat en acier. Les contraintes sont en compression dans dépôt de YSZ [64]

### A.III.4 Le comportement mécanique de la YSZ autoportée

Il apparaît intéressant de connaître les propriétés du matériau autoporté afin de mieux appréhender celles d'un système plus complexe. Les mécanismes de dégradation de la YSZ autoportée seront probablement différents selon la nature et le type de substrat considéré; les contraintes résiduelles étant directement impactées.

#### A.III.4.1 Les techniques de caractérisation

Il existe plusieurs techniques de caractérisation pour évaluer les propriétés mécaniques des dépôts plasma. Leur microstructure multifissurée a un rôle déterminant dans le choix de la technique de caractérisation car celle-ci permet d'obtenir des propriétés plus ou moins locales du matériau. Ainsi la caractérisation macroscopique des propriétés élastiques par flexion 3 points et 4 points conduira à des résultats inférieurs à ceux obtenus par microindentation et nanoindentation (H - J Kim *et al.* [68] et S.R.

Choi *et al.* [69]). Les techniques d'indentation font généralement référence aux propriétés intrinsèques du matériau à l'échelle locale, contrairement aux essais de flexion, qui eux prennent en compte l'effet de la microstructure sur les propriétés élastiques. L'indentation nécessite une grande statistique de données (environ 20 tests), pour s'assurer de la représentativité des résultats [70]. Communément utilisée comme analyse statistique dans les matériaux céramiques, la statistique de Weibull rend compte du comportement dispersif des dépôts plasma [70]. Son utilisation en est délicate car la YSZ est un matériau fissuré et endommageable, rendant difficile de considérer la présence d'un défaut critique unique, responsable de sa rupture et répondant à la théorie du maillon le plus faible. Dans le cas des matériaux projetés plasma il n'est probablement pas raisonnable de définir un seul défaut critique conduisant à la rupture du matériau. Le résumé des propriétés mécaniques de la YSZ estimées pour différents types d'essais mécaniques est fourni dans le Tableau 6. La notion de module parallèle et de module transverse sera explicitée au paragraphe A.III.4.2. Les configurations associées aux essais mécaniques sont décrites sur la Figure 22.

---

\* La vitesse d'éclairement est définie comme la vitesse relative torche-substrat. C'est encore l'écart de vitesse entre la torche et le substrat.

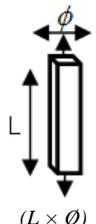
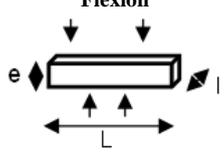
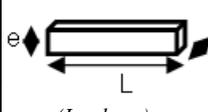
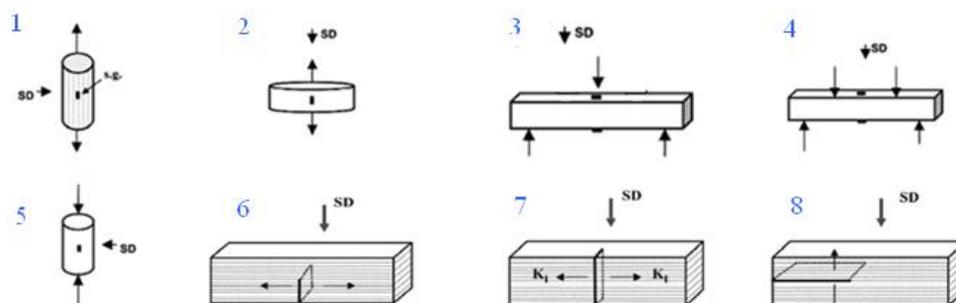
Type de test	Configurations (cf Figure 23)	Références	Dimensions Géométriques (mm <sup>3</sup> )	Tenacité (MPa√m)	Module d'Young (GPa)		Contrainte à la rupture (MPa)	Module de Weibull (m)
					Module parallèle	Module transverse		
<b>Traction</b>  (L x Ø)	1	[69]	15 x 5				15	7
	2	[69]	3 x 15				11	13
<b>Flexion</b>  (L x l x e)	3	[68]	(50 x 4 x 3)		21,3			
		[52]	e = 0,5 mm		10-60			
	4	[71]	e = 2 mm		2,5-20		4-60	
		[69]	(50 x 4 x 3)				33	6
<b>Compression</b>  (L x D)	5	[69]	10 x 5				300	4
<b>Flexion entaillée</b>  (L x l x e)	6	[69]	(50 x 4 x 3)	1,15				
	7	[69]	(50 x 4 x 3)	1,04				
	8	[69]	(50 x 4 x 3)	1,04				
<b>Indentation Knoop</b> (L x l x e)		[68]	(50 x 5 x 2,5)		103	73		
		[72]	e = 1 mm		40-92			
		[73]	e = 0,25 mm		70-125			
<b>Indentation Vickers</b>		[74]			45-60			
<b>Indentation sphérique</b>		[75]	e = 5 mm		21,9-31,1			
<b>Flexion dynamique</b>		[76]	e = 0,5-1 mm		15-38			

Tableau 6 : synthèse des propriétés mécaniques de la YSZ 7- 8 % massique autoportée



SD : direction de la projection

Figure 22: configuration de divers essais mécaniques [69]

### A.III.4.2 Comportement non linéaire, dissymétrique et anisotrope

- Caractérisation expérimentale du comportement non linéaire et anisotrope/dissymétrique

Le comportement en flexion 3 et 4 points de la zircone ytriée est non linéaire depuis le début du chargement jusqu'à la rupture. Cette non linéarité augmente avec la force appliquée [77]. De part ce comportement, le module du matériau est souvent estimé à partir des essais monotones en utilisant la tangente à l'origine des courbes contrainte-déformation [78].

La flexion 4 points permet de mettre en évidence le comportement dissymétrique (Figure 22) de la YSZ à travers un essai unique (par instrumentation de la zone en traction et en compression). Le tracé des jauges de déformation de la zone en traction en fonction de la zone en compression témoignent du comportement dissymétrique au delà d'une certaine valeur de déformation. Le module estimé en compression est évalué environ 36 % plus élevé que le module en traction [78].

L'origine de cette dissymétrie est liée à la microstructure complexe des dépôts plasma et peut être corrélée à des mécanismes d'ouverture (en traction) et de fermeture (en compression) des fissures [77]. Les propriétés élastiques des dépôts plasma sont anisotropes, et cela quelle que soit la nature du matériau projeté [68]. Outre la technique de flexion, l'anisotropie des dépôts peut être observée par indentation et par méthode ultrasonore [79]. Celle-ci se traduit par une différence des modules transverse et parallèle comme défini sur la Figure 24.

Une autre alternative utilisant des essais cycliques en température sur un bi-matériau de type substrat métallique/dépôt céramique de YSZ permet de mettre en évidence le comportement non linéaire et dissymétrique des propriétés élastiques. Lors des cycles de chauffage et de refroidissement, le système bi-couche est soumis à des phénomènes de flexion successifs, pilotés par la différence des coefficients de dilatation entre les deux matériaux [77]. Cet essai permettant d'alimenter les codes de calculs sera plus amplement décrit dans la suite du manuscrit.

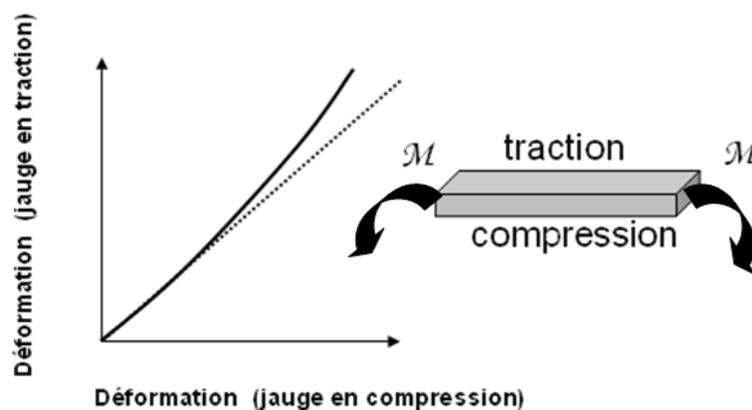


Figure 23 : schéma des évolutions des jauges de traction et compression lors d'un essai de flexion 4 points

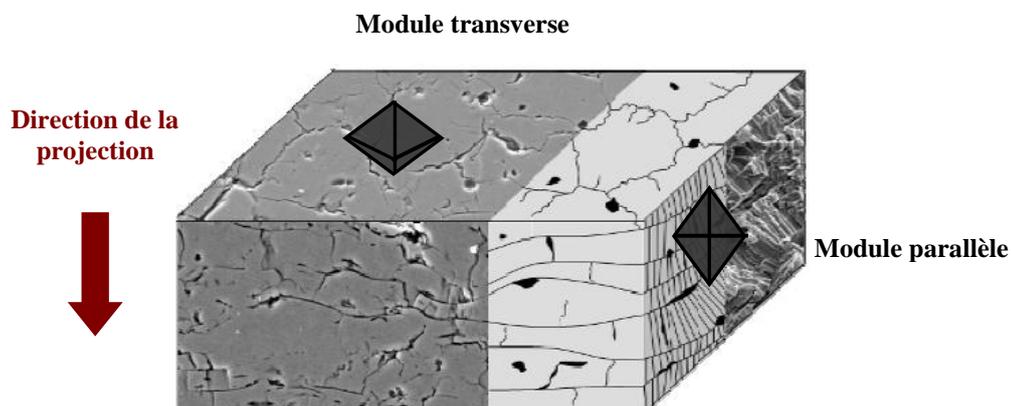


Figure 24 : représentation des modules parallèle et transverse à travers un essai d'indentation

## ■ Modélisation de l'anisotropie des dépôts plasma

La nécessité de développer une nouvelle approche fondée sur la modélisation du comportement non linéaire et anisotrope des revêtements plasma s'avère indispensable pour prédire le comportement du matériau à long terme. La modélisation permet de prendre en compte la nature, la morphologie mais encore de la densité des défauts dans le matériau [80].

En 2007, Nakamura et Liu [81] ont mis en place une procédure robuste permettant d'estimer le comportement non linéaire de la YSZ. Par une méthode d'analyse inverse, ils évaluent le module d'élasticité et les paramètres  $n$ ,  $\sigma_0$  et  $\sigma_T$  du modèle proposé pour un dépôt de YSZ de 600  $\mu\text{m}$  d'épaisseur (Tableau 7). Pour la détermination de l'ensemble de ces paramètres, l'hypothèse de départ s'appuie sur les 2 équations ci-après (Équations 8 et 11). Le schéma associé est représenté sur la Figure 25.

$$\varepsilon = \begin{cases} \frac{\sigma}{E} + \frac{\sigma_T^n}{E\sigma_0^{n-1}} & \text{pour } \sigma < \sigma_T \\ \frac{\sigma}{E} + \frac{\sigma_T^n + (\sigma - \sigma_T)^n}{E\sigma_0^{n-1}} & \text{pour } \sigma \geq \sigma_T \end{cases}$$

$E$  : le module d'élasticité

$\sigma_T$  : la contrainte à partir de laquelle on assiste à la transition linéaire-non linéaire

$n$  et  $\sigma_0$  : des paramètres liés à la non linéarité

Équations 8 et 9 : loi de comportement pour un matériau non linéaire élastique [79]

E (GPa)	$\sigma_0$ (MPa)	n	$\sigma_T$ (MPa)
22,4	31,8	2,15	-16,7

Tableau 7 : paramètres de la loi de comportement pour une YSZ d'environ 600  $\mu\text{m}$  d'épaisseur [81]

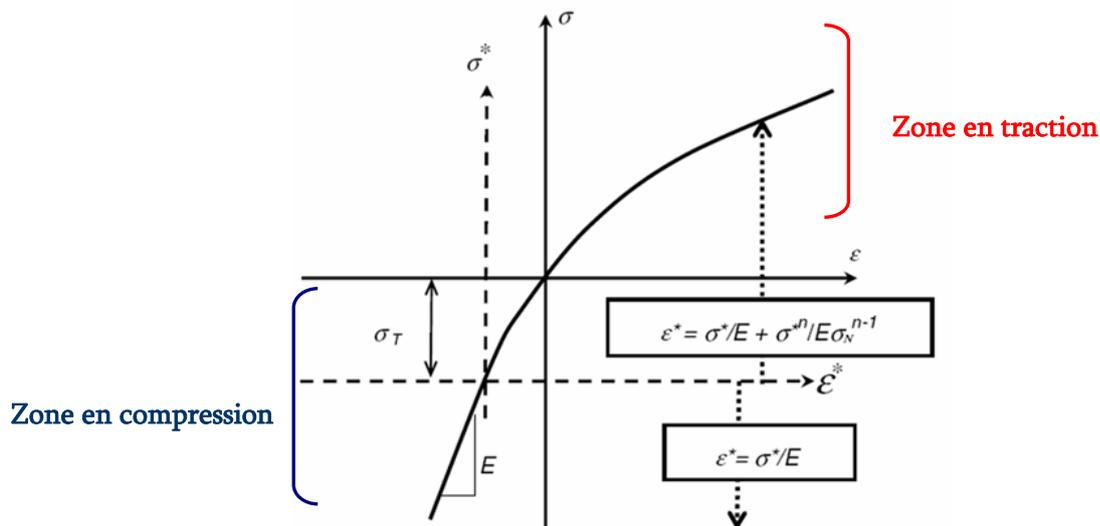


Figure 25 : schéma du comportement non linéaire et dissymétrique d'un dépôt plasma [79]

Ces dernières années, de nombreuses recherches ont été consacrées à l'étude de la relation procédé-propriétés anisotropes des dépôts plasma [16, 82-84]. Leur objectif était de contrôler au mieux les propriétés macroscopiques (module d'Young et contrainte à la rupture) des structures multicouches et les applications dédiées à ces structures. Le module d'élasticité  $E$  du matériau est estimé à partir des courbes expérimentales « déviation-température » obtenues sur un bi-matériau de type aluminium-YSZ (Figures

27 et 28). De part la différence des coefficients de dilatation thermique entre les deux matériaux, le revêtement (en gris sur la Figure 26) est en compression (contraintes d'origine thermiques).

Durant l'essai, les chauffages et refroidissements successifs de l'assemblage se traduisent par des mouvements de flexion, dont le déplacement est mesuré par des capteurs sous le substrat (en blanc sur la Figure 26). Ainsi le dépôt de zircone est tantôt en compression (refroidissement), tantôt en tension (chauffage). La relation de Tsui and Clyne [85] est utilisée pour déterminer le module élastique du dépôt, en considérant les épaisseurs de l'assemblage et le module du substrat.

Notons que le module de la YSZ est déterminé par la tangente à la courbe déviation-température au moment du refroidissement (dépôt en compression), lorsque le comportement de la YSZ devient purement linéaire élastique.

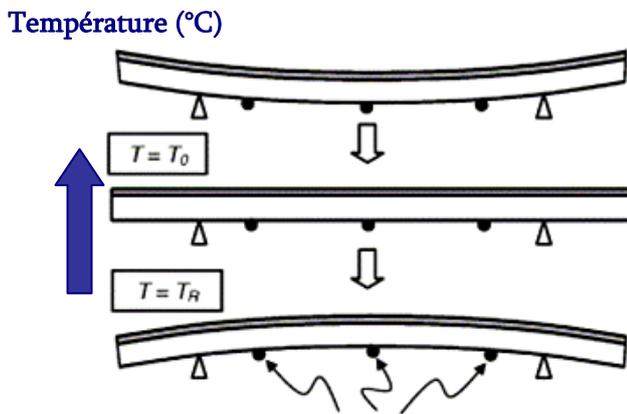


Figure 26 : principe des essais de cyclage en température [81]

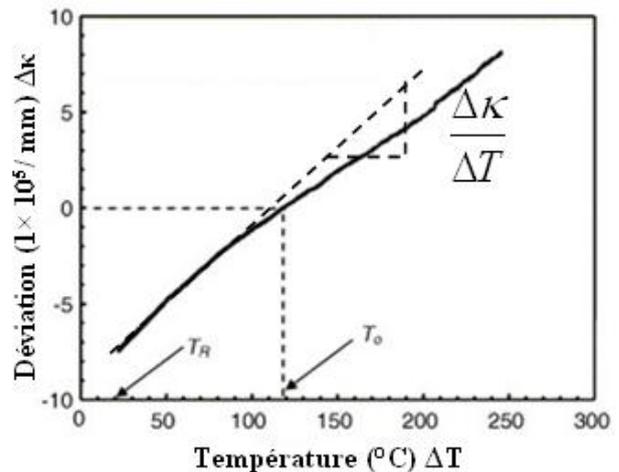


Figure 27 : courbe expérimentale déviation-température sur un bi-matériau de type alumine/YSZ [81]

#### A.III.4.3 Influence de poudre à projeter

Pour adapter la porosité des revêtements et leurs propriétés élastiques aux besoins, il est indispensable de considérer la granulométrie de la poudre introduite au sein du plasma. Sa granulométrie mais aussi son mode d'élaboration [86] sont les deux éléments à considérer afin de maîtriser la microstructure des dépôts (Tableau 8). L'évaluation de la porosité reste tributaire du choix de la technique employée et permet uniquement de mettre en évidence des évolutions relatives.

Lors de la projection, le transfert thermique au sein du plasma apparaîtra plus difficile pour des diamètres moyens de poudre élevés (45  $\mu\text{m}$  - 90  $\mu\text{m}$ ) que pour une poudre de granulométrie moyenne plus faible (22  $\mu\text{m}$  - 45  $\mu\text{m}$ ). Pour une morphologie de poudre donnée (Tableau 8), le taux de porosité dans le dépôt peut être corrélé à l'anisotropie des propriétés élastiques de ce même dépôt, tout comme le montre la Figure 28. Dans le cas d'une poudre dense et sphérique, l'augmentation du taux de porosité conduit à une diminution de l'anisotropie de propriétés [87].

Morphologie de la poudre	% porosité (Analyse d'image)	% porosité (Méthode d'Archimède)	% porosité (Intrusion au mercure)
HOSP (sphérique et dense)	21 $\pm$ 3,0	18,5 $\pm$ 1,2	9,7 $\pm$ 3,0
A&S (fritée et agglomérée)	25 $\pm$ 1,9	22 $\pm$ 1,9	13,8 $\pm$ 3,0
F&C (fondue broyée et anguleuse)	20 $\pm$ 2,1	16,8 $\pm$ 3,0	5,2 $\pm$ 3,0

Tableau 8 : évolution du taux de porosité (quantifié par différentes techniques) en fonction de la morphologie de la poudre de départ [86]

Diamètre moyen des particules ( $\mu\text{m}$ )	Fin 35	Moyen 54	Gros 103	Mélangé
% Porosité	6,4	9,3	13,3	10,5

Tableau 9 : évolution du taux de porosité en fonction de la granulométrie de la poudre HOSP [87]

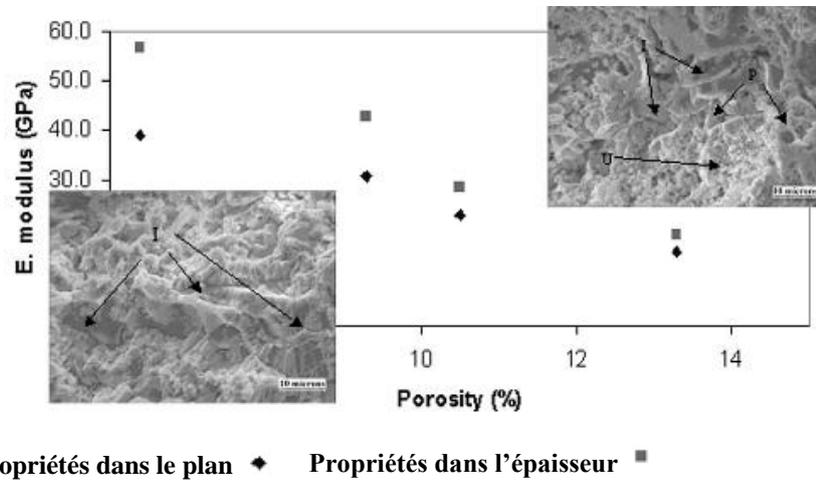
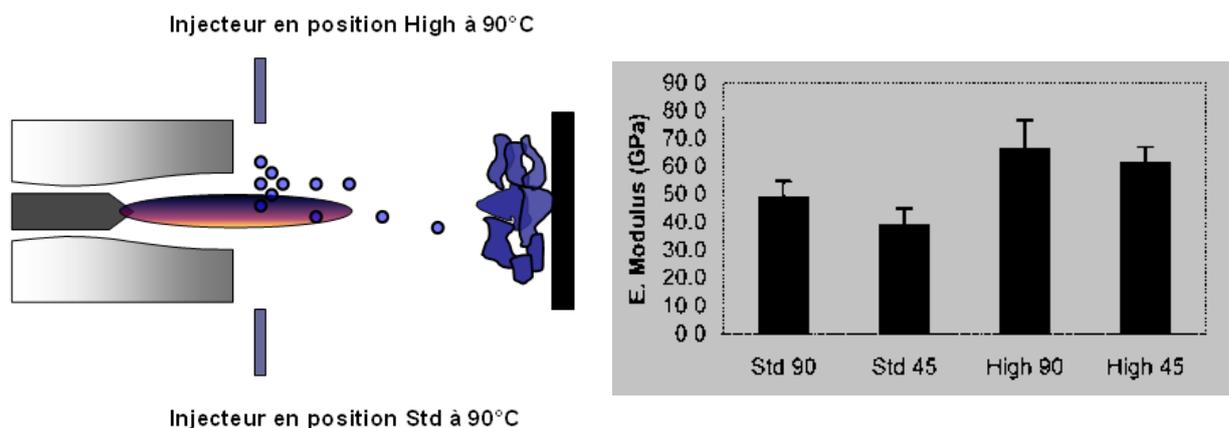


Figure 28 : corrélation entre la granulométrie d'une poudre de type « HOSP » et les propriétés élastiques des dépôts de YSZ [84]

Pour l'amélioration de l'état de fusion des particules dans le plasma, les paramètres tels que les gaz porteurs ou encore l'angle de l'injecteur peuvent être optimisés. L'étude de Kulkarni *et al.* [87] montrent l'effet de la position et de l'angle ( $45^\circ$  ou  $90^\circ$ ) de l'injecteur sur le module de flexion Figures 29b. Celui-ci varie entre 40 GPa et 70 GPa pour une poudre dite "fondue et broyée" (Fused and Crushed). Les positions désignées comme « High » et « Std » correspondent à la position de l'injecteur par rapport à la torche plasma. Pour plus d'indications relatives aux interactions particules-jet plasma, les lecteurs pourront se référer aux travaux de Patru Julien [88].

Figures 29a et 30b : à gauche, schématisation de la position de l'injecteur durant la projection pour un angle de  $90^\circ\text{C}$ . A droite, influence de la position et de l'angle de l'injecteur sur le module d'Young de la YSZ 8 % massique d'Young [87]

### A.III.5 Fissuration dans les céramiques

Le formalisme de la mécanique linéaire de la rupture présenté dans la littérature pour les céramiques monolithiques peut servir d'hypothèse de départ pour l'étude des mécanismes de fissuration dans les matériaux projetés plasma.

Au vu du caractère très fissurés et endommageable de ces dépôts céramiques la notion mais aussi la détermination des propriétés de ténacité  $K_{Ic}$  et de seuil fissuration  $K_{I0}$  sont à considérer avec précaution. Le niveau des contraintes résiduelles locales sont généralement plus faibles que dans les céramiques denses respectives, cependant ces matériaux apparaissent moins résistant à la fissuration. Pour l'étude des mécanismes de fissuration, les techniques d'investigation des lois de propagation des fissures sont semblables à celles utilisées pour les céramiques monolithiques.

### A.III.5.1 Ténacité dans les céramiques monolithiques

En considérant une fissure plane, sollicitée par une contrainte  $\sigma$  appliquée perpendiculairement à son plan (mode d'ouverture I [89], Figure 30), Irwin [90] a substitué l'approche globale de Griffith par une approche plus locale fondée sur la détermination du champ de contrainte existant autour d'une fissure. Le calcul des valeurs de contraintes locales  $\sigma_{yy}$  au voisinage d'une fissure, est donné par l'Équation 10. Les contraintes sont ainsi proportionnelles à la contrainte appliquée  $\sigma$ , et varient avec la racine carrée de la taille de la fissure  $a$  au voisinage immédiat de l'extrémité de la fissure ( $r \rightarrow 0$ ). On définit donc le facteur d'intensité de contrainte  $K_I$ , correspondant au mode I, qui tient compte de ces deux paramètres et qui représentent l'état de contrainte local.

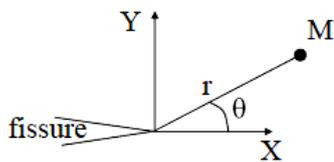


Figure 30 : systèmes de coordonnées polaires au voisinage d'une fissure

$$\sigma_{yy} = \frac{\sigma\sqrt{a}}{\sqrt{2r}} \cos \frac{\theta}{2} \left[ 1 + \sin \frac{\theta}{2} \sin \frac{3\theta}{2} \right]$$

Équation 10 : expression de la contrainte en Mode I

Le facteur d'intensité de contrainte  $K_I$  dépend des conditions aux limites (Equation 11), c'est-à-dire de la géométrie du corps sollicité ainsi que de la géométrie de fissure. Dans le cas d'une fissure inscrite dans une plaque de dimension infini, la solution est de la forme

$$K_I = \sigma\sqrt{\pi a}$$

Équation 11 : facteur d'intensité de contrainte en Mode I

De ce facteur il est possible de définir un état de contrainte critique pour lequel la propagation de la fissure pourra conduire à la rupture du matériau. Dans cette condition de propagation, le facteur d'intensité de contrainte vaut  $K^{cr}$ , avec  $\sigma_r$  la contrainte à rupture et  $a_c$  la taille du défaut critique (Equation 12).

$$K^{cr} = K_I = \sigma_r\sqrt{\pi a_c}$$

Équation 12 : définition de la ténacité

$K^{cr}$  est appelé ténacité du matériau. Ce paramètre est sensible à l'environnement tel que la température et l'hygrométrie du milieu ainsi qu'à la microstructure du matériau.

La microstructure des céramiques plasmas, en particulier les fissures, peuvent être considérées comme des défauts susceptibles de se propager sous chargement mécanique, de façon similaire à la propagation lente et locale dans les céramiques monolithiques.

### A.III.5.2 Fissuration lente dans les céramiques monolithiques

De nombreux ouvrages décrivent la fissuration lente dans les céramiques monocristallines ou polycristallines et mettent en avant l'importance de l'environnement (température, humidité) et de la microstructure vis-à-vis de la résistance à la fissuration [91-94]. Le processus de fissuration lente est représenté sur les diagrammes V- $K_I$  suivant trois stades (Figure 31) ; corrélés à un mécanisme de

corrosion sous contrainte qui est le plus souvent rencontré [95, 96]. Ces trois stades ne seront pas explicités d'avantage dans ce manuscrit, cependant nous pouvons noter que l'expression de la vitesse pour chaque stade de la fissuration peut être modélisée par une loi de type puissance :

$$V = A.K_I^\alpha$$

Équation 13 : expression de la vitesse de fissuration pour les 3 stades

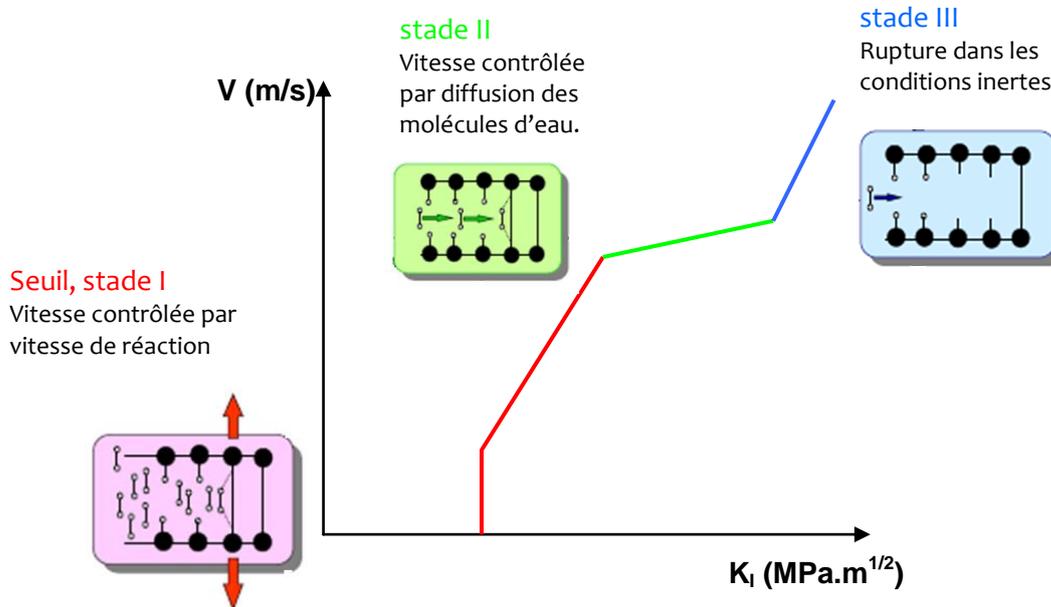


Figure 31 : les 3 stades de la fissuration dans les céramiques [96]

L'évolution de la résistance à la fissuration en fonction des différents paramètres environnementaux se traduit par une évolution des courbes  $V-K_I$  [97-98]. Par exemple, le comportement d'un matériau céramique polycristallin comme la zirconne dense montre une diminution de sa résistance à la fissuration en milieu aqueux (Figure 32),

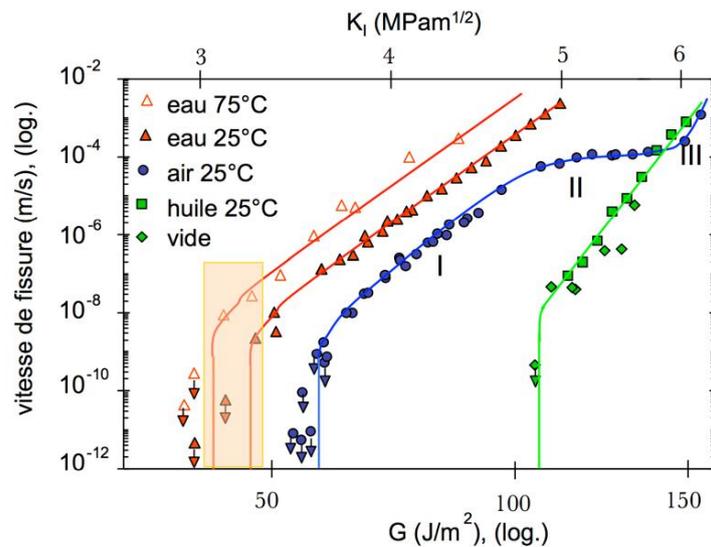


Figure 32 : évolution des courbes  $V-K_I$  dans la zirconne : influence du milieu environnant [97]

Différents type d'essais tel que la double torsion mais encore la fatigue statique sont utilisés pour l'obtention des courbes  $V-K_I$  et la détermination des lois de propagation des fissures. Les vitesses de propagation en double torsion sont généralement comprises entre  $10^{-2}$  et  $10^{-7}$   $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Les essais statiques

offrent quant à eux la possibilité de faire propager les défauts à des vitesses bien plus faibles, de l'ordre de  $10^{-12}$  m.s<sup>-1</sup>. Les configurations de ces deux essais sont représentées sur la Figure 33. Dans les deux cas, une entaille est introduite afin de simuler la propagation d'une fissure réelle dans le matériau.

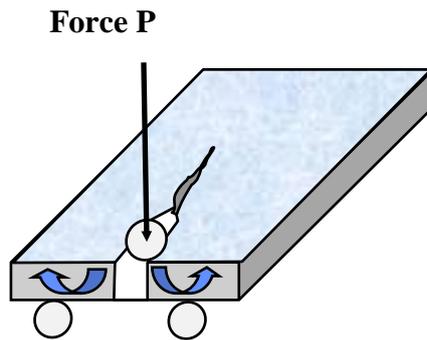


Figure 33 : configuration pour un essai de double torsion

Plusieurs modèles ont été développés reliant la vitesse de propagation des fissures au chargement externe appliqué [99, 100], prenant en compte les aspects énergétique et thermodynamique des phénomènes de fissuration lente. Ainsi la fissuration sous critique des céramiques est connue pour être un processus thermiquement activé [93, 101], assisté par l'environnement (le taux d'humidité), et pouvant être décrite par une loi de type Arrhenius.

Dans ces travaux, Romero [98] a implémenté un modèle thermiquement activé, la température abaissant l'énergie de cohésion des atomes et facilitant la propagation des fissures, dans un code élément fini, prenant en compte la nature polycristalline dans une céramique de type ferrite. Les mécanismes de fissuration lentes observés dans la littérature sur les zircons yttrifiés polycristallines [102], n'ont à ce jour pas été élargis au domaine des matériaux plasma.

### A.III.5.3 Ténacité de la YSZ projetée plasma autoportée

Au regard de la microstructure particulière des dépôts plasma, la notion de ténacité mais surtout son appréciation reste délicate. En effet la mécanique linéaire de la rupture prévoit d'évaluer ce paramètre en considérant la propagation d'un défaut unique, tel qu'une fissure, de morphologie et de dimension connues. Cependant, la microstructure complexe et multifissurée des dépôts plasma ne permet pas d'isoler le défaut qui serait susceptible de se propager lors de la mise en chargement. L'éventualité de pouvoir faire propager un, voire plusieurs défauts dans le matériau sous chargement, représente un inconvénient majeur à la détermination du  $K_{IC}$  et du défaut critique, celui-ci étant plutôt un taux de fissures critique. Dans la littérature, il est cependant possible de trouver un certain nombre d'essais mécaniques permettant l'estimation de la « ténacité » pour ce type de revêtement.

L'indentation est une des techniques envisagées pour évaluer la ténacité dans ce type de dépôts. Les variantes de cette technique (Knoop, Vickers et sphérique) et les paramètres utilisés vont fortement influencer les valeurs des propriétés mécaniques ; en particulier le type d'indenteur (pyramidal ou sphérique), la taille de l'indenteur (indentation à l'échelle micro ou nanométrique), ou encore la force appliquée.

L'essai à rupture selon la configuration SENB (Figure 34) a également été rencontré dans la littérature pour estimer la ténacité des dépôts plasma [69]. Elle a pour avantage d'imposer la taille et la morphologie du défaut introduit qui va se propager. La mise en œuvre de cet essai est simple et permet de donner un ordre de grandeur de la ténacité du matériau. La taille du défaut introduit et sa morphologie est souvent peu réaliste devant la microstructure réelle des dépôts plasma.

Dans le cas des matériaux projetés plasma, les essais statiques restent une bonne alternative à la détermination des vitesses de propagation des fissures (faibles et fortes vitesses). Aucun défaut n'est introduit et seules les fissures préexistantes dans le matériau sont susceptibles de se propager. Ainsi, les mécanismes de propagation intrinsèques au matériau sont étudiés.

La littérature fournie peu d'informations relatives à la ténacité des dépôts plasma et en particulier de la YSZ, qui, en parallèle du type de technique employée, va dépendre du taux de porosité et du type de phases en présence [103]. Quelques valeurs de ténacité sont résumées dans le Tableau 10.

## Force appliquée

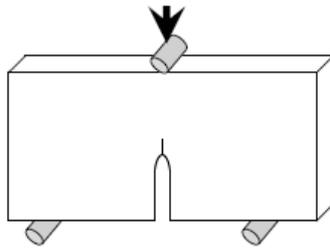


Figure 34 : configuration d'un essai SENB

Technique	Ténacité (MPa.m <sup>1/2</sup> )
Indentation [103]	2,0-3,3
SENB [69]	environ 1,04 - 1,15 (à 10% de porosité)

Tableau 10 : ténacité de la YSZ

## Bilan bibliographique

Pour les applications hautes températures (TBC), la zircone yttrée est retenue pour ses bonnes propriétés thermique et mécanique. La projection plasma est alors le procédé industriel le plus adapté à l'élaboration des dépôts de YSZ, permettant ainsi de stabiliser (chimiquement) la zircone sous sa forme dite métastable t'. Il a été mis en évidence que l'étroite corrélation des nombreux paramètres de projection gouvernait les propriétés générales du revêtement, en passant par l'étude des contraintes résiduelles, du taux de fissures et des propriétés d'adhérence.

La dégradation de la YSZ s'explique par la transformation de phase progressive de la structure quadratique en phase monoclinique. La littérature est abondante sur les mécanismes de dégradation de la YSZ mais incomplète concernant les facteurs de dégradation tel que l'eau.

De nombreuses études complémentaires consacrées au vieillissement de la zircone dense (3Y-TZP), utilisée dans les applications biomédicales, montrent l'effet de l'environnement (humidité) et de la microstructure sur les propriétés mécaniques dans le temps du matériau. Les phénomènes de fissuration sous-critiques ont largement été étudiés pour ce type de matériau.

La littérature présente une caractérisation détaillée des propriétés mécaniques et thermiques des revêtements de YSZ, mais principalement déposés sur substrat. Aucune étude n'a été consacrée à l'effet de l'environnement thermo-hydrique du matériau.



# Partie B

## Dispositifs expérimentaux et protocoles

---

*Les techniques nécessaires à la caractérisation des dépôts de YSZ d'épaisseur 500  $\mu\text{m}$  et 2 mm ont été répertoriées dans cette partie. Les indicateurs de vieillissement retenus pour notre étude ont largement contribué aux choix de ces techniques. La compréhension des mécanismes de vieillissement s'effectue par une caractérisation multi-échelle du matériau ; l'objectif étant de relier les propriétés macroscopiques (propriétés mécaniques) aux propriétés structurales et microstructurales des dépôts.*

---

## B.I Vieillissement naturel et accéléré

### B.I.1 Stockage en enceinte climatique

Le vieillissement naturel et accéléré a été réalisé dans des enceintes climatiques (Excal, Climats) régulées en température et en hygrométrie relative (HR) (Figure B- 1). Préconisé par la norme IEC EN 60068-3-5, le système de régulation s'effectue avec une stabilité de  $\pm 0,3^{\circ}\text{C}$  pour la température et  $\pm 3 \%$  pour l'humidité relative.

Par définition, l'humidité relative est le rapport entre la pression partielle de vapeur d'eau dans l'enceinte  $P_v$  et la pression de vapeur saturante  $P_s$  à la température de cette même enceinte. Cette grandeur sans dimension est indiquée en pourcentage. Les différentes géométries d'éprouvettes ont été placées dans les enceintes climatiques afin de subir les traitements spécifiés ci-après. Les portoirs en polyéthylène utilisés pour le vieillissement accéléré et naturel sont représentés sur la Figure B- 2.



Figure B- 1 : enceinte climatique utilisée pour une condition de vieillissement accéléré



Figure B- 2 : portoirs pour le vieillissement de la YSZ

L'ensemble des enceintes disponibles au laboratoire a permis d'établir le programme de vieillissement suivant, tout en considérant un nombre d'échantillons limité. Ainsi, cinq conditions de traitement en enceinte ont été retenues pour notre étude (Tableau B- 1).

Conditions de stockage	Accélérée / Naturelle
20°C-55% HR	Naturelle
20°C-87% HR	Naturelle
60°C-55% HR	Accélérée
60°C-80% HR	Accélérée
90°C-55% HR	Accélérée

Tableau B- 1: conditions de stockage en enceintes climatique

Les trois dernières conditions ont pour but d'accélérer les phénomènes de vieillissement afin de prédire le comportement naturel à basse température des échantillons de YSZ. Les conditions hydriques dites « basse température » (20°C-55% HR et 20°C-87% HR) sont définies comme les conditions de stockage de référence les plus réalistes des pièces de zircone yttrée en service. Elles serviront à valider le comportement prédictif à basse température, uniquement à partir d'éprouvettes de 500  $\mu\text{m}$ .

### B.I.2 Stockage en autoclave

Des essais complémentaires de vieillissement accéléré en autoclave (Sanoclave, Fisher Bioblock) ont été réalisés pour différentes durées, à 134°C, 2 bars, et sous atmosphère saturée en humidité. Pour cette condition sévère de vieillissement, visant à obtenir des courtes durées de traitement, le mécanisme de vieillissement du matériau est supposé similaire au vieillissement dans les enceintes climatiques. Lors des différents cycles effectués, les temps de montée en température et de refroidissement ( $\Delta T \approx 100^\circ\text{C}$ ) ne sont pas négligeables (environ 20 minutes). Toutefois, les mécanismes de dégradation pouvant avoir lieu durant ces temps de stabilisation de l'autoclave sont identiques pour l'ensemble des durées de traitement. Enfin cette condition se joindra aux conditions accélérées en enceintes pour établir le modèle prédictif du vieillissement naturel du matériau.

## B.II Caractérisations structurales et microstructurales

### B.II.1 Diffraction des rayons X

Les échantillons ont été caractérisés avant et après vieillissement par diffraction des rayons X, d'une part, pour s'assurer des phases initialement attendues, et d'autre part, pour vérifier leur stabilité dans le temps. Les diagrammes sont enregistrés à l'aide d'un diffractomètre « X'Pert Pro », en géométrie Bragg-Brentano (Figure B- 3). Le monochromateur en position avant permet d'obtenir une radiation monochromatique  $K\alpha_1$  du cuivre ( $\lambda_{K\alpha_1} = 1,5406 \text{ \AA}$ ), communément utilisé pour la réalisation des diffractogrammes. Le pas d'enregistrement est de  $0,01^\circ$  et sa durée moyenne d'acquisition est de 150 secondes. Ce diffractomètre est aussi bien utilisé pour les échantillons massifs que pour les poudres de YSZ broyées (Figure B- 3).



Figure B- 3: diffractomètre (à gauche), échantillons massif et broyé (à droite)

### B.II.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les observations en microscopie électronique à balayage ont été réalisées au laboratoire sur un appareil de type Léo 435VPI, sous vide secondaire. Les dépôts de YSZ sont polis et métallisés avec un dépôt d'or de quelques nanomètres d'épaisseur. Il est tout de même possible de travailler sous atmosphère pour s'affranchir de la métallisation mais cette option n'a pas été retenue (moins bonne qualité d'image). Le réseau de fissures des revêtements est préférentiellement observé sur la tranche polie à l'aide d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés en mode BSE (Back Scattered Electron), ceci permettant un meilleur contraste entre la matrice de zirconite et les défauts (pores et fissures). Les paramètres d'utilisation de l'appareil sont fixés pour l'ensemble des observations des échantillons après élaboration et vieillissement, à savoir : la tension de 20 kV, l'intensité du faisceau de 300 - 400 pA, la distance de travail d'environ 8,4 mm, le grandissement à  $\times 1000$  et le maximum d'intensité de l'image acquise centré arbitrairement sur le pixel

140. L'utilisation systématique de ces conditions d'acquisition permet d'observer les mêmes niveaux de détails du matériau, avec une bonne comparabilité entre chaque échantillon.

Ce microscope a également servi à l'observation des faciès de rupture ainsi que les surfaces des revêtements à l'aide d'un détecteur d'électrons secondaires (SE).

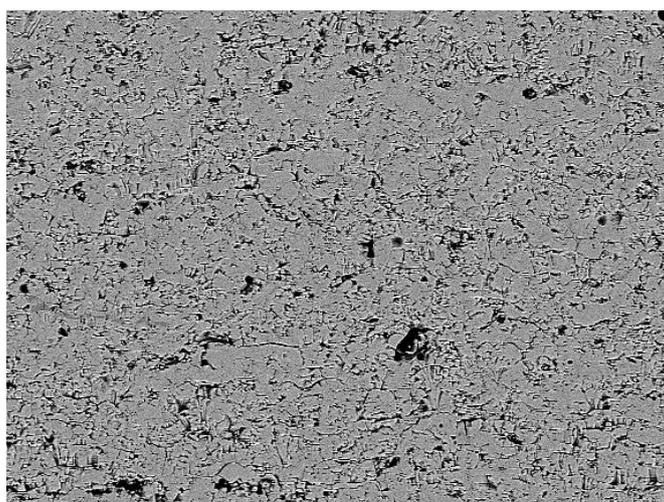
Outre l'incertitude admise sur l'analyse d'image, l'acquisition des micrographies contribuent majoritairement à l'incertitude sur la quantification du taux de fissures. Par conséquent un écart d'acquisition en termes de niveaux de gris peut induire une variation de 1 %. La dispersion matériau évaluée sur une dizaine d'images, peut être cumulée aux incertitudes d'acquisition et de traitement d'images. Pour une incertitude élargie à  $2\sigma$ , l'incertitude sera majorée à 2 % (résultats d'une étude statistique).

Enfin, cette démarche donne accès à un taux de fissures apparent en considérant des images 2 D. Elle permet également de mettre en évidence les évolutions relatives du taux de fissures avec le vieillissement de la YSZ.

### B.II.3 Procédure expérimentale d'analyse d'images

Le logiciel de traitement d'images « Image J 1.43 » est l'outil utilisé pour la quantification du taux de fissures de la YSZ. Par différentes étapes, le réseau de fissure est isolé des pores de l'échantillon ; à condition que ceux-ci ne soient pas interconnectés avec les fissures. Les différentes étapes du traitement sont reconduites à l'identique pour chaque analyse d'échantillon. L'étude statistique a montré que 10 images [55] au grandissement  $\times 1000$  étaient nécessaires et suffisante à la détermination du taux de fissures. Le protocole de traitement est relativement simple et se résume en 5 étapes illustrées par la Figure B- 4 :

- utilisation d'un filtre passe haut pour améliorer le contraste et révéler les fissures (images 1),
- binarisation de l'image (image 1 à 2),
- isolation des pores (image 2 à 3),
- soustraction de l'image premièrement binarisée avec l'image contenant uniquement, les porosités afin d'obtenir uniquement les fissures (image 3 à 4),
- segmentation par taille pour enlever le bruit de l'image (image 4 à 5),



1- utilisation du filtre « Sharpen »

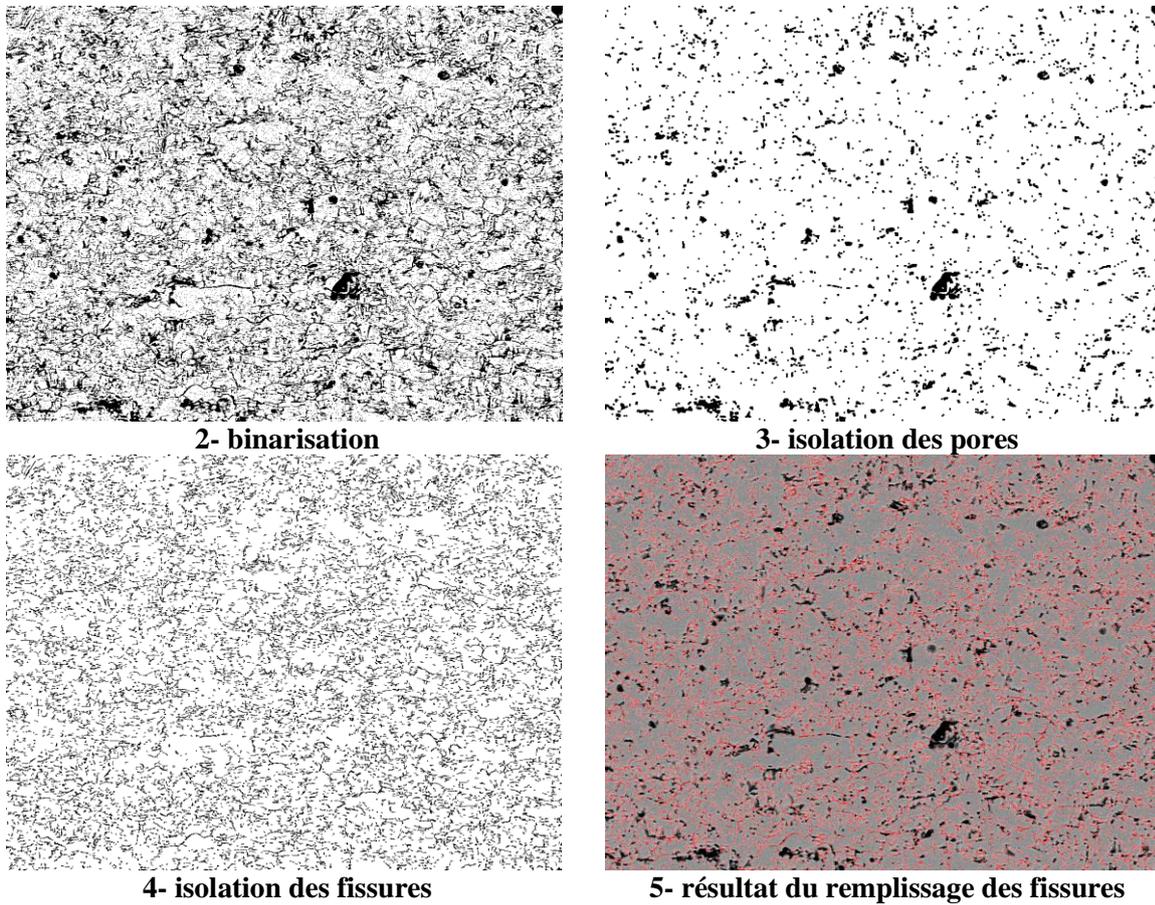


Figure B- 4 : illustration des étapes de quantification du taux de fissures

Il existe toujours un compromis entre le niveau de détails requis et le nombre d'images à acquérir pour être représentatif de l'échantillon. Ceci limite l'utilisation de cette méthode de quantification. Par ailleurs, les résultats de l'analyse d'images nécessitent de prendre des précautions sur l'interprétation de ce qui est quantifié ; les fissures ouvertes pouvant être considérées comme des pores.

### B.III Caractérisations mécaniques

*L'ensemble des caractérisations mécaniques ont été réalisées au laboratoire à température ambiante sur les revêtements de YSZ après élaboration puis vieillis sous hygrométrie contrôlée. Les géométries et épaisseurs sont adaptées au moyen de caractérisation. La traction uniaxiale, la flexion (3 et 4 points) ainsi que la double torsion sont les principaux essais successivement présentés.*

#### B.III.1 Essai de traction

La loi de comportement en traction a été déterminée au moyen d'une machine électromécanique MTS Criterion, model 42, équipée d'une cellule de charge de capacité 500 N (Figure B- 5). La géométrie des éprouvettes plates sollicitées en traction uniaxiale est schématisée sur la Figure B- 6, avec des dimensions explicitées en millimètres.



Figure B- 5 : machine électromécanique MTS

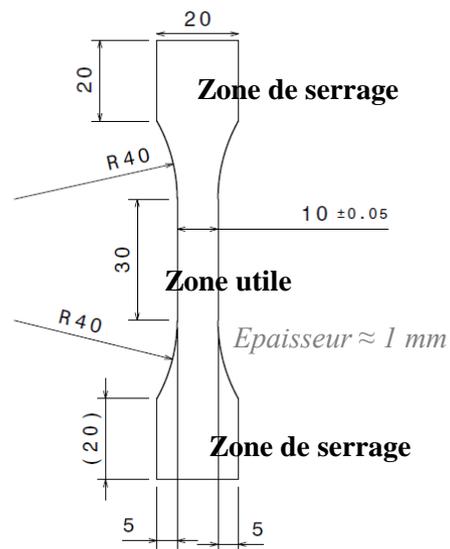


Figure B- 6 : dimensions et géométrie des éprouvettes plates de traction

Les éprouvettes plates sont instrumentées sur les deux grandes faces, au centre de la zone utile, par des jauges bi-axiales de type KGF-2-120-D16-11 (Kyowa) (Figure B- 7). Le facteur de jauge, permettant la conversion du signal de résistivité en tension est de 2,10 dans des conditions normales de température, soit 25°C. Les déformations axiales et transverses sont ainsi mesurées à l'aide d'un système Vishay 5000, qui acquière non seulement le signal des jauges mais aussi le signal de force de la machine de traction.

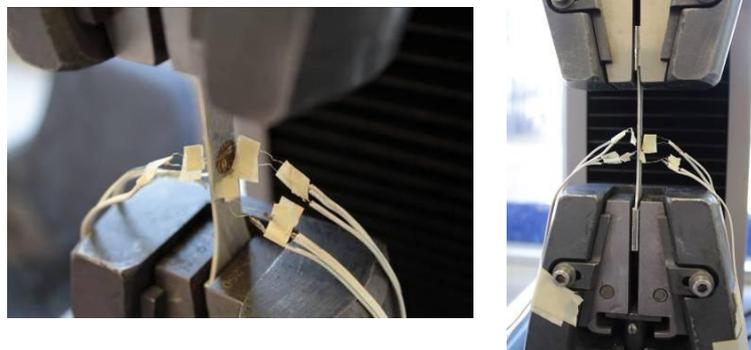


Figure B- 7 : instrumentation de l'essai de traction

La contrainte de traction est calculée à partir de l'Equation B- 1 où  $F$  est la force mesurée par le capteur et  $S_0$  la surface utile de l'éprouvette, soit environ 10 mm<sup>2</sup> dans notre configuration. Les mesures des déformations transverses et axiales permettent l'estimation du coefficient de Poisson  $\nu$  du matériau via l'Equation B- 2, qui sera utilisé par la suite.

$$\sigma = \frac{F}{S_0}$$

Equation B- 1 : calcul de la contrainte en traction

$$\nu = - \frac{\varepsilon_{transverse}}{\varepsilon_{axiale}}$$

Equation B- 2 : calcul du coefficient de poisson

Les éprouvettes sont positionnées entre les mors de traction et le serrage s'effectue manuellement. Les dépôts sont ensuite sollicités avec une vitesse de 0,2 mm / min, en chargement monotone ou bien cyclé.

### B.III.2 Essais de flexion

Les essais de flexion 3 et 4 points ont été réalisés au moyen d'une machine électromécanique de traction/compression INSTRON 5866. La force P appliquée est mesurée avec une cellule de 50 N pour les dépôts fins de 500 µm et une cellule de 500 N pour les dépôts plus épais de 2 mm. Les éprouvettes de géométrie parallélépipédique ont été usinées dans la configuration 45 × 8 × T mm<sup>3</sup> (T = 0,5 mm ou 2 mm). La contrainte maximale  $\sigma_{max}^*$  vue par la face en traction de l'échantillon est donnée par l'Equation B- 3 (approximation élastique) et la déformation issue du/des déplacement(s) du/des point(s) d'appui(s) mobile(s) par l'Equation B- 4.

Equation B- 3 : expression de la contrainte maximale en flexion

$$\sigma_{max}^* = \frac{3}{2} \frac{P \times (L-l)}{BT^2}$$

$$\varepsilon_{max} = \frac{(3 \times D \times T)}{L''(4L'' - 3L)} \quad \text{avec} \quad L'' = \frac{L-l}{2}$$

Equation B- 4 : expression de la déformation maximale en flexion

Les paramètres B et T mentionnés dans ces équations désignent respectivement la largeur et l'épaisseur des échantillons. Conformément à la norme NF EN 658-3 [105], les dimensions des éprouvettes de 500 µm ont été adaptées aux entraxes de manière à éviter une rupture par cisaillement. Pour les deux configurations d'essai, il est préconisé un rapport L/T (ou ((L-l)/T)) minimum de 10 pour avoir un rapport contrainte de cisaillement / contrainte normale de 3%. De ce fait, les entraxes des montages de flexion sont de 40/20 mm en flexion 4 points et de 20 mm en flexion 3 points.

Les déformations peuvent être estimées de deux manières indépendantes. La première par l'intermédiaire du/des déplacement(s) du/des point(s) d'appui(s) via l'Equation B- 4. La deuxième est une mesure directe obtenue à l'aide d'une jauge de déformation, centrée sur la face tendue de l'éprouvette en flexion. Dans la première situation, la souplesse du montage (cellule de force + système d'entraxes) tend à surestimer le(s) déplacement(s) réel(s) du/des point(s) d'appui(s) à partir de déplacement mesuré avec le traverse. Ainsi, les déplacements doivent être corrigés en considérant la complaisance du système d'arrimage et de la cellule utilisée. Pour cela, des dépôts de YSZ 500 µm et de 2 mm ont été sollicités en flexion 3 points. Afin de mesurer le déplacement du point d'appui central, un capteur LVDT est placé au centre des entraxes inférieurs. La complaisance de la cellule de 50 N est constatée plus élevée que celle de 500 N ; à savoir environ 3 µm/N et 0,4 µm/N pour la cellule de 500 N (Tableau B- 2).

Cellule (N)	50	500
Epaisseur du dépôt	500 $\mu\text{m}$	2 mm
Complaisance montage INSTRON ( $\mu\text{m}/\text{N}$ )	3	0,4

Tableau B- 2: complaisance INSTRON pour les cellules de 50 N et 500 N

A ( $L-l$ ) constant, la mise en œuvre des essais de flexion 3 points nécessite une plus faible quantité d'éprouvettes que la flexion 4 points puisqu'elle permet d'effectuer deux essais mécaniques par échantillon selon la configuration représentée sur la Figure B- 8. Entre chaque chargement monotone d'une même éprouvette, l'échantillon est systématiquement décalé au maximum des entraxes du montage. De cette façon, la nouvelle zone caractérisée n'est pas endommagée par l'essai précédent.

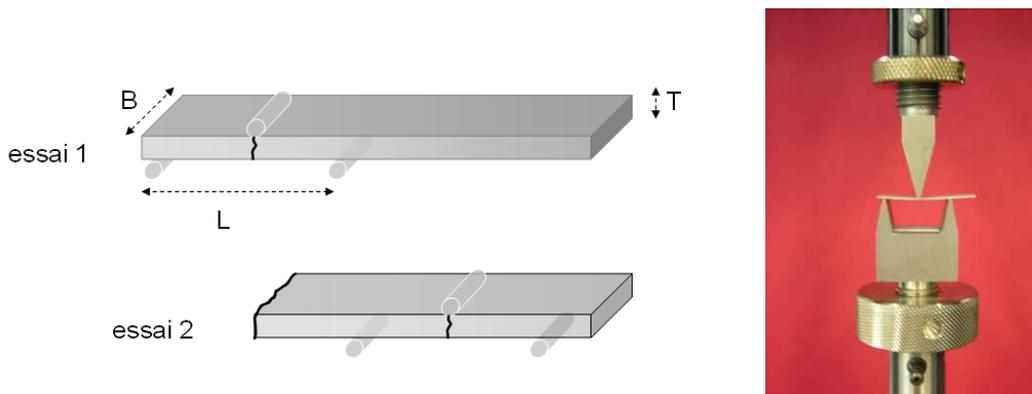


Figure B- 8: configuration des essais de flexion 3 points

En revanche, la flexion 4 points présente l'avantage de permettre l'étude le comportement mécanique de la face comprimée en instrumentant l'éprouvette avec une jauge de déformation. Les jauges utilisées de 1 mm de long, de type KGF-1N-120-C1-11 (*Kyowa*) ont été positionnées de part et d'autre de l'éprouvette, au centre des faces tendues et comprimées. Une colle de base cyano-acrylate (CC-33 A, *Kyowa*) a été utilisée.

Quelle que soit la configuration, ces mesures ont été effectuées en chargement monotone et cyclé, avec une vitesse imposée de 0,2 mm / min. Un système Vishay acquiert les mesures de déformations des jauges et de la force jusqu'à la rupture des éprouvettes pour une force  $P_r$ .

### B.III.3 Analyse statistique

La dispersion des valeurs des contraintes à rupture résulte essentiellement de la répartition aléatoire des défauts présents au sein des dépôts. Le traitement statistique des valeurs de contraintes à rupture est donné par la loi de Weibull [106], qui considère la rupture de  $N$  mailles élémentaires indépendantes, c'est-à-dire sans interaction. Il est supposé que la rupture d'une seule maille conditionne la rupture des  $N$  mailles. On parle encore de la représentation du maillon le plus faible.

Cette loi est donnée par l'Equation B- 5 avec l'approximation que  $\sigma_u$  est nulle. Le paramètre  $\alpha_{\text{eff}}$  n'est pas une quantité intrinsèque au matériau vu qu'elle dépend du volume sollicité. Elle représente la contrainte pour une probabilité de rupture de 63 %. La notion de volume n'étant pas prise en compte,  $\alpha_{\text{eff}} = \sigma_0$ . Le module de Weibull rend compte du caractère dispersif des propriétés à rupture des dépôts. Il est obtenu par le tracé de la droite  $\ln[-\ln(1/P_r)]$  en fonction de  $\ln(\sigma_r)$ .

$$\Pr (V, [\sigma]) = 1 - \exp \left[ -V_{eff} \left( \frac{\sigma_{max} - \sigma_u}{\sigma_0} \right)^m \right] = 1 - \exp \left[ - \left( \frac{\sigma_{max} - \sigma_u}{\alpha_{eff}} \right)^m \right]$$

$$\text{avec } \alpha_{eff} = \frac{\sigma_0}{V_{eff}^{\frac{1}{m}}}$$

$$\Pr (V, \sigma) = 1 - \exp \left[ - \left( \frac{\sigma_r}{\sigma_0} \right)^m \right] \text{ avec } \sigma_s = 0$$

$V_{eff}$ , le volume effectif sans unité

$\sigma_{max}$ , la contrainte à la rupture en MPa

$\sigma_0$ , le facteur de normalisation en MPa

$m$ , le module de Weibull

$\sigma_u$ , la contrainte pour une probabilité nulle en MPa

$[\sigma]$  champ de contrainte non uniforme

#### Equation B- 5 : loi statistique de Weibull à 2 paramètres

Pour estimer les 2 paramètres de la loi statistique, les valeurs de résistance à rupture mesurées sont chacune associées à une probabilité de rupture. Pour cela, les contraintes sont classées dans l'ordre croissant, la probabilité quant à elle s'exprime en fonction du rang  $i$  et du nombre total  $N$  d'échantillons. L'estimateur utilisé est donné par l'Equation B- 6. Il s'agit de l'estimateur le moins biaisé par rapport à la statistique d'échantillonnage. Le biais vaut  $mL/m = 1,055$ , où  $mL$  est le module calculée par la méthode décrite ci-dessus et  $m$  le module corrigé.

$$P_r = \frac{i - 0,5}{N}$$

#### Equation B- 6 : estimateur de la loi statistique [107]

### B.III.4 Essais de double torsion (DT)

#### B.III.4.1 Dispositif et configuration de l'essai

L'essai de double torsion [108] a été utilisé pour établir la loi de propagation des fissures dans les dépôts de YSZ après élaboration et vieillissement hydrique. L'essai de relaxation (déplacement constant) est la configuration retenue pour permettre la propagation stable des fissures à des vitesses pouvant varier entre  $10^{-3}$  et  $10^{-7}$  m.s<sup>-1</sup>.

Les essais sont effectués sur une machine électromécanique Zwick (Z330) équipée d'une cellule de charge de 500 N (Figure B- 9). Les dimensions des échantillons de DT sont représentées sur la Figure B- 10. Ce sont des plaques parallélépipédiques de géométrie  $40 \times 20 \times 2$  mm<sup>3</sup>. Une scie à fil de diamètre 0,3 mm permet de réaliser une entaille centrée de profondeur environ 10 mm. Une indentation sur la face tendue est réalisée en pointe d'entaille afin de localiser la contrainte. Pour orienter la fissure principale (Figure B- 11), une pré-fissure est initiée.

Par ailleurs, cet essai nécessite au préalable le polissage de la face en traction afin de visualiser au mieux la fissure qui va se propager (Figure B- 11).

La mesure de flèche, est assurée par un capteur LVDT placé au contact de la face tendue de la plaque de DT. Dans cette configuration d'essai, les rouleaux en alumine sont espacés de 17 mm ( $2 W_m$ ). Entre chaque relaxation ( $v = 0,2 \text{ mm / min}$ ), la complaisance de la plaque est mesurée en réalisant 3 essais de cyclage successifs avec une vitesse de 0,05 mm / min. La moyenne des pentes à la décharge permet d'évaluer la complaisance  $C$  de la plaque pour une fissure de longueur  $a$ .

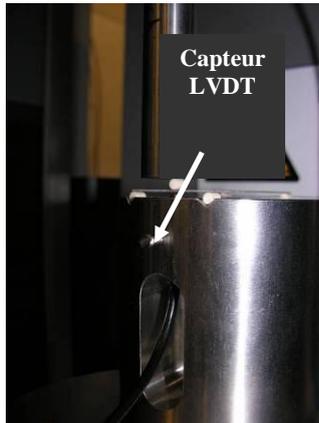


Figure B- 9 : montage de DT sur le dispositif Zwick

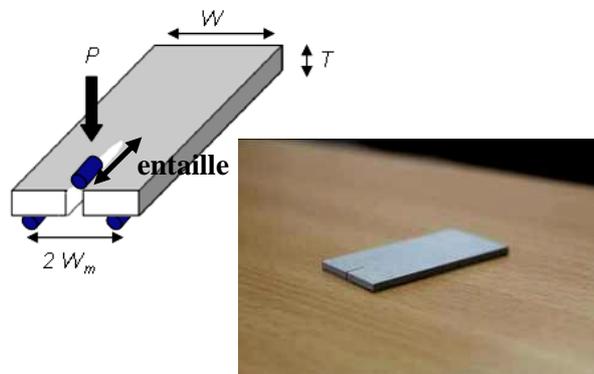


Figure B- 10 : dimension des plaques de DT

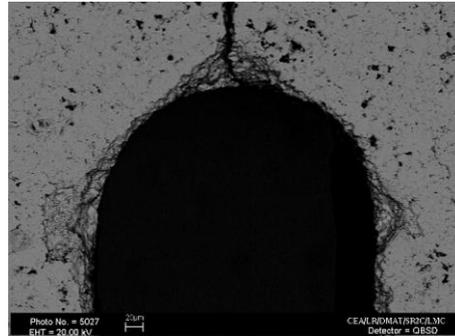


Figure B- 11 : plaque polie sur la face en traction (à gauche), indentation et pré-fissure en fond d'entaille sur une plaque de YSZ (à droite)

#### B.III.4.2 Expression du facteur d'intensité de contrainte $K_I$ et de la vitesse de propagation $v$

La complaisance de la plaque varie linéairement avec la charge appliquée. Elle est définie comme le rapport entre le déplacement  $y$  au point d'application de cette charge et la charge  $P(t)$  imposée. Son expression est donnée par l'Equation B-7 :

$$C = \frac{y}{P} = aB + D$$

avec  $B$  et  $D$  des paramètres matériau et  $a$  la taille de la fissure

#### Equation B-7 : expression de la complaisance

Le paramètre  $B$  peut être relié au module d'élasticité  $E$  et  $\nu$  de la plaque d'après l'Equation B- 8. Le coefficient de Poisson  $\nu$  de la zircone yttrée sera déterminé expérimentalement puis remplacé dans cette équation. Le facteur géométrique  $\psi$  est défini dans la suite du manuscrit.

$$B = \frac{3W_m^2}{\mu WT^3 \Psi(T/W)}$$

et

$$\mu = \frac{E}{2(1+\nu)}$$

avec  $\mu$  le module de cisaillement

**Equation B- 8 : relation entre B et E**

Avec ce mode de chargement, le facteur d'intensité de contrainte est indépendant de l'avancée de la fissure. Contrairement aux études théoriques fondées sur la relation entre la complaisance de l'éprouvette C et le facteur d'intensité de contrainte  $K_I$ , il a été observé que celui-ci évoluait légèrement avec la longueur de la fissure. Il dépend plus particulièrement de la relation entre la pré-fissure  $a_0$  (entaille + amorçage d'une fissure depuis la zone indentée) et la longueur totale de fissure  $a$  ( $a_0$  + essai de relaxation).

Cette équation fait intervenir la longueur de fissure  $a$ , la longueur de la pré-fissure  $a_0$ , la force P mesurée en chaque instant et un facteur géométrique H. Ce dernier est explicité par les Equations B-10a et 12b.

$$K_I = HP \left( \frac{a}{a_0} \right)^{\frac{6}{32}}$$

**Equation B-9 : expression du facteur d'intensité de contrainte corrigé pour une 3Y-TZP [109]**

$$H = \frac{W_m}{T^2} \left( \frac{3(1+\nu)}{\psi W} \right)^{1/2}$$

$$\psi = 1 - 0.6302 \frac{2T}{W} + 1.2 \frac{2T}{W} \exp\left(\frac{-\pi W}{2T}\right)$$

**Equations B-10b et 12b : expressions du facteur géométrique H et  $\psi$  en double torsion**

Enfin, le domaine de validité des courbes  $V-K_I$  est sur notre géométrie d'éprouvette compris entre 12 mm et 22 mm de longueur de fissure  $a$ . Seule les courbes respectant ces longueurs de fissures seront exploitées.

La loi de propagation sous critique de la YSZ est déterminée par des essais de relaxation. Durant cet essai, la force  $P(t)$  est enregistrée alors que le déplacement  $y$  reste constant.

$$y = \text{constante} = (aB + D)P_t = (a_f B + D)P_f$$

Au cours du temps, la propagation de la fissure se traduit par une relaxation de la force qui ne cesse de diminuer jusqu'à se stabiliser. La durée des essais est d'environ 10 minutes. La relation mathématique de l'évolution de la longueur de fissure dans le temps peut être déduite des hypothèses précédentes. Elle s'exprime par l'Equation B-11, où  $P_f$  et  $a_f$  sont respectivement la charge et la longueur de fissure en fin d'essai.

$$a(t) = \frac{1}{B} \left( \frac{P_f (Ba_f + D)}{P(t)} - D \right)$$

**Equation B-11 : expression de la longueur de fissure pendant l'essai de relaxation**

La vitesse de la fissure peut être directement déduite de l'équation précédente :

$$V(t) = \frac{da}{dt} = -\frac{P_f}{P^2(t)} \left( a_f + \frac{D}{B} \right) \left( \frac{dP}{dt} \right)_y$$

Equation B-12 : vitesse de la fissure durant l'essai de relaxation

Les essais de relaxation sont effectués avec seulement une plaque de DT par condition de traitement. En moyenne 3 relaxations successives sont réalisées pour le tracé de la loi de propagation de la YSZ à  $t_0$  et vieillie.

### B.III.5 Essais de fatigue statique

L'objectif principal des essais de fatigue statique était d'obtenir le seuil de fissuration  $K_{I0}$  des échantillons de YSZ 500  $\mu\text{m}$  et 2 mm. La détermination de ce paramètre est effectuée au moyen de deux montages en configuration de flexion 4 points et à charge constante.

#### B.III.5.1 Dispositifs acier/plexiglas

Deux montages rotulés, dont l'un est entièrement en acier et l'autre majoritairement en plexiglas, ont été adaptés pour la mise en flexion des dépôts de 2 mm (acier) et de 500  $\mu\text{m}$ . (plexiglas). La Figure B- 12 illustre les deux dispositifs utilisés.

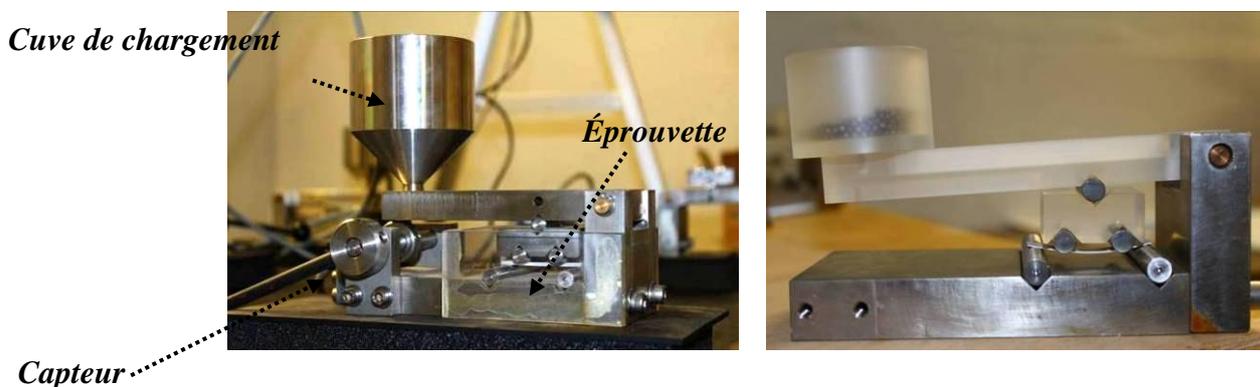


Figure B- 12 : montages de flexion statique 4 points pour les dépôts de 2 mm (à gauche) et 500  $\mu\text{m}$  (à droite)

Dans les deux cas, une cuve centrée sur l'axe du montage permet d'ajuster, à l'aide de billes métalliques, la force résultante à appliquer aux éprouvettes. Cette masse est fonction de l'ensemble des éléments qui constituent le dispositif (cuve, tige, appuis.)

Toutefois, seul le montage en acier est muni d'un chronomètre car dans le cas des éprouvettes fines de 500  $\mu\text{m}$ , le basculement du montage lors de la rupture ne permet pas de le déclencher. Ainsi, dans l'objectif d'éviter trop d'incertitudes sur les mesures des temps à rupture pour les fines épaisseurs d'échantillons, les longues durées d'essai sont privilégiées.

La connaissance des incertitudes sur le chargement de ces bancs exige une calibration dans leur ensemble.

#### B.III.5.2 Calibration des bancs d'essai

Sachant que la masse des éléments constitutifs des montages de flexion statique varie d'un banc à l'autre, l'utilisation des moments fléchissants pour le calcul des masses à ajuster reste approximative. Les deux matériaux de référence (en acier), d'épaisseurs comparables à celles des éprouvettes de YSZ, ont servi à la

calibration des bancs d'essai statique. Les courbes d'étalonnage force-déformation des deux aciers (Figure B- 13).ont été déterminées en flexion 4 points sur le dispositif INSTRON (entraxes 40/20 mm et vitesse imposée = 0,2 mm/ min). Ainsi afin de connaître la force résultante réellement appliquée aux montages, les aciers sont mis en flexion sous chacun des bancs d'essai (mêmes échantillons que ceux testés sur l'INSTRON). La mesure des déformations s'effectue systématiquement par le biais des jauges, reliées au système d'acquisition Vishay 5000 (Figure B- 13).

L'ajustement des masses a été réalisé à 60 % de la charge à rupture des échantillons. Par la suite, l'augmentation des contraintes (70%, 80% de la contrainte à rupture etc..) se fait par ajout systématique d'une même masse.

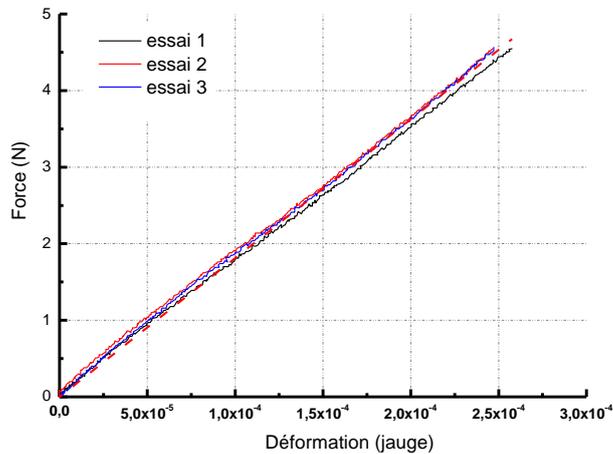


Figure B- 13 : courbes de calibration de l'acier 500 µm (à gauche), instrumentation d'une éprouvette (à droite)

Par ailleurs, il a été vérifié que le comportement à rupture des éprouvettes sur les bancs statiques était bien semblable à celui observé sur l'INSTRON. Pour cela, 3 éprouvettes de 2 mm instrumentées (jauge en traction) ont été testées en chargement monotone sur les bancs statiques, par ajout progressif de billes. La vitesse n'a pas été contrôlée.



# Chapitre I

## Caractérisation de la YSZ à $t_0$

---

*La compréhension des mécanismes de vieillissement nécessite tout d'abord une connaissance approfondie du matériau dans son état initial  $t_0$ , c'est-à-dire après élaboration par projection plasma. Ce chapitre met en évidence la démarche expérimentale pour corréler les propriétés structurale et microstructurale aux propriétés mécaniques des dépôts selon les protocoles expérimentaux décrits dans la Partie B. La loi de comportement, en particulier les contraintes à rupture et les mécanismes de fissuration à  $t_0$  seront étudiés.*

---

## I.1 Elaboration des revêtements

La projection plasma (PP) est un procédé classiquement utilisé au CEA Le Ripault pour élaborer des revêtements autoportés de YSZ de quelques centaines de microns d'épaisseur (procédé APS dans ce cas précis). Leur composition finale et leur porosité globale sont contrôlées par les propriétés de la poudre de départ les paramètres de projection. Ces matériaux présentent des contraintes résiduelles internes, qui sont généralement la conséquence des mécanismes de relaxation important durant la trempe. Globalement en tension, ces contraintes peuvent être déterminées expérimentalement.

### I.1.1 Nature et composition de la poudre de départ

La poudre céramique de projection est une poudre de zircone yttrée, commercialisée par la Société Sulzer sous la référence AMDRY6643. Sa gamme granulométrique moyenne est de  $[-45\mu\text{m}; +22\mu\text{m}]$ . Les paramètres de projection sont adaptés à la microstructure de la poudre et permettent l'optimisation des propriétés du dépôt. Dans le cas des projections de YSZ la micrographie MEB de la poudre (Figure I- 1) met en évidence une morphologie anguleuse et dense ; souvent mentionnée dans la littérature comme étant la nuance fondue broyée (Fused and Crushed).

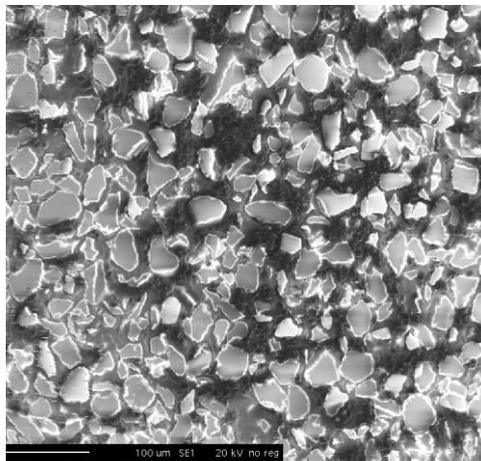


Figure I- 1 : micrographie électronique (mode SE) de la poudre commerciale de YSZ

A titre d'illustration, l'image BSE ainsi que sa cartographie X de l'yttrium associée sont représentées sur la Figure I- 2. Les analyses quantitatives menées sur une zone de dimension  $256\mu\text{m} \times 256\mu\text{m}$  révèlent une répartition cationique homogène et peu dispersée des principaux éléments constitutifs de la poudre : il s'agit en particulier du zirconium, de l'yttrium et de l'hafnium, tous admis sous leur forme oxyde respective  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  et  $\text{HfO}_2$ .

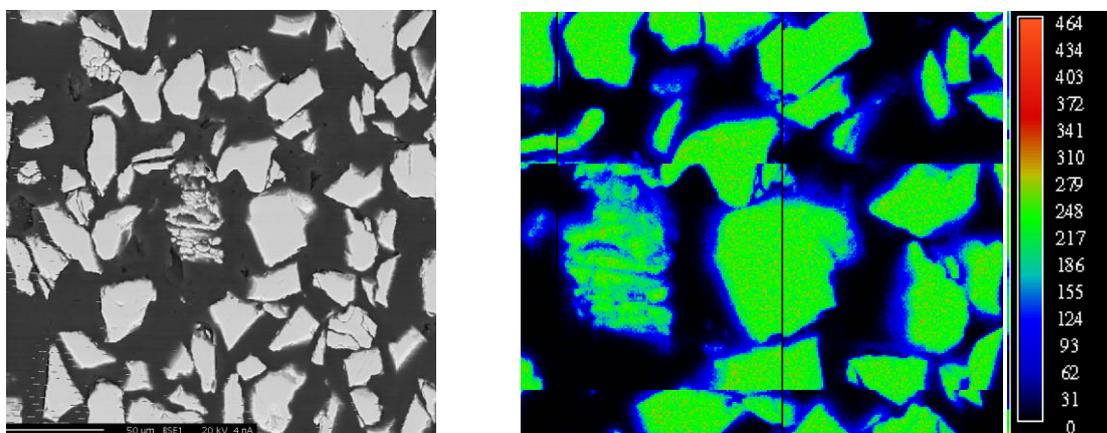


Figure I- 2 : micrographies électroniques (mode BSE) de la poudre et cartographie X de l'élément yttrium

Selon la même démarche, ces trois éléments ont été détectés dans les dépôts après élaboration. Le taux d'yttrine moyen est évalué à environ 8 % massique et apparait dispersé au sein de la matrice de zircon (Figure I- 3).

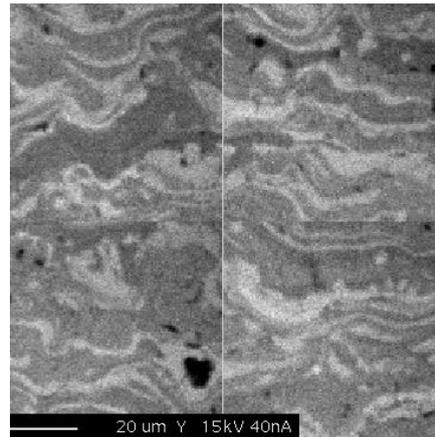


Figure I- 3 : Cartographie X de l'yttrium (Microsonde de Castaing) dans la tranche polie d'un échantillon de YSZ 500 µm

### I.1.2 Paramètres de projection

Pour une qualité optimum de fusion des particules en vol de poudre de YSZ 8 % massiques dans le jet plasma (transfert thermique et cinétique) les gaz plasmagènes utilisés pour la projection sont un mélange entre l'Argon, l'Helium et l'Hydrogène. Dans notre cas, la configuration retenue pour la projection est une introduction à 90° au sein du plasma.

Le Tableau I- 1 récapitule les conditions opératoires de projection. La poudre céramique, constituée d'oxydes, est peu sensible à la réduction qui pourrait se produire lors de la projection, du fait de l'air entrant dans le plasma.

Paramètres			
Mode de projection	Atmosphérique	Débit des gaz Ar/H <sub>2</sub> /He (l.min-1)	32/10/18
Poudre déposée	ZrO <sub>2</sub> -8 % wt Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tension (V)	80.7
Débit de poudre (g.min-1)	20	Courant (A)	500
Distance de travail (mm)	150	Epaisseur déposée (mm)	1 ou 2,5

Tableau I- 1 : paramètres de projection des dépôts de YSZ

### I.1.3 Lots de matière

Le programme de notre étude s'organise en deux grandes séries de projection, selon le même protocole d'élaboration. La première série de projection réalisée en 2011 a servi à établir ce que l'on appellera dans la suite du manuscrit le programme de vieillissement (V). Trois lots de matière, référencés V1, V2 et V3, ont été projetés sur une épaisseur d'environ 1 mm puis usinés sous la forme d'éprouvettes de dimensions 45 × 8 × 0,5 mm<sup>3</sup>. La seconde série de projection réalisée en 2012 concernera le programme de fissuration (F). Trois lots de matière, référencés 1, 2, et 3, ont été projetés sur une épaisseur de 2,5 mm puis usinés sous la forme de plaques (P) de dimensions 40 × 20 × 2 mm<sup>3</sup> et d'éprouvettes (E) de dimensions 45 × 8 × T mm<sup>3</sup>, où l'épaisseur T varie entre 0,5 et 2 mm. Les spécifications générales des projections sont résumées dans le Tableau I- 2.

Programmes	Vieillessement	Fissuration	
Dates de projection	Janvier 2011	Janvier 2012	
Dimensions géométriques (mm <sup>3</sup> )	45 × 8 × 0,5	Plaques	Eprouvettes
		40 × 20 × 2	45 × 8 × 2 45 × 8 × 0,5
Notation du numéro échantillon	x	X	
Nomenclature des lots	V1x ; V2x ; V3x	FP2x ; FP3x	FE1 (T = 1mm) FE2x (T = 0,5 ou 2 mm) FE3x (T = 0,5 ou 2 mm)

Tableau I- 2 : planning des projections et nomenclature des lots associés

## I.2 Microstructure et structure cristallographique des dépôts

### I.2.1 Microstructure

Les échantillons d'YSZ caractérisés par Microscopie Electronique à Balayage sont préalablement préparés à l'aide d'une série de polissages papiers 400, 800 et 1000 suivie d'une finition avec une solution diamantée (1 $\mu$ m).

#### I.2.1.1 Observations préliminaires du matériau

Les observations microstructurales ont systématiquement été réalisées après essais mécaniques. Nous avons donc été amenés au préalable à vérifier que l'endommagement dû à l'essai de flexion n'avait aucune influence sur l'analyse du taux de fissure. Les images ont été acquises loin de la zone rompue, ce qui permet de négliger d'autant mieux les effets dû à la caractérisation mécanique des dépôts.

L'usinage est un facteur à considérer car il peut modifier l'état microstructural de surface du matériau, par exemple en relaxant les contraintes.

Les deux micrographies (Figure I- 4) réalisées sur le lot FE2, mettent en évidence un taux de fissures plus important proche de la surface, sur une distance de 150 à 200  $\mu$ m, avec un écart d'environ 3 % entre le bord (14 %) et le cœur (11 %) du dépôt.

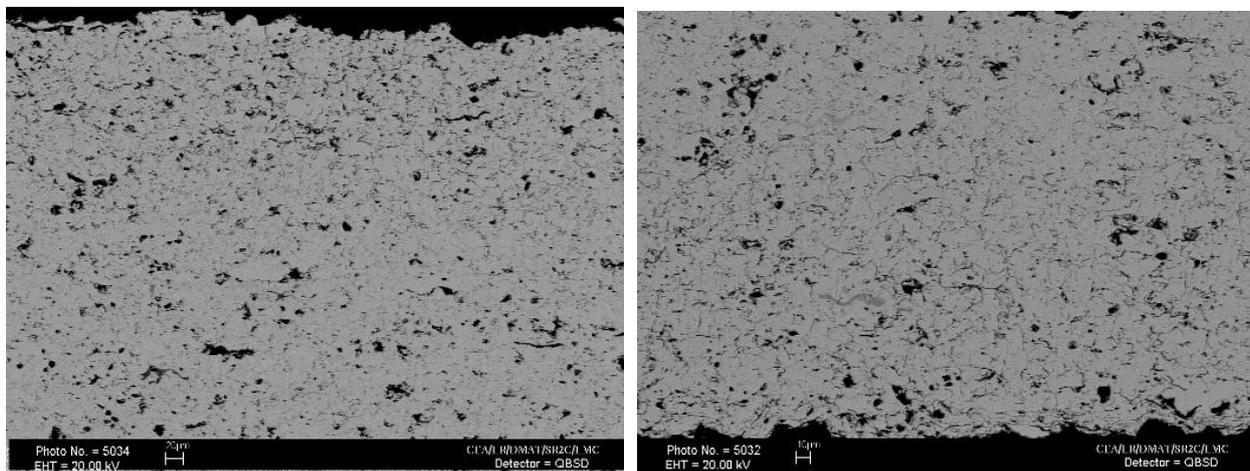


Figure I- 4 : micrographies MEB d'un dépôt de YSZ (non usiné)

#### I.2.1.2 Observation par MEB (splats, pores et fissures)

Les micrographies acquises par microscopie électronique à balayage (MEB) permettent d'observer les pores de la YSZ, estimés entre 1 et 10 microns. Les images brillantes obtenues sur des coupes transversales polies avec le détecteur d'électrons secondaires permettent de les mettre facilement en évidence (Figure I-5).

L'utilisation du détecteur d'électrons rétrodiffusés (mode BSE) est la solution la plus adéquate pour révéler les fissures dans les échantillons (Figure I- 6). Les fissures observées sont qualifiées d' intra-lamellaires, idéalement parallèles à la direction de projection, ou bien inter-lamellaires (perpendiculaires). La répartition des défauts (fissures+ pores) dans les dépôts de 500  $\mu$ m et 2 mm à  $t_0$  est résumée dans le Tableau I- 3. Le taux de fissures est estimé en moyenne à 9 %  $\pm$  2 % à  $2\sigma$  et le taux de pores à 3 %  $\pm$  2 % (incertitude majorée), selon la méthode décrite dans la partie I.2.3 de la partie B.

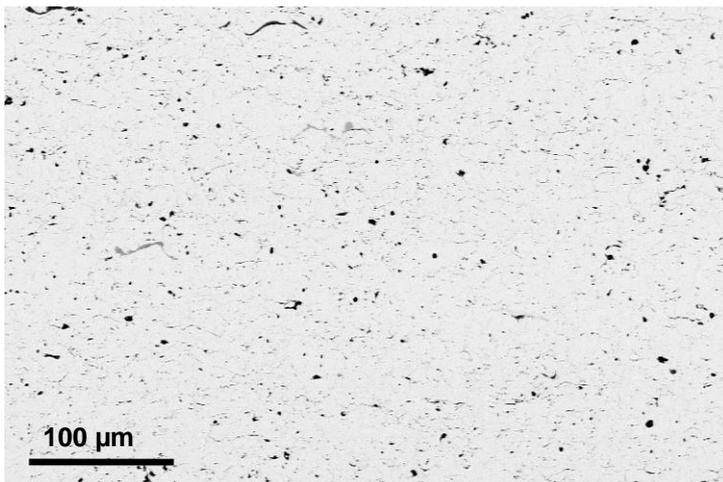


Figure I- 5 : mise en évidence des pores dans la YSZ par MEB

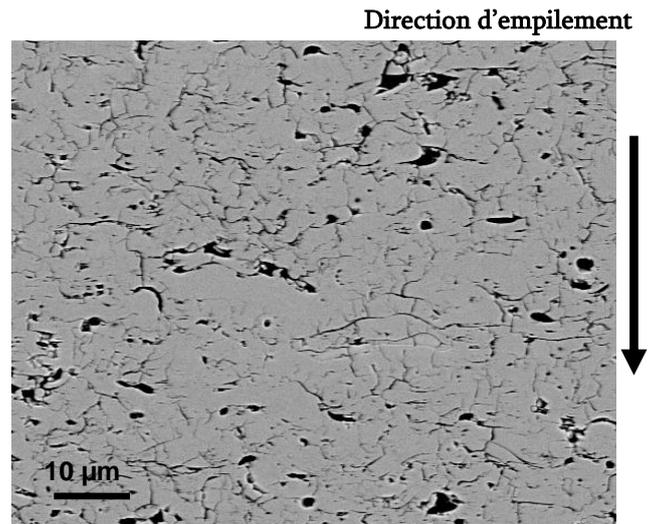


Figure I- 6 : mise en évidence des fissures intra et inter splat sur la tranche polie d'un échantillon de YSZ

Echantillon	Taux de pores	Taux de fissures	Fissures + pores
FE2 $2 \pm 2\sigma$ (0,5mm) 10 images	3,2 $\pm$ 0,4	9,4 $\pm$ 0,6	12,7
FE2 $3 \pm 2\sigma$ (0,5mm) 10 images	3,2 $\pm$ 0,6	9,7 $\pm$ 1,0	12,9
FE2 $4 \pm 2\sigma$ (2 mm) 10 images	2,8 $\pm$ 0,8	9,6 $\pm$ 1,6	12,4
FE2 $5 \pm 2\sigma$ (2 mm) 10 images	3,0 $\pm$ 0,6	8,0 $\pm$ 1,8	11,0
Moyenne min/max 40 images	3,05 2,5/3,8	9,2 7,0/11,2	-

Tableau I- 3 : répartition du taux de défauts à dans la YSZ à  $t_0$

La dimension moyenne des splats ne peut pas être correctement estimée à partir des coupes transversales polies. Les faciès de rupture, parfois difficilement exploitables sont plus appropriés à leur observation (Figure I- 7). L'épaisseur des lamelles est de l'ordre de la dizaine de microns et leur longueur peut varier entre 30  $\mu\text{m}$  et 60  $\mu\text{m}$  selon les images. A ce grandissement, il est possible de distinguer au sein d'un même splat la structure colonnaire.

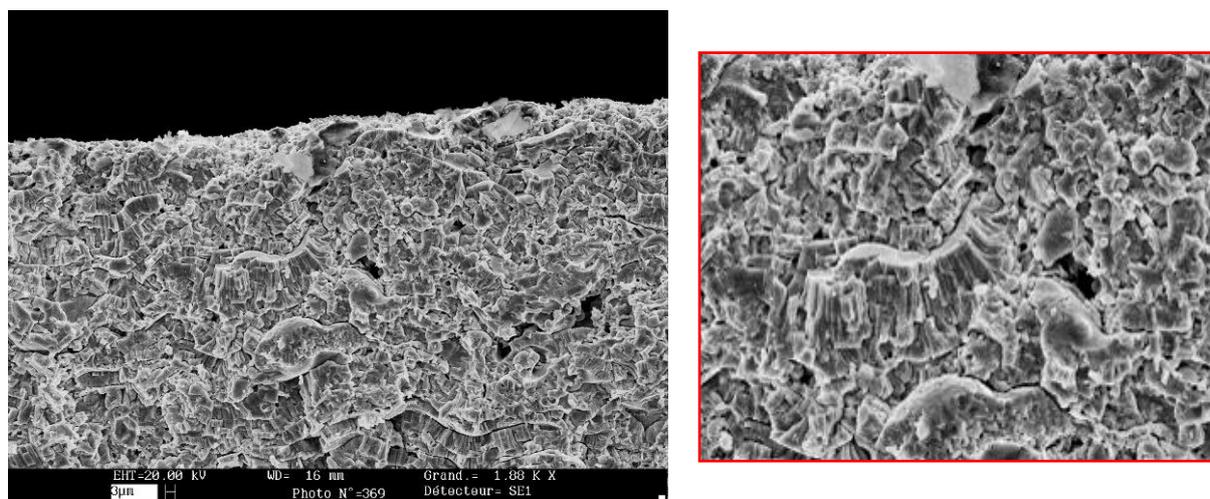


Figure I- 7 : faciès de rupture de la YSZ

### I.2.1.3 Observation par EBSD (grains)

Cette technique présente l'avantage de concilier les observations structurales (texture cristallographique) et microstructurales (texture morphologique : taille et forme des grains). L'utilisation de la diffraction élastique des électrons rétrodiffusés (Electron Back Scattered Diffraction) permet d'obtenir sur un écran phosphore des bandes dites de Kikuchi, caractéristiques des plans cristallographiques de l'échantillon. En balayant avec la sonde l'ensemble du dépôt, il est possible d'acquérir une cartographie des différentes orientations cristallines des grains. L'acquisition d'une image sur un coupe transversale polie d'un échantillon de YSZ montre l'orientation verticale des grains le long d'une même splat (Figure I- 8). En annexe 1, des images obtenues FIB (*Focused Ion Beam*) fournissent également une information sur la morphologie et la taille des grains du revêtement

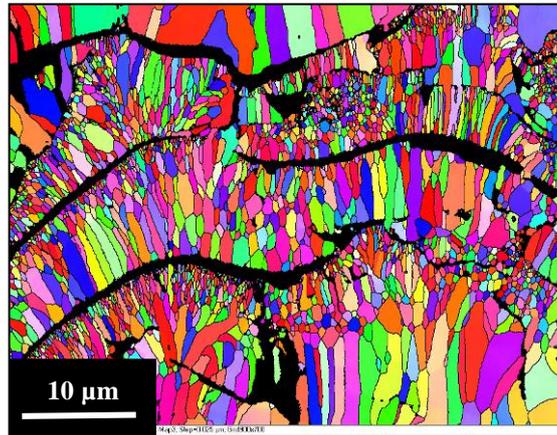


Figure I- 8: Image EBSD acquise par T.Douillard [INSA Lyon] sur un échantillon de YSZ

## I.2.2 Structure

Vincent Debout [110] a décrit dans ses travaux de thèse la relation entre la stœchiométrie en oxygène dans la YSZ et sa couleur en fin de projection. Dans le cadre de notre étude, le blanchissement progressif de la YSZ avec le vieillissement laisse alors présumer une évolution du réseau des lacunes en oxygène. Cette étude structurale sera abordée plus en détail au Chapitre suivant. De plus, il a été constatée que l'usinage et en particulier celui des éprouvettes fines de 500  $\mu\text{m}$ , tend à faire blanchir les dépôts (Figure I- 9).

Des études structurales ont donc été menées par diffraction des rayons X (DRX) et diffraction des neutrons (diffractomètre 3T2 du réacteur ORPHEE du Laboratoire Léon Brillouin à Saclay).

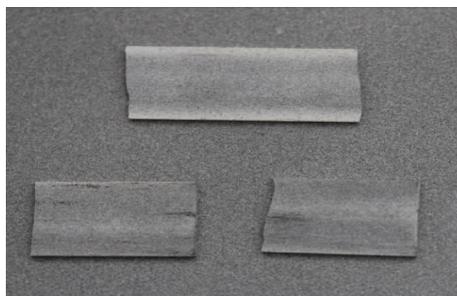


Figure I- 9 : impact de l'usinage sur la couleur de la YSZ

### I.2.2.1 Pourquoi la diffraction des neutrons ?

En diffraction des rayons X, l'interaction électronique est à l'origine de l'intensité diffractée. Celle-ci est alors proportionnelle au  $Z^2$  de l'élément. Au regard du faible  $Z^2$  de l'oxygène ( $Z= 16$ ), peu d'informations sur le réseau de lacunes sera recueilli par cette technique. De ce fait, la diffraction des neutrons est complémentaire de la diffraction des rayons X. Pour rendre compte de l'arrangement atomique dans le

matériau, les neutrons interagissent avec les noyaux des éléments. L'intensité est cette fois-ci proportionnelle à l'amplitude de diffusion  $b$ , qui varie aléatoirement selon l'élément du tableau périodique. L'utilisation de la diffraction des neutrons permet ainsi d'obtenir des informations sur le réseau en oxygène. Enfin, les paramètres  $b$  des éléments constitutifs de la YSZ sont fournis dans le Tableau I- 4 pour les isotopes les plus abondants.

Le diagramme de diffraction obtenu sur un dépôt de YSZ 500  $\mu\text{m}$  dans son état initial (Figure I-10) montre la présence majoritaire de la phase quadratique.

Diffraction des rayons X (Z éléments)		
Oxygène	Yttrium	Zirconium
16	89	90
Diffraction des neutrons ( $b \times 10^{-12} \text{ cm}$ )		
Oxygène	Yttrium	Zirconium
0,58	0,77	0,65

Tableau I- 4 : correspondance entre les Z éléments et les facteurs de diffusion en diffraction des neutrons [111]

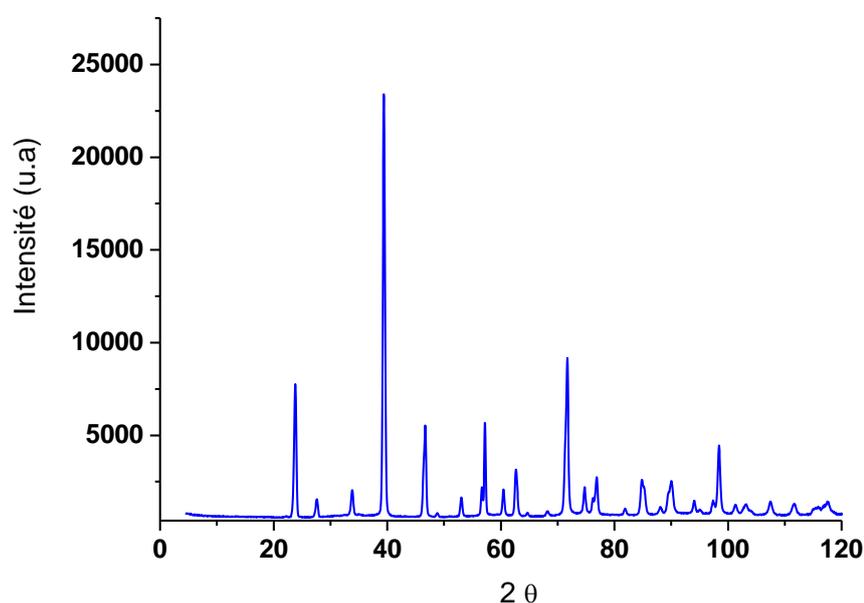


Figure I- 10 : diagramme de diffraction des neutrons à  $t_0$  ( $\lambda = 1,2251 \text{ \AA}$ )

### 1.2.2.2 Diffractogramme de la YSZ

A ce stade de notre étude, la diffraction des rayons X a pour but de déterminer les phases cristallines présentes initialement dans les dépôts de YSZ ainsi que dans la poudre de projection initialement utilisée pour la synthèse des échantillons. L'analyse des revêtements de YSZ après projection ( $t_0$ ) a été effectuée sur des échantillons massifs et broyés. Le silicium est utilisé comme étalon de position pour l'ensemble des échantillons broyés. Les diffractogrammes obtenus à  $t_0$  sont représentés sur la Figure I- 11. La poudre de YSZ (en bleue) ainsi que les dépôts (en rouge pour le massif et en noir pour le broyé) sont majoritairement cristallisés sous la forme quadratique ( $t'$ ). Une infime quantité de phase monoclinique est détectée sur chacun des diagrammes à un taux inférieur à 3 %. Les pics larges de diffraction (par rapport à la résolution instrumentale obtenue avec du  $\text{LaB}_6$ , soit inférieur à  $0,1^\circ$  à  $2\theta = 100^\circ$ ) témoignent de la présence des contraintes résiduelles dans les dépôts. En effet, plusieurs facteurs peuvent contribuer à l'élargissement des raies du diagramme, en particulier les variations de compositions locales, les micro-déformations et la taille des cristallites. L'analyse fine des profils des pics de diffraction par la méthode de Williamson-Hall permet de séparer les effets liés à la taille et aux micro-déformations. Ainsi, il a été montré que les cristallites étaient supérieures à 200 nm. De ce fait, l'effet de la taille ne justifie pas l'élargissement des pics sur nos diagrammes. Cependant, les variations significatives de compositions mises en évidence dans la partie I.1.1, et les micro-déformations peuvent expliquer ces observations. L'effet du broyage, atteste également de la participation des micro-contraintes sur l'élargissement des pics.

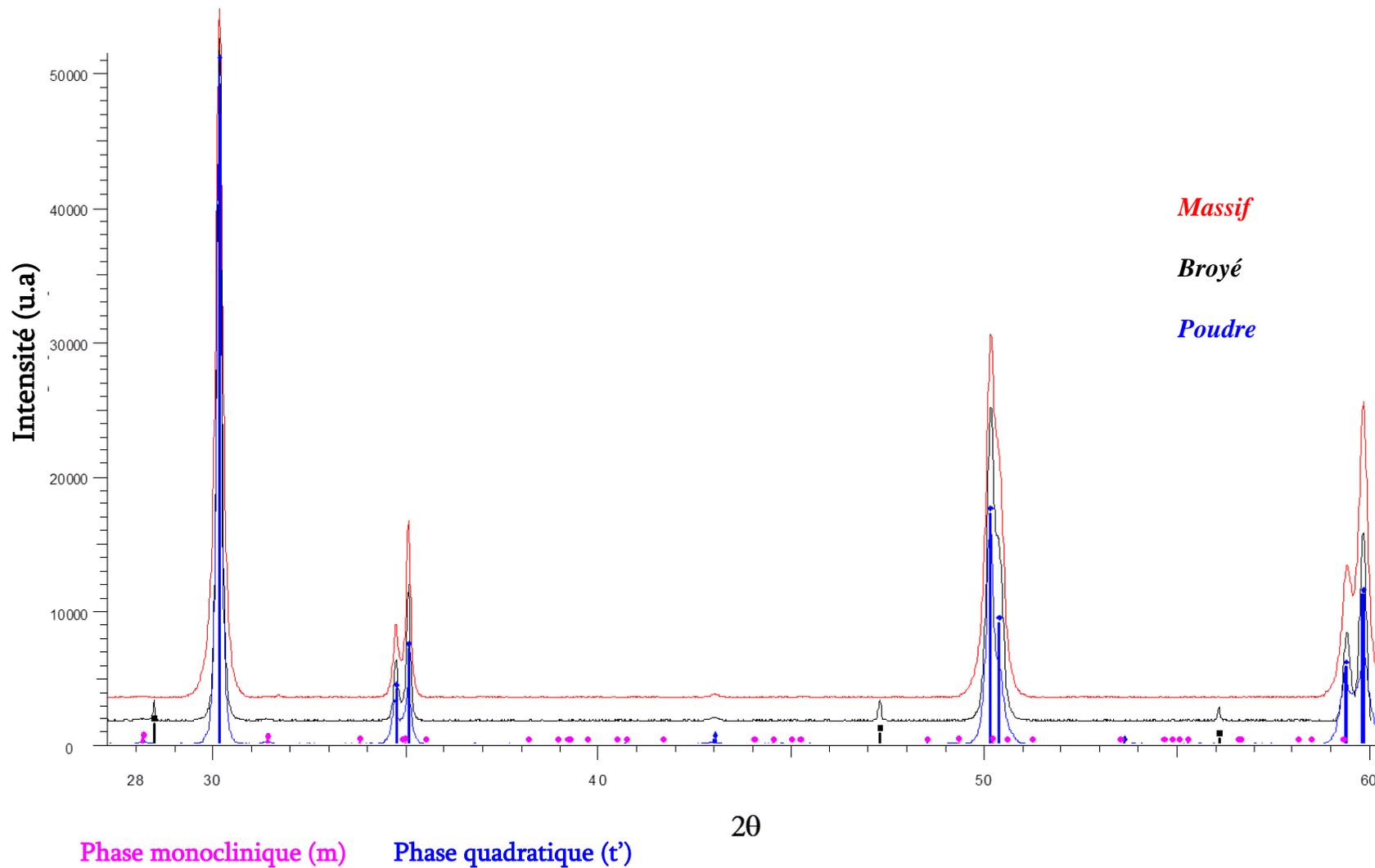


Figure I- 11: diagrammes DRX de la poudre de projection et de la YSZ (massif et broyée) à  $t_0$

## I.3 Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des revêtements de YSZ 500  $\mu\text{m}$ , 1 mm et 2 mm ont entièrement été caractérisées à température ambiante. La loi de comportement a été identifiée à partir d'essais de traction et de flexion (3 et 4 points), sous chargements monotone et cyclé. Le comportement à rupture a été étudié en flexion 3 points monotone pour les raisons explicitées au paragraphe B.III.2. Les essais de double torsion et de flexion statique ont permis de déterminer la loi de fissuration du matériau.

### I.3.1 Loi de comportement

La littérature est abondante sur le comportement non linéaire et dissymétrique en traction/compression (paragraphe A.III.4.2) de la YSZ. De ce fait, les équations relevant de la théorie de l'élasticité sont à utiliser avec précaution pour estimer les sollicitations maximales appliquées à l'éprouvette de flexion

La traction uniaxiale est l'essai le plus approprié pour identifier la loi de comportement du matériau et présente l'avantage de ne faire aucune approximation sur le calcul des contraintes à partir des valeurs de force mesurées. Toutefois, les céramiques sont des matériaux fragiles qui sont généralement caractérisés par essai de flexion en raison de leur facilité de mise en œuvre, la traction sur dépôt fins n'étant pas appropriée.

#### I.3.1.1 Résultats d'essais de traction monotone

La loi de comportement de la YSZ a été identifiée sur deux éprouvettes de traction d'épaisseur 1 mm (FE1<sub>2</sub> et FE1<sub>3</sub>). Les deux courbes contrainte-déformation obtenues en chargement monotone sont représentées sur la Figure I- 12. Les déformations axiales et transverses mesurées sont reproductibles. De façon respective, elles n'excèdent pas 0,17 % et -0,005 %.

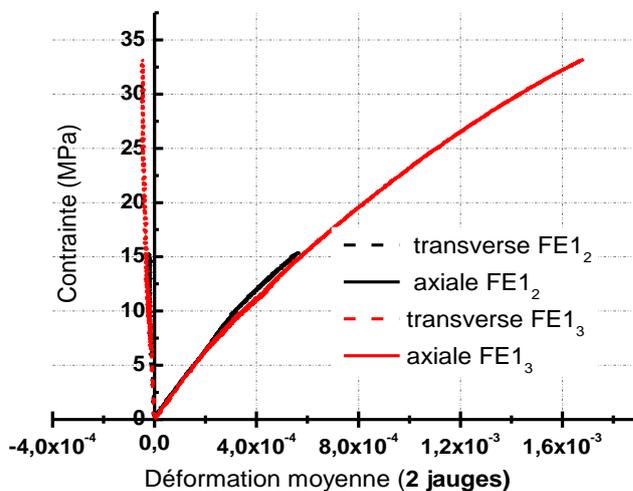


Figure I- 12 : courbes contrainte-déformation de traction monotone

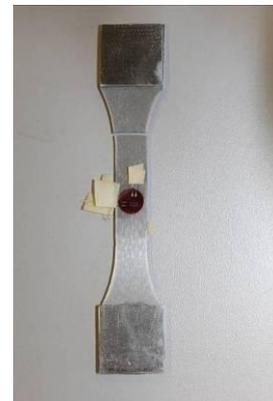


Figure I- 13 : rupture dans un congé d'une éprouvette de traction

Le comportement mécanique de la YSZ est non linéaire en traction dès le début du chargement, et cela jusqu'à la rupture brutale de l'éprouvette. Pour chaque essai, la rupture est localisée dans les congés (Figure I- 13). La contrainte à rupture obtenue sur l'éprouvette FE1<sub>2</sub> (15 MPa) est nettement plus faible que pour la FE1<sub>3</sub> (32 MPa). Un défaut critique pouvant être introduit lors de l'usinage des congés, ou bien des phénomènes de torsion générés pendant le serrage de l'éprouvette, peuvent être à l'origine de ces ruptures prématurées. Ainsi, le comportement mécanique de l'échantillon FE1<sub>3</sub> sera utilisé dans la suite du manuscrit et comparé à celui des éprouvettes en flexion.

Les propriétés mécaniques des deux éprouvettes sont répertoriées dans le Tableau I- 5. Le module d'élasticité  $E_0$  est estimé à 29 GPa environ, via la pente de la tangente à l'origine des courbes contrainte-

déformation axiale. Le coefficient de Poisson  $\nu$  moyen est évalué à 0,05 par régression linéaire sur la gamme de déformation axiale [0; 0,04%], pour laquelle la déformation transverse augmente linéairement avec la déformation axiale (Figure I- 14). Cette valeur du coefficient de Poisson est un peu faible (en référence aux travaux de Kroupa *et al.* [80]) mais en accord avec la littérature [69].

Au vu des très faibles niveaux des déformations transverses mesurées ( $< 50 \mu\text{def}$ ), les signaux apparaissent très bruités.

Référence échantillon	$\sigma_{\text{max}}$ (MPa)	$\epsilon_{\text{max}}$ (%)	Module $E_0$ (GPa)	Coefficient de Poisson $\nu$
FE1 <sub>2</sub>	15	0,06	29	0,04
FE1 <sub>3</sub>	32	0,17	29	0,06

Tableau I- 5 : bilan des essais de traction à  $t_0$

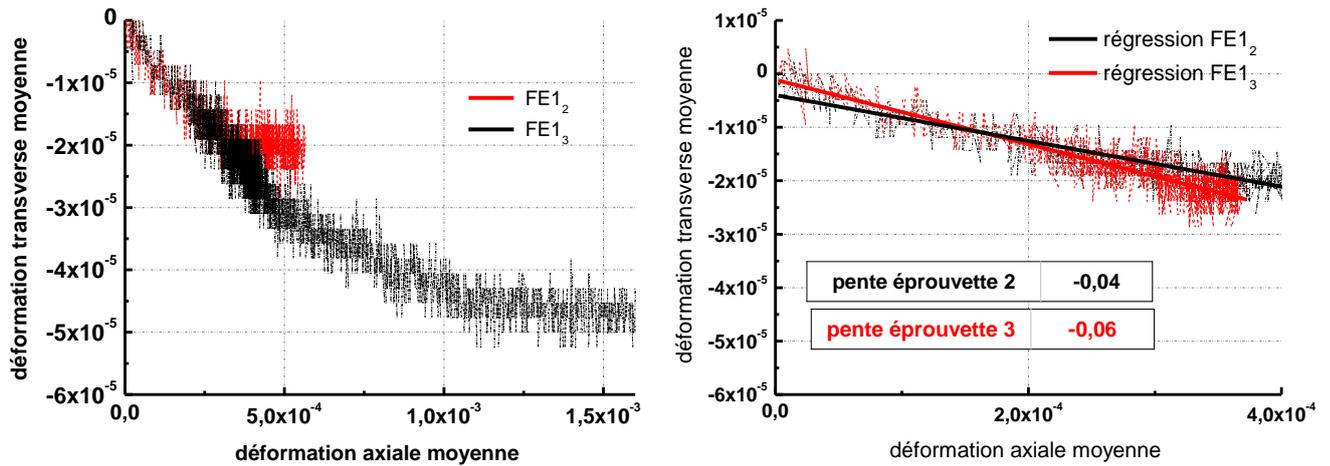


Figure I- 14 : déformations transverse et axiale moyennes (jauges)

### 1.3.1.2 Résultats d'essais de flexion 4 points monotone

Peu d'éprouvettes de 2 mm ont été testées en flexion 4 points car le programme de fissuration pour lesquelles elles ont été élaborées ne nécessitait pas ce type d'essai avec une statistique élevée (flexion 3 points préférentiellement choisie).

Les contraintes élastiques  $\sigma^*$  correspondent font références aux valeurs des contraintes calculées d'après les équations de la mécanique linéaire élastique.

Les essais de flexion 4 points monotone ont été réalisés sur les dépôts de 500  $\mu\text{m}$  et 2 mm à  $t_0$  (lots V2, FE2 et FE3). Un exemple des courbes force-déplacement du point d'appui est représenté sur la Figure I- 15 pour une série d'éprouvettes 500  $\mu\text{m}$  issues du lot V2. La dispersion sur les charges à rupture est faible.

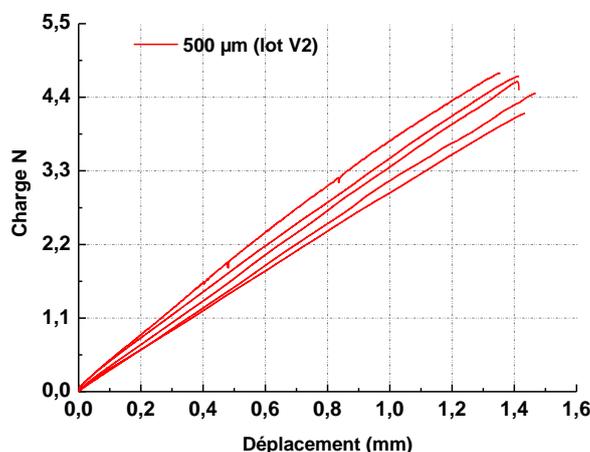


Figure I- 15 : courbes monotones en flexion 4 points (lot V2)

Les courbes contrainte-déformation estimées à partir des courbes de chargement mettent de nouveau en évidence le comportement non linéaire du matériau et son caractère fragile à la rupture. En flexion 4 points, le comportement mécanique des dépôts varie avec l'épaisseur. Les 2 éprouvettes de 500  $\mu\text{m}$  et de 2 mm testées présentent respectivement un module d'élasticité aux alentours de 25 GPa et 36 GPa environ. Le comportement à rupture apparaît plus faible pour les dépôts les plus épais. Le lot de projection n'influence en aucun cas le comportement mécanique du matériau (Figure I- 16).

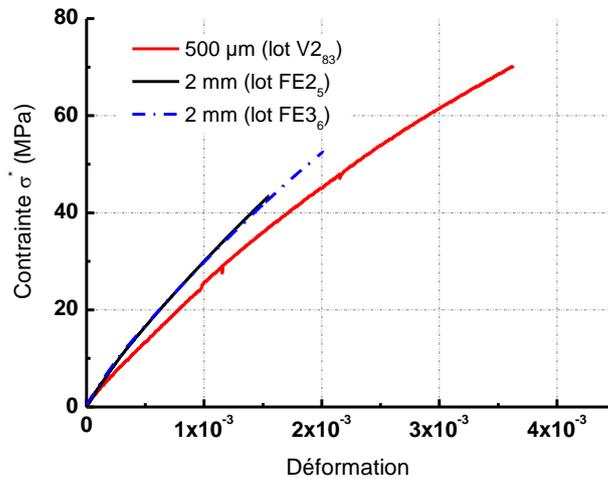


Figure I- 16 : courbes contrainte-déformation estimées en flexion 4 points

L'influence de l'instrumentation des éprouvettes (jauges, déplacement...) a été étudiée sur un dépôt de 500  $\mu\text{m}$  (Figure I- 17). Les déformations estimées à partir du déplacement des points d'appui internes ont été comparées aux valeurs absolues fournies par les jauges. Les courbes contrainte-déformation obtenues montrent que le comportement mécanique du matériau est similaire sur la gamme de déformation [0 ; 0,05 %] avec ou sans instrumentation. Au-delà de 0,05 %, la face tendue se déforme davantage que la face comprimée, en raison du comportement dissymétrique traction/compression des dépôts de YSZ. A l'instant de rupture (65,8 MPa), un écart d'environ 20 % est constaté entre la déformation locale fournie par la jauge (0,31 %) et celle estimée à partir du déplacement (0,26 %). Le module d'élasticité déterminé par une régression polynomiale d'ordre 3, sur tout le domaine de déformation des essais monotones, varie entre 26 et 30 GPa selon le moyen de mesure retenu (respectivement déplacement et jauge face tendue).

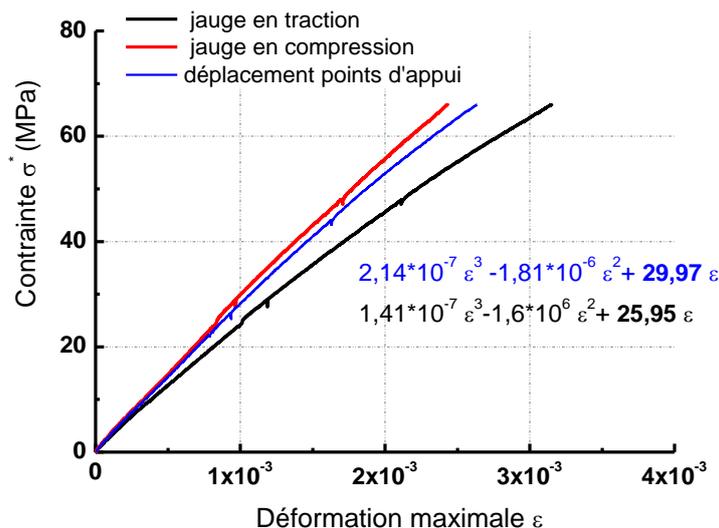


Figure I- 17: essai instrumenté en flexion 4 points (échantillon du lot V2)

L'évolution de la déformation mesurée sur la face comprimée en fonction de celle obtenue sur la face tendue est représentée par Figure I- 18, pour deux éprouvettes d'épaisseurs 500  $\mu\text{m}$  et 2 mm. Le matériau présente un comportement dissymétrique négligeable en traction/compression entre 0 et 0,05 % de déformation. Au-delà de 0,05 %, celle-ci augmente progressivement avec le niveau de déformation. Le

comportement dissymétrique apparait indépendant de l'épaisseur projetée. Au vu de la faible statistique d'échantillons instrumentés, la dispersion n'a pas été quantifiée.

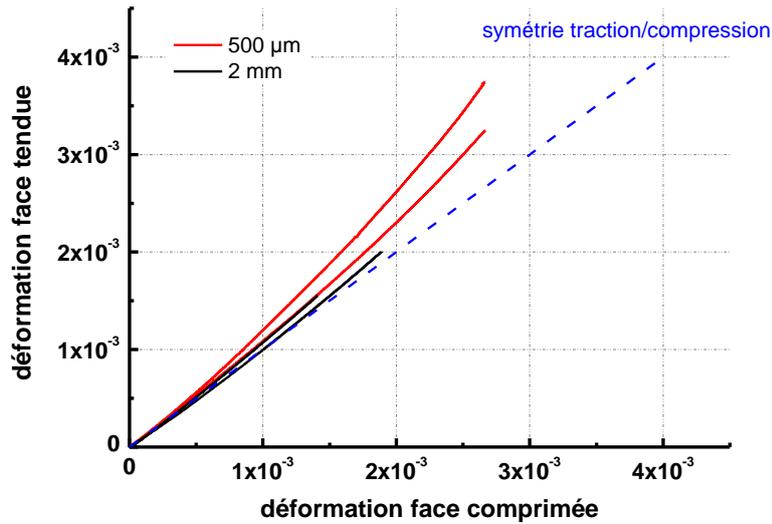


Figure I- 18: évolutions des déformations (jauges) avec l'épaisseur de dépôt

Les propriétés mécaniques mesurées sur ces quatre éprouvettes de flexion 4 points instrumentées sont données dans le Tableau I- 6. Même si le volume sollicité en flexion 4 points sur les dépôts de 2 mm est 4 fois plus élevé que celui des dépôts fins de 500 µm, l'effet de volume ne peut justifier les ruptures prématurées (paragraphe B.III.3) obtenues, car le module de Weibull  $m$  (décrit plus loin dans le manuscrit) serait alors très faible. La microstructure est une hypothèse pour justifier de ces observations. L'effet de sur-contrainte en flexion 4 points, dû à un appui du montage mal axé, pourrait expliquer également ces résultats.

Nom échantillon	$F_{max}$ (N)	$\sigma_{max}$ (MPa)	$\epsilon_{min}$ (%)	$\epsilon_{max}$ (%)	$E_0$ (GPa)
V2 <sub>81</sub> (500 µm)	4,9	71	- 0,27	0,33	25,5
V2 <sub>83</sub> (500 µm)	4,7	68	- 0,27	0,36	25
FE2 <sub>5</sub> (2 mm)	46,4	43,5	- 0,14	0,16	36,9
FE3 <sub>6</sub> (2 mm)	56,4	52,3	- 0,19	0,20	36,4

Tableau I- 6: propriétés mécaniques des éprouvettes de flexion 4 points instrumentées

### 1.3.1.3 Résultats d'essais de flexion 3 points monotones

Les essais de flexion 3 points monotone ont été réalisés afin d'étudier l'influence du lot de projection et de l'épaisseur sur le comportement mécanique à  $t_0$ . La Figure I- 19 illustre l'ensemble des courbes contrainte-déformation obtenues sur les lots V1, V2 (500 µm) et FE2 (500 µm et 2 mm).

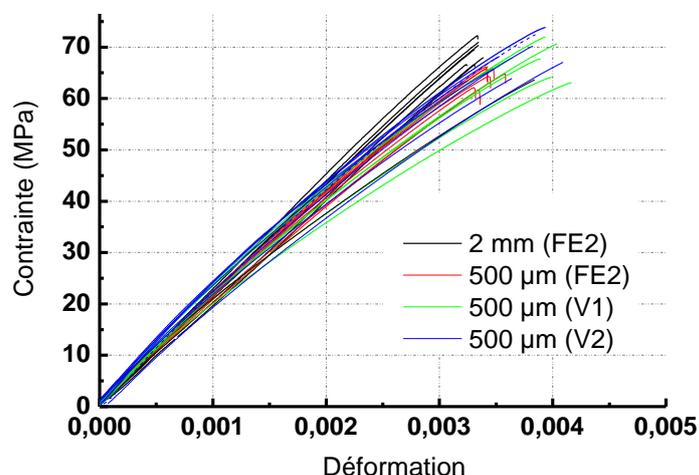


Figure I- 19 : Evolution du  $\sigma^*$  en fonction de l'épaisseur en flexion 3 points

Les modules moyens (ajustement polynomial) associés à chacun des lots de projection sont répertoriés dans le Tableau I- 7 ci-dessous.

FE2		V1	V2
500 $\mu\text{m}$	2 mm	500 $\mu\text{m}$	500 $\mu\text{m}$
20,1	20,4	22,3	21,9

Tableau I- 7 : module d'élasticité pour différents lots et épaisseurs de dépôt

En flexion 3 points, le comportement mécanique des dépôts est non linéaire, particulièrement pour les échantillons fins de 500  $\mu\text{m}$ . Ces observations peuvent être le résultat d'un mécanisme d'endommagement différent selon l'épaisseur considérée. Des investigations en flexion cyclée permettront d'appuyer cette hypothèse. Le paragraphe suivant fera l'objet de cette étude.

Par ailleurs, le comportement mécanique est indépendant du lot d'élaboration. Ces essais seront plus amplement interprétés en termes de statistique de rupture dans le paragraphe I.3.3.2.

#### *1.3.1.4 Résultats d'essais de flexion cyclés*

Pour comprendre l'origine de la non linéarité à la traction de la YSZ, deux essais cyclés instrumentés ont été réalisés en flexion 4 points sur les éprouvettes de 500  $\mu\text{m}$  et 2 mm. La force maximale appliquée augmente au cours des cycles successifs, d'un incrément de charge  $\Delta P$  respectif de 0,5 N et 8 N. Les deux essais mettent en évidence des boucles d'hystérésis traduisant les phénomènes de frottement liés à l'ouverture et la fermeture des défauts (fissures). Par ailleurs, l'augmentation des déformations résiduelles mesurées sur la face tendue avec la contrainte appliquée a également pu être observée sur les deux épaisseurs de dépôts (Figure I- 20).

L'évolution du module sécant cours des chargements mécaniques s'est avérée peut significatif.

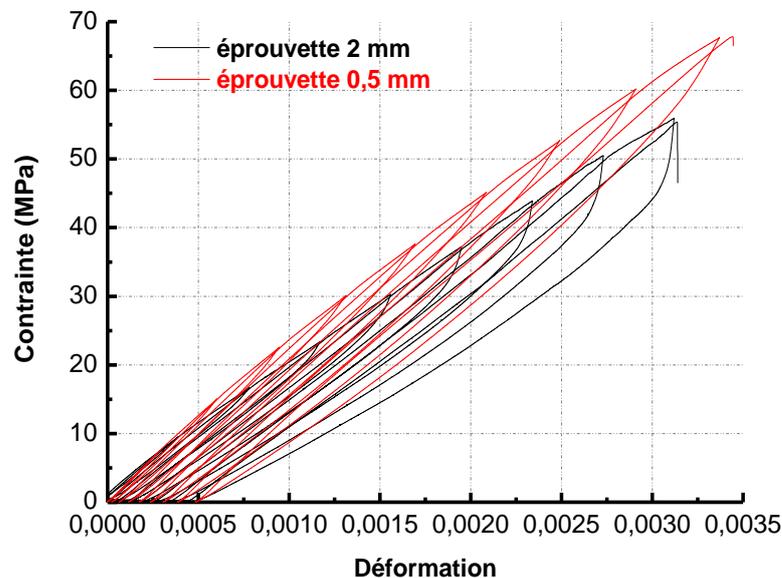


Figure I- 20 : cyclage des éprouvettes de 500  $\mu\text{m}$  et 2 mm à  $t_0$

## Bilan partiel

Les essais de traction et de flexion monotones mettent en évidence le comportement *non linéaire* de la YSZ 500  $\mu\text{m}$  et 2 mm. La non linéarité suggère que la YSZ est un matériau *endommageable*, ce qui a été difficilement vérifiée à l'aide d'essais cyclés. L'essai de traction a permis d'évaluer le coefficient de Poisson de la YSZ à environ 0,05.

Les essais de flexion 4 points instrumentés attestent du comportement *dissymétrique* non négligeable en traction/compression du matériau pour des déformations supérieures à 0,05 %. Cette dissymétrie augmente avec la contrainte. L'estimation des contraintes maximales appliquées, en particulier à l'instant de rupture, est entachée d'une forte incertitude en considérant les relations de l'élasticité. La confrontation des essais de traction et de flexion permettent d'estimer cette erreur à environ 40 % pour une déformation de 0,32 %.

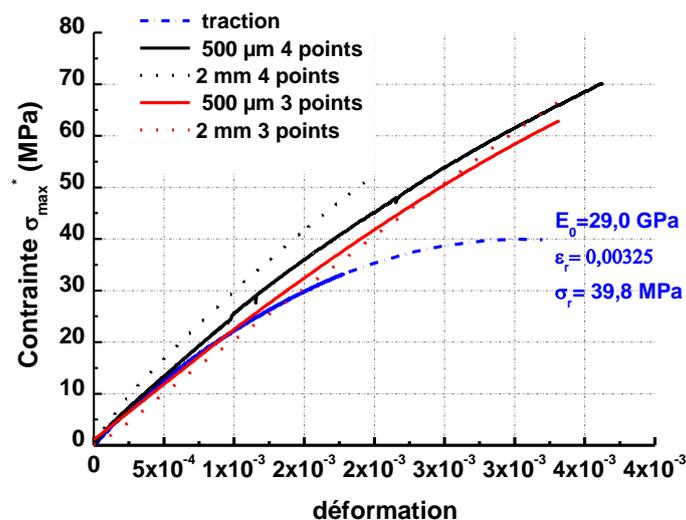


Figure I- 21 : comparaison d'un essai de traction et flexion

En flexion 4 points, le comportement mécanique varie uniquement avec l'épaisseur du dépôt. Le module d'élasticité des dépôts de 2 mm est plus rigide que pour les échantillons de 500  $\mu\text{m}$  et 1 mm. Il est respectivement évalué à 36 GPa et 25 GPa pour les dépôts les moins épais. L'effet de la microstructure ou bien du montage (flexion 4 points difficile à mettre en œuvre) peuvent être des explications à ces constats.

Le comportement mécanique des dépôts de YSZ sont similaires en flexion 3 points. Le module d'élasticité est de l'ordre de 21 GPa. Cette technique sera préférentiellement utilisée pour étudier le comportement à rupture des revêtements 500  $\mu\text{m}$ , 2 mm et 1 mm.

De nouvelles investigations macroscopiques et microscopiques du module seront réalisées dans le but de mieux appréhender cette propriété.

**I.3.2 Comparaison des modules d'élasticité mesurés par différentes techniques**

*I.3.2.1 Approche macroscopique*

Dans l'objectif de s'affranchir des difficultés rencontrées en flexion 3 ou 4 points (mise en œuvre, correction de la complaisance machine), différentes techniques d'investigation ont été retenues pour l'estimation du module d'élasticité. Certaines de ces techniques dites non destructives donnent l'opportunité de tester les mêmes échantillons avec une plus ou moins grande reproductibilité. Ceci fait référence à l'analyse dynamique (DMA, annexe 2) et la technique vibratoire « Grindo-Sonic » par opposition à la micro-indentation Knoop (destructive en surface). Précisons que la technique dite « Grindo » (nom commercial) consiste à mesurer la fréquence de résonance en flexion des échantillons.

La DMA et la technique « Grindo » présentent l'avantage de solliciter les échantillons sur de très faibles niveaux déformations pour accéder au module du matériau. De cette façon les dépôts sont caractérisés dans le domaine élastique (absence d'endommagement supplémentaire engendré par le chargement mécanique).

Les résultats préliminaires obtenus par DMA et « Grindo » sont répertoriés dans le Tableau I- 8. Aucun essai « Grindo » n'a permis d'évaluer le module sur les dépôts de YSZ 500  $\mu\text{m}$ , en raison d'une amplitude de vibration trop faible sur ces épaisseurs.

Eprouvettes 500 $\mu\text{m}$						
Référence échantillon	Flexion 3 points (Entraxes 20 mm)	Grindo	DMA (Entraxe 16 mm)			
			1Hz (GPa)		20Hz (GPa)	
			Précharge 1 N (soit 15 MPa)			
FE3 <sub>2</sub>	22,2	-	-			
FE3 <sub>3</sub>	-	-	35,5		35,8	
FE3 <sub>4</sub>	22,2	-	34,7		38	
Eprouvettes 2 mm						
Référence échantillon	Flexion 3 points (Entraxes 20 mm)	Grindo	DMA, précharge 3 N (soit 15 MPa)			
			1Hz (GPa)	20Hz (GPa)	1Hz (GPa)	20Hz (GPa)
			Entraxe 16 mm		Entraxe 40 mm	
FE3 <sub>2</sub>	20,5	-	-	-	-	-
FE3 <sub>3</sub>	-	40,8	24,2	25,2	37,5	37,2
FE3 <sub>4</sub>	17,5	-	22,6	23,7		

**Tableau I- 8: récapitulatif des modules de la YSZ sur des dépôts de 0,5 mm et 2 m**

Les essais DMA ont été réalisés sur les deux types d'épaisseur de dépôts pour des déformations d'environ 0,05 %. Rappelons que ce niveau de déformation a pu être identifié lors des essais instrumentés en flexion 4 points, comme étant la valeur à partir de laquelle les revêtements ont un comportement dissymétrique non négligeable (limite du domaine sur lequel le module du matériau peut être correctement évalué).

Sur les dépôts fins de 500  $\mu\text{m}$ , la force statique imposée de 1 N (0,07% en déformation) a été retenue pour la mise en flexion des éprouvettes, afin de s'assurer d'un contact optimum entre le montage et l'échantillon. Autour des valeurs de force statique, un déplacement dynamique de l'ordre de 1  $\mu\text{m}$ , soit 0,002% en déformation est mesuré. Les essais de reproductibilité du module ont été vérifiés pour deux fréquences de sollicitation (1HZ et 20Hz). Les valeurs mesurées à 1 N sont évaluées à environ 35 GPa, ce qui est nettement supérieurs aux mesures obtenues en flexion.

La DMA assure une bonne reproductibilité du module d'élasticité des dépôts de 500  $\mu\text{m}$ , notamment en fonction des faibles variations de fréquence testées. Les résultats obtenus par comparaison aux essais de flexion ne sont en aucun cas surprenant car le réseau de fissures sollicité diffère selon la technique de caractérisation. De plus, l'ouverture des fissures sollicitées à ces faibles niveaux de déformation est probablement moins importante que lors des essais de flexion.

La démarche adoptée pour les dépôts de 2 mm est identique à celle des éprouvettes fines de 500  $\mu\text{m}$ . La force statique équivalente imposée est alors de 3 N (15 MPa), en accord avec les faibles niveaux de déformations souhaités pour la détermination du module.

Deux entraxes ont été choisis, le premier étant similaire à celui des dépôts fins de 500  $\mu\text{m}$ , le deuxième permettant de solliciter les dépôts de 2 mm dans les mêmes conditions de flexion (rapport (L-l)/T similaire).

Selon la configuration d'entraxes (16 mm ou 40 mm) les modules d'élasticité mesurés apparaissent différents. Les modules obtenus avec l'entraxe à 16 mm sont cohérents avec les essais de flexion, mais toujours plus faibles que les dépôts de 500  $\mu\text{m}$ . Ces observations étant en contradiction avec les essais de flexion 4 points; aucune interprétation n'a été donnée à ces résultats.

Dans la deuxième configuration d'essai, (entraxes = 40 mm), les modules mesurés sont du même ordre de grandeur que les dépôts de 500  $\mu\text{m}$ , soit de l'ordre de 38 GPa.

### *1.3.2.2 Approche microscopique : mesure du module local*

Une deuxième approche par micro indentation Knoop a été effectuée pour la caractérisation du module. Les empreintes sont réalisées dans la tranche de 3 éprouvettes polies appartenant au lot FE2 ( $e = 2 \text{ mm}$ ), avec en moyenne 30 empreintes soit 10 par échantillons. Les mesures ont été réalisées aléatoirement afin de rendre compte de l'impact de tous les défauts de surface (pores, fissures et arrachement de grains) sur le module d'élasticité du matériau.

L'analyse de Weibull, plus amplement décrite au paragraphe 1.3.3 de la partie B, est un moyen de filtrer les données de module d'élasticité. En effet, ce module moyen peut être biaisé par les empreintes effectuées sur les grosses porosités (chute de module) ou bien par une zone anormalement plus dense. Ce changement de comportement se traduit par une rupture de pente, comme en témoigne le graphe ci-dessous (Figure I- 22) (différence de pente entre les points verts et noirs). Les points noirs rendent compte du comportement moyen du matériau pour lequel le module d'élasticité est estimé à environ  $62 \pm 1 \text{ GPa}$ . Le module de Weibull  $m$ , associé à l'ensemble de ces valeurs, est faible ( $m = 5$ ). Ceci traduit le comportement dispersif du module local d'élasticité par micro indentation, car la zone sollicitée est inférieure au volume élémentaire représentatif du matériau.

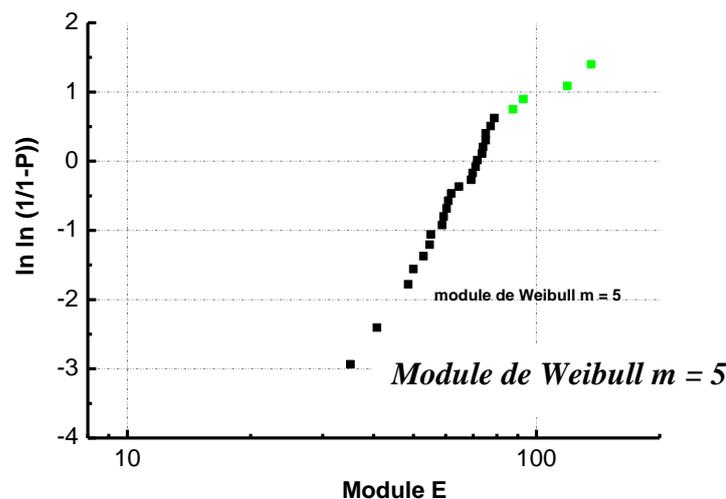


Figure I- 22: essais de micro-indentation Knoop réalisés sur des dépôts de 500  $\mu\text{m}$  (FE2<sub>1</sub>, FE2<sub>2</sub>, FE2<sub>3</sub>)

## **1.3.3 Etude du comportement à rupture**

### *1.3.3.1 Résultats d'essais de flexion 3 points*

La rupture en flexion 3 points est de type fragile et se produit toujours sous l'appui interne pour des contraintes comprises entre 63,2 et 77 MPa. Ces contraintes à rupture ont été calculées en utilisant les relations de la mécanique de l'élasticité sur tout le domaine de déformation. Les différents lots d'échantillons V1, V2, V3, FE2 et FE3 (500  $\mu\text{m}$  et 2 mm) sont testés à  $t_0$  avec une statistique préalablement définie à environ 10 essais par lot. Les valeurs de contraintes sont résumées dans le Tableau I- 9.

Lots	V1	V2	V3		
Contraintes à rupture (MPa)	67,7	70,6	67,7		
	70,8	66,0	66,2		
	72,0	69,0	70,5		
	67,9	64,8	68,4		
	68,0	64,8	64,7		
	70,0	72,1	73,1		
	63,2	74,2	63,6		
	64,0	66,9	68,4		
	64,2	67,4	73,9		
RP	RP	67,0			
<b>Moyenne <math>\pm \sigma</math></b>	67,5 $\pm$ 3,2	68,4 $\pm$ 3,3	68,3 $\pm$ 3,3		
<b>Nombre échantillon testé</b>	9	9	10		
Lots	FE1	FE2 (0,5 mm)	FE2 (2 mm)	FE3 (0,5 mm)	FE3 (2 mm)
Contraintes à rupture (MPa)	71,0	65,7	68,0	63,9	75,2
	66,7	66,0	66,6	65,9	72,8
	71,1	66,1	71,0	67,3	70,7
	69,0	64,7	66,6	64,1	77,0
	71,2	62,1	72,2		
	66,4	64,3	69,4		
		61,7	70,4		
		70,2	66,7		
		69,0			
		71,0			
		71,5			
	71,7				
<b>Moyenne <math>\pm \sigma</math></b>	69,2 $\pm$ 2,3	67,0 $\pm$ 3,6	68,9 $\pm$ 2,2	65,3 $\pm$ 1,6	73,9 $\pm$ 2,8
<b>Nombre échantillon testé</b>	6	12	8	4	4

Tableau I- 9 : résumé des contraintes à rupture en flexion 3 points

### 1.3.3.2 Analyse statistique de Weibull

L'analyse de Weibull a permis de réaliser l'étude statistique des valeurs des contraintes à rupture sur l'ensemble des données du Tableau I- 9. Les modules  $m$  correspondant sont mentionnés dans le Tableau I- 10 ainsi que les paramètres  $\sigma_0$  de la loi statistique. Les modules  $m$  sont compris entre 20 et 26 ce qui traduit le comportement peu dispersif de la YSZ en flexion.

lot	Nombre d'échantillons	Module de Weibull $m$	Paramètre $\sigma_0$ (MPa)
V1+ V2+ V3 (500 $\mu$ m)	28	21	69,8
FE2 + FE3 (500 $\mu$ m)	16	26	66,0
FE2 + FE3 (2 mm)	12	20	72,3

Tableau I- 10 : paramètres de Weibull à  $\sigma_s = 0$

La Figure I- 23a illustre la probabilité de rupture des 3 lots d'éprouvettes en fonction de la contrainte à rupture. Les courbes permettant d'estimer les modules  $m$  sont représentées sur la Figure I- 23b.

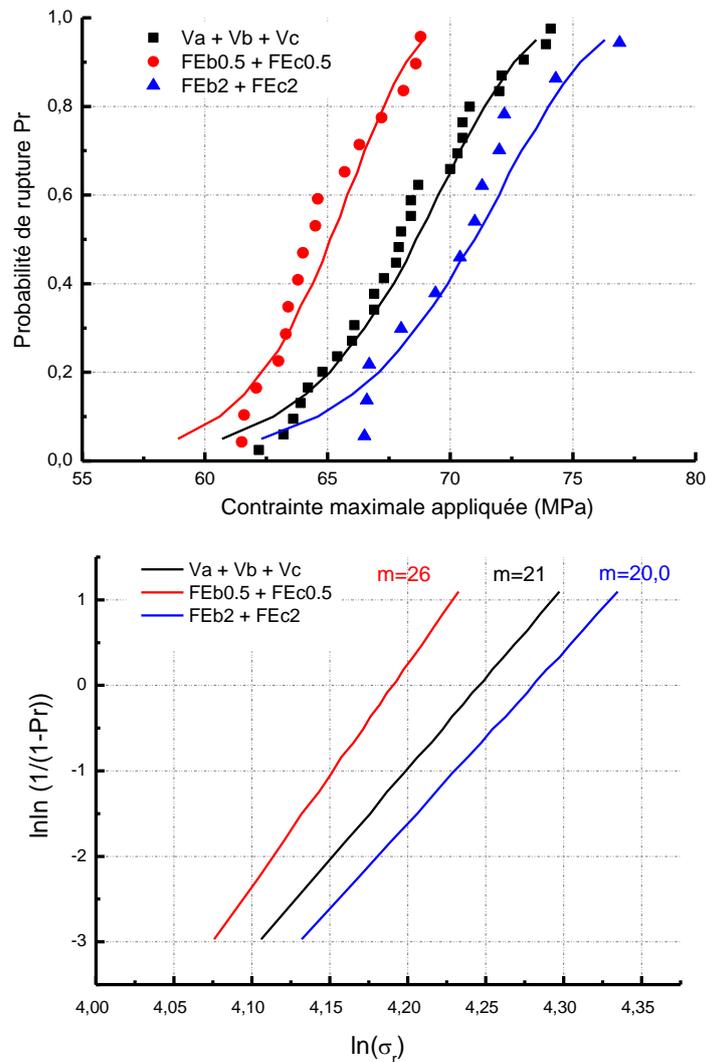


Figure I- 23a et 21b: probabilité de rupture en flexion 3 points

### I.3.3.3 Taille de défaut critique

Cinq éprouvettes de flexion ont été entaillées avec une scie à fil de  $0,1 \mu\text{m}$  pour des profondeurs de fissures de  $150 \mu\text{m}$ ,  $350 \mu\text{m}$ ,  $450 \mu\text{m}$  et  $820 \mu\text{m}$ . Les dépôts sont sollicités en flexion 4 points à température ambiante, avec une vitesse de  $2 \text{ mm / min}$ . La rupture brutale des éprouvettes est systématiquement observée au niveau de l'entaille, ce qui suppose que le défaut responsable de la rupture sur ce type de dépôt est équivalent ou bien inférieur à  $150 \mu\text{m}$ . Les ténacités calculées par cette technique sont répertoriées dans le Tableau I- 11.

Longueur entaille a en mm	Force à rupture (N)	Ténacité en $\text{MPa.m}^{1/2}$
150	45,7	1,05
350	32,8	1,17
450	27,9	1,13
820	18,9	1,23

Tableau I- 11 : ténacité évaluée par SENB sur un revêtement de 2 mm

## Bilan partiel

### Etude du module d'élasticité

En définitive, les essais DMA et « Grindo » conduisent aux mêmes valeurs de module d'élasticité car leur principe de sollicitation est similaire. Dans les deux cas, c'est la mise en flexion de l'échantillon qui conduit à la détermination du module (35 GPa environ). En raison de la différence du mode de sollicitation et d'ouverture des fissures, les valeurs de modules apparaissent supérieures à celles mesurées en flexion 3 points.

La dureté Knoop donne accès à un module moyen local et donc plus élevé que celui obtenu par approche macroscopique (flexion, grindo et DMA). Il est estimé en moyenne à 62 GPa. (valeur min = 35 GPa et la valeur max = 79 GPa). Par cette technique, une grande statistique de mesure est nécessaire en raison de la microstructure hétérogène des revêtements de zircon (comportement dispersif). Le tableau ci-dessous résume les modules d'élasticité mesurés en fonction de la technique de caractérisation. L'ensemble de ces investigations témoignent de la complexité à déterminer cette propriété.

Référence échantillon	Flexion 4 points (40-20 mm)	Flexion 3 points (20 mm)	DMA (flexion dynamique) (16 mm)	Grindo (technique vibratoire)	Indentation Knoop
500 $\mu\text{m}$	25	21	36	-	62
2 mm	36	21	36	40	-

### Etude du comportement à rupture

L'analyse statistique de Weibull a été utilisée pour étudier la probabilité de rupture dans la YSZ en flexion 3 points. Les modules de Weibull  $m$  ont été évalués pour les éprouvettes de 500  $\mu\text{m}$  et 2 mm mais avec une faible statistique d'échantillonnage (moins de 30 éprouvettes). Les valeurs obtenues sont similaires pour les 3 calculs menés, soit de l'ordre de 20 à 30. Ces valeurs mettent en évidence le comportement *déterministe en flexion* ( $m > 15$ ) de la YSZ. Par cette approche statistique, il a été montré que peu d'échantillons étaient nécessaires à la caractérisation des dépôts de zircon yttrifié. Seulement 10 essais à rupture en flexion 3 points monotones seront conservés pour l'étude du vieillissement du matériau.

### I.3.4 Courbes V-K<sub>I</sub> en double torsion

Rappelons tout d'abord qu'un des avantages de l'essai de double torsion est un facteur d'intensité de contrainte  $K_I$  théoriquement **indépendant de la longueur de fissure**. Notons également que la complaisance varie linéairement avec l'avancée de la fissure  $a$ . En conséquence, à tout instant de la relaxation (déplacement maintenu constant), la longueur de la fissure  $a(t)$  peut être calculée en utilisant l'équation ci-dessous :

$$P(B \cdot a(t) + D) = P_{i,f} (B \cdot a_{i,f} + D)$$

avec  $P_{i,f}$  et  $a_{i,f}$  respectivement la force et la longueur de fissure en début ou en fin de propagation et  $P$  la force mesurée à chaque instant. Les paramètres  $B$  et  $D$  du matériau sont les valeurs expérimentales déterminées d'après les essais de complaisance sur la même plaque que l'essai de relaxation.

La microstructure de la zircon projetée plasma étant très fissurée, nous obtenons une fissuration macroscopique complexe impliquant des phénomènes de multi-fissuration et tortuosité, laissant penser que les deux bords des fissures, loin d'être libres peuvent interagir. Des observations MEB (Figure I- 24) d'une plaque de double torsion déjà relaxée confortent cette hypothèse. On observe sur ces micrographies l'endommagement important sous forme de multi-fissuration autour de la fissure macroscopique ainsi que des zones pontées.

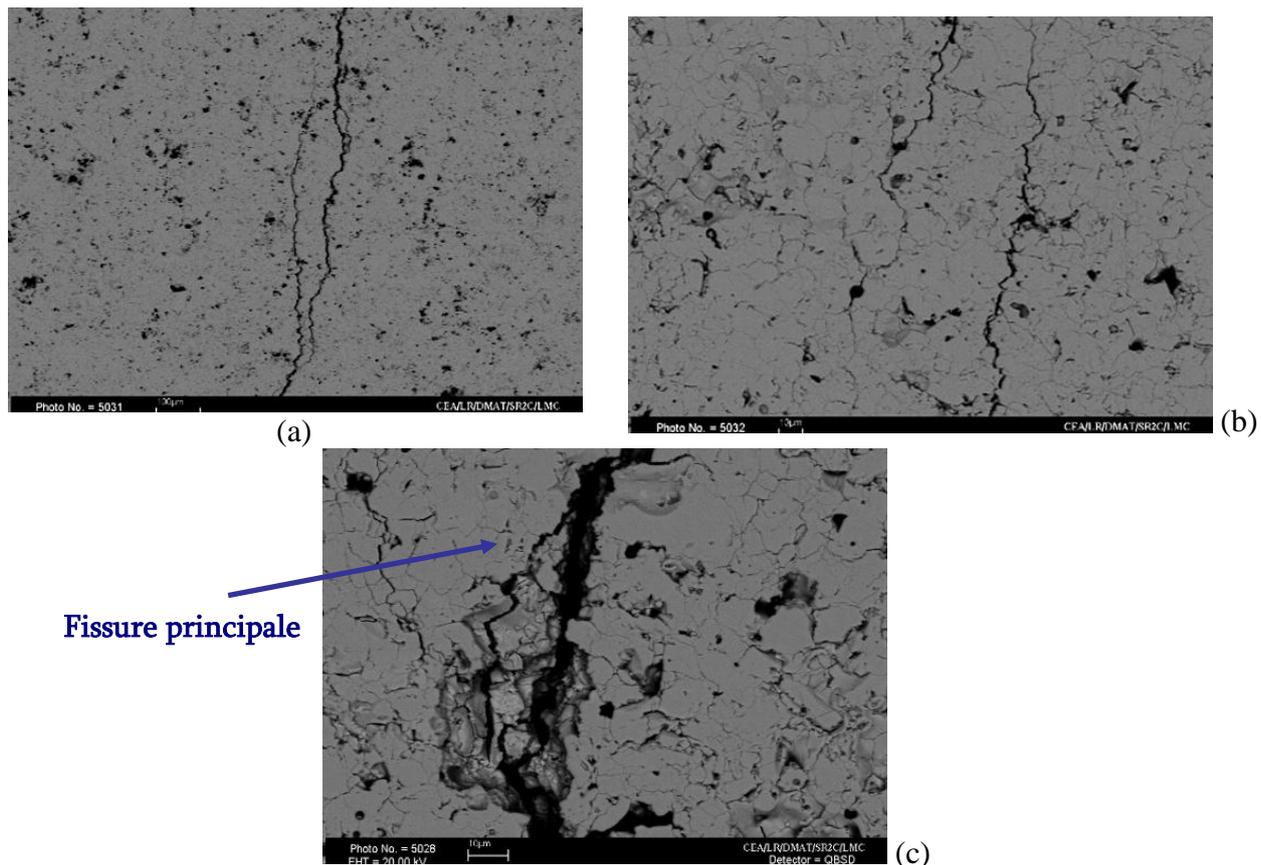


Figure I- 24a, b et c : endommagement de la YSZ en DT sur une plaque à  $t_0$

Ces observations compliquent l'analyse de la loi de fissuration (courbes  $V-K_I$ ) et peuvent induire des imprécisions que nous avons essayé d'appréhender à travers différentes hypothèses.

### Hypothèse 1

Dans un premier temps, nous avons cherché à valider l'hypothèse que  $K_I$  était indépendant de  $a$ , l'objectif étant de vérifier si le formalisme appliqué avec succès à la zircone dense pouvait être étendu au cas de la YSZ.

Pour cela deux types de plaque ont été préparées. La première plaque PF3, a été pré-entaillée à la scie à fil sur 10 mm de profondeur. A partir de cette entaille, nous avons fait propager une fissure en plusieurs étapes, et mesuré systématiquement la complaisance  $C$ . La deuxième plaque PF2 a seulement été entaillée (pas de propagation de fissures) sur différentes longueurs successives et la complaisance  $C_{entaille}$  a été estimée pour chaque longueur d'entaille. Nous pouvons ainsi pu comparer la complaisance en fonction de la longueur de fissure  $C$  dans le premier cas à la complaisance  $C_{entaille}$  dans le deuxième cas, celle-ci représentant une fissure artificielle à bords libres sans interaction. Dans le cas d'un matériau où tout effet de pontage ou de frottement serait absent, les complaisances des deux types de plaque seraient identiques.

La Figure I- 25 ci-dessous rend compte des résultats des complaisances mesurées en fonction des longueurs  $a_{entaille}$  et  $a$ .

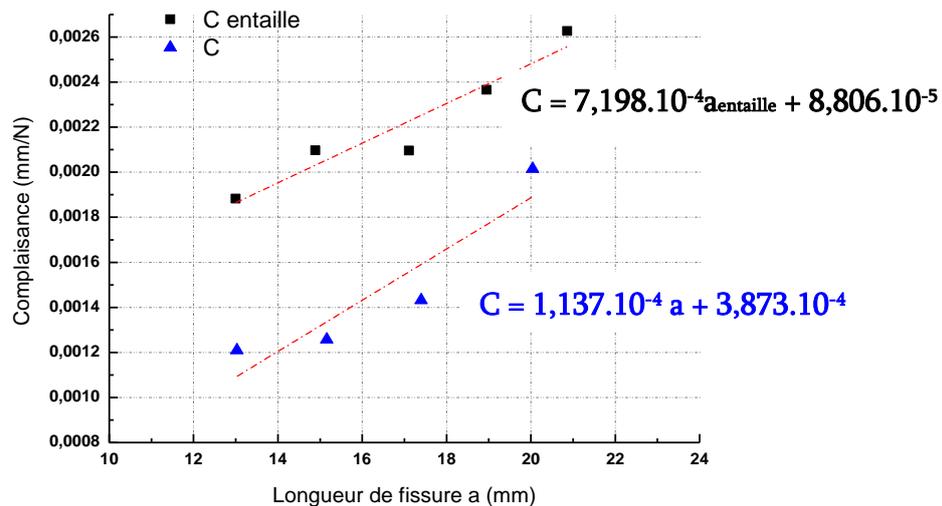


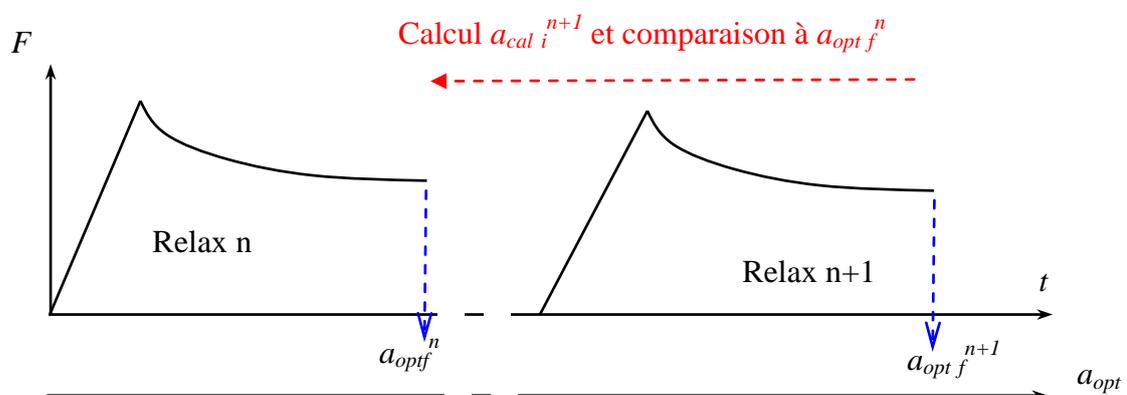
Figure I- 25 : complaisances  $C$  et  $C_{entaille}$

Les courbes ont été tracées sur le domaine compris entre 12 et 22 mm, traditionnellement jugé comme pertinent pour l'analyse des essais de double torsion. Deux observations peuvent être faites :

- La complaisance de la « fissure naturelle »  $C$  est plus faible que celle obtenue à partir de l'entaille (la plaque PF3 est alors plus raide), ce qui confirme les interactions des bords de la fissure.
- L'évolution de la complaisance  $C_{entaille}$  semble à peu près linéaire, ce qui n'est pas le cas de celle de la « fissure naturelle ».

Indépendamment du problème de l'évaluation d'une complaisance représentative de la longueur de fissure réelle, la détermination au microscope optique de la longueur principale est délicate. Un moyen de vérifier la pertinence de la relation  $C(a)$  est de comparer la longueur de fissure mesurée au microscope optique à celle estimée par l'équation I.

Pour cela, nous mesurons la longueur de la fissure  $a_{opt f}^{n+1}$  à la fin de l'essai de relaxation et calculons à l'aide de la relation la longueur de la fissure avant l'essai de relaxation  $a_{cal i}^{n+1}$ . La valeur calculée peut être comparée à celle mesurée au microscope optique en fin d'essai de relaxation précédemment effectué sur la même plaque, à savoir  $a_{opt f}^n$ . Il est généralement observé que cette valeur calculée  $a_{cal i}^n$  est trop grande comparée à la mesure optique  $a_{opt f}$  obtenue en début de chaque essai de relaxation. Cela s'explique par une propagation de la fissure durant le chargement, c'est à dire avant que le déplacement soit imposé. Dans notre cas, nous obtenons au contraire par calcul au cours de la relaxation  $n+1$ , une longueur  $a_{cal i}^{n+1}$  plus faible que celle mesurée à la fin de l'essai  $n$  ( $a_{opt f}^n$ ). Ceci traduit un accroissement de fissure(s)  $\Delta a$  plus élevé que ce que les mesures optiques le suggèrent.



Ainsi la chute de force n'est pas due uniquement à la propagation de la fissure principale, mais également à un effet de multi-fissuration qui l'accompagne. Les micrographies présentées aux Figure I- 24 en témoignent à nouveau.

A ce stade, l'impossibilité de rendre compte avec précision des longueurs de fissures par le calcul de la complaisance du matériau, influence d'une part les incertitudes sur les vitesses de fissuration, et d'autre part les incertitudes sur la détermination du facteur d'intensité de contrainte. Ainsi, plusieurs démarches ont été adoptées afin d'appréhender la dispersion des courbes  $V-K_I$  sur notre matériau.

Les résultats des 3 relaxations successives menées sur la plaque PF2 sont résumés dans le Tableau I- 12. Les valeurs des longueurs des fissures initiales  $a_0$ , avant essai de relaxation et finales  $a_f$  mesurées à l'aide du microscope optique  $y$  sont également reportées. De relaxation en relaxation, l'erreur sur l'estimation des longueurs de fissures semble se cumuler avec l'avancée de la fissure principale.

RELAX 2				
Force max $P_i$ (N)	Force palier $P_f$ (N)	$a_0$ (mm)	$a_0$ calculé (mm)	$a_f$ (mm)
69,6	54,1	13,0	12,5	15,2
RELAX 3				
Force max $P_i$ (N)	Force palier $P_f$ (N)	$a_0$ (mm)	$a_0$ calculé (mm)	$a_f$ (mm)
67,9	53,4	15,2	14,4	17,4
RELAX 4				
Force max $P_i$ (N)	Force palier $P_f$ (N)	$a_0$ (mm)	$a_0$ calculé (mm)	$a_f$ (mm)
69,9	55,4	17,4	16,6	20,0

Tableau I- 12 : données expérimentales des relaxations (complaisance C)

Afin d'appréhender l'influence de ces erreurs sur la détermination des courbes  $V-K_I$ , celles-ci ont été tracées en considérant les paramètres issus d'une part de la complaisance  $C$  et d'autre part de la complaisance  $C_{entaille}$ . Les courbes obtenues (Figure I- 26) témoignent d'une faible dispersion des lois de fissuration. La ténacité moyenne est évaluée à environ  $2 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ .

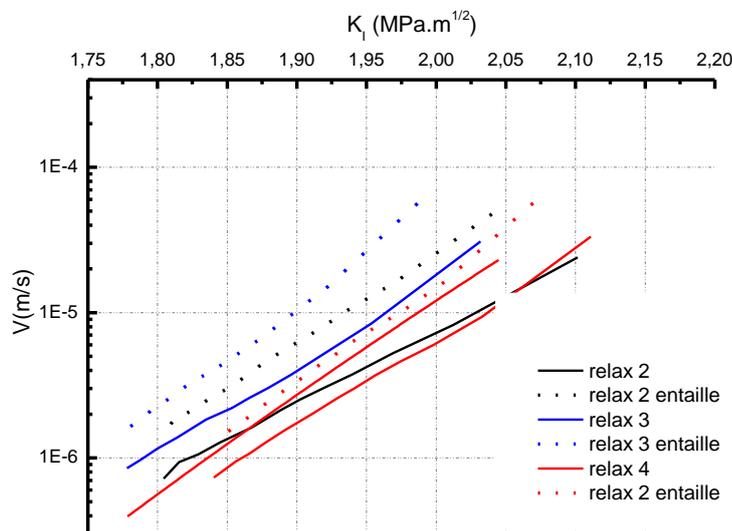


Figure I- 26 : courbes  $V-K_I$  des plaque PF2 et PF3.

**Hypothèse 2**

L'évolution de la complaisance sur la plaque de double torsion s'est avérée, lors de cette première approche, moins linéaire que dans le cas de la plaque entaillée. Par conséquent, nous avons considéré une deuxième hypothèse consistant à dire que  $K_I$  dépendait de la longueur de fissure  $a$ . Une des façons de s'affranchir de l'estimation de la complaisance est de calculer indépendamment les rapports  $D/B_{matériau}$  pour chacune des relaxations de la plaque. Ainsi il est possible de calculer avec précision les longueurs  $a_i$ , en accord avec les mesures optiques. Ce calcul prend en compte uniquement l'avancée de la fissure principale accompagnée des phénomènes de pontage probablement existant (au vu de notre première étude relative à la comparaison de  $C$  et  $C_{entaillée}$ ). La loi de fissuration du matériau est tracée en adoptant les équations suivantes :

$$P_i (Ba_i + D) = P_f (Ba_f + D) = \text{constante}$$

$$\frac{D}{B} = \left( \frac{P_f a_f - P_i a_i}{P_i - P_f} \right)$$

**Equation I- 1: rapport  $D/B_{matériau}$  pour chaque essai de relaxation**

$$a_i = f(P_i) \frac{D}{B}$$

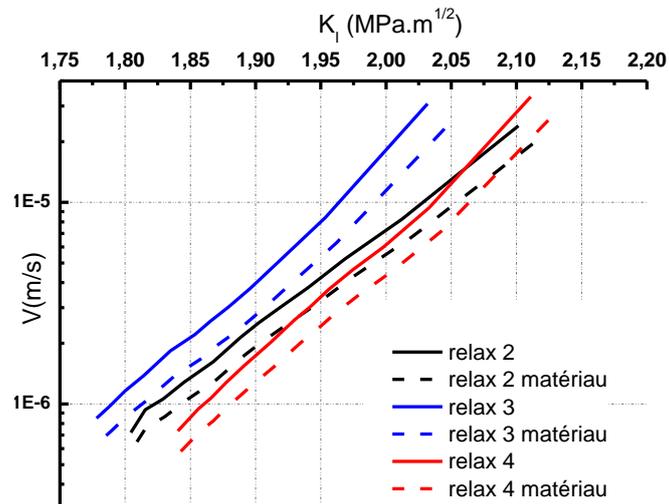
**Equation I- 2: calcul de  $a(t)$  dans le cas où  $K_I$  est indépendant de  $a$**

Le Tableau I- 13 résume les valeurs des paramètres  $D/B_{matériau}$  pour les 3 essais de relaxation ainsi que les ténacités estimées. Celles-ci sont comparables aux essais de DT analysés avec le calcul de la complaisance  $C$ .

<b>Complaisance C ; D/B = constante = 3,4</b>			
<b>N° relax</b>	<b>Relax 2</b>	<b>Relax 3</b>	<b>Relax 4</b>
<b>a<sub>opt</sub> (mm)</b>	13,0	15,2	17,4
<b>Longueur a<sub>i</sub> calculée (mm)</b>	12,5	14,4	16,6
<b>K<sub>IC</sub> (MPa.m<sup>1/2</sup>)</b>	2,1	2,04	2,1
<b>Complaisance C<sub>matériau</sub> ; D/B<sub>matériau</sub> variable</b>			
<b>N° relax matériau</b>	<b>Relax 2</b>	<b>Relax 3</b>	<b>Relax 4</b>
<b>D/B</b>	-5,6	-6,9	-7,3
<b>a<sub>opt</sub> (mm)</b>	13,0	15,2	17,4
<b>Longueur</b>	13,0	15,2	17,4
<b>K<sub>IC</sub> (MPa.m<sup>1/2</sup>)</b>	2,1	2,03	2,1

**Tableau I- 13: résumé des données expérimentales de DT**

Contrairement au rapport  $D/B$  (relié à la complaisance  $C$ ), le rapport  $D/B_{matériau}$  est systématiquement négatif et considéré constant au cours des relaxations. La faible valeur du paramètre  $D$  induit une fluctuation importante sur ce rapport qui peut même être positif ou négatif. Par conséquent, une forte incertitude est associée à la détermination de ce paramètre. La prise en compte de cette deuxième hypothèse sur le tracé des courbes  $V-K_I$  est illustrée sur la Figure I- 27. Finalement cette correction reste modeste par rapport à la dispersion des résultats classiquement obtenue en double torsion sur des matériaux à microstructure complexe. Nous verrons dans la suite de ce document que la dispersion de ces résultats est suffisamment faible pour caractériser l'influence du vieillissement sur la propagation de fissure.


 Figure I- 27 : courbes V- $K_I$  de la plaque PF2i. Influence de  $C_{matériau}$ 

Les paramètres A et n de la loi de propagation de la YSZ (Tableau I- 14) ont également été déterminés par ajustement des courbes V- $K_I$  expérimentales. L'évolution des paramètres est négligeable avec l'accroissement des fissures. Notons que le paramètre n est proche de celui obtenu dans la zircone dense.

	A ( $\text{MPa}^{-1} \cdot \text{m}^{-1/2}$ )	N
<b>Relax 2</b>	$7,7 \cdot 10^{-13}$	23,2
<b>Relax 2 matériau</b>	$9,7 \cdot 10^{-13}$	22,5
<b>Relax 3</b>	$1,3 \cdot 10^{-14}$	30,5
<b>Relax 3 matériau</b>	$2,1 \cdot 10^{-14}$	29,1
<b>Relax 4</b>	$4,8 \cdot 10^{-15}$	30,3
<b>Relax 4 matériau</b>	$8,3 \cdot 10^{-15}$	28,9

 Tableau I- 14: paramètres A et n de la loi de propagation de la YSZ à  $t_0$ 

Le module d'élasticité des plaques a été déterminé en considérant les valeurs des paramètres B et  $B_{entaille}$  pour chacune des hypothèses. Il est compris entre 35 et 45 GPa, en accord avec les mesures expérimentales réalisées par DMA et « Grindo » mais supérieures aux essais de flexion.

## Bilan partiel

Les relations usuelles de la double torsion ne permettent pas d'estimer avec précision les longueurs de fissures a. Toutefois, cette erreur a peu d'effet sur les courbes V- $K_I$ . A l'état initial, la ténacité de la YSZ est évaluée à  $2,1 \pm 0,1 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ .

L'existence des phénomènes de pontage ont été mis en évidence dans la YSZ. Cependant, l'influence du pontage sur la loi de fissuration n'a pas été étudiée.

Les mesures réalisées par SENB conduisent à des valeurs de ténacité plus faibles que les essais de relaxation en double torsion (en accord avec les travaux de Dwivedi [112]). En DT, les fissures qui se propagent sont préexistantes, d'où les mécanismes de propagation diffèrent des essais SENB, qui considèrent une fissure artificielle à bord libre. En effet, les phénomènes de pontage et de renforcement observés en double torsion contribuent à augmenter la résistance à la fissuration de la YSZ.



## Chapitre II

# Vieillissement de la YSZ projetée plasma

---

*Afin de mettre en évidence le vieillissement de la YSZ, la même démarche de caractérisation que dans le Chapitre précédent a été adoptée. Le vieillissement est défini comme une dégradation des propriétés mécaniques dans le temps lorsque le matériau est soumis à un environnement humide et chaud. L'étude des propriétés mécaniques, structurales et microstructurales déterminera les indicateurs de vieillissement les plus pertinents.*

---

## II.1 Programme de vieillissement

Les conditions de traitement et notamment les durées de stockage, ont été fixées arbitrairement en considérant un mécanisme de vieillissement thermiquement activé. La condition de vieillissement la plus sévère est réalisée en autoclave à 134°C-100 % HR. Celle-ci a été retenue par analogie aux cinétiques de dégradation connues de la zircone biomédicale [9].

Le diagramme psychrométrique de l'air humide (Figure II- 1) établit la relation entre la température (°C), l'humidité relative (en %) et l'humidité spécifique (g eau / Kg air sec) dans les enceintes climatiques. Le choix des conditions de traitement (mentionnées par les points noirs sur le diagramme) permet d'étudier l'effet de l'hygrométrie sur le vieillissement du matériau, c'est à dire l'effet de la quantité d'eau vapeur dans le milieu environnant. La concentration en eau peut être calculée d'après la relation des gaz parfait.

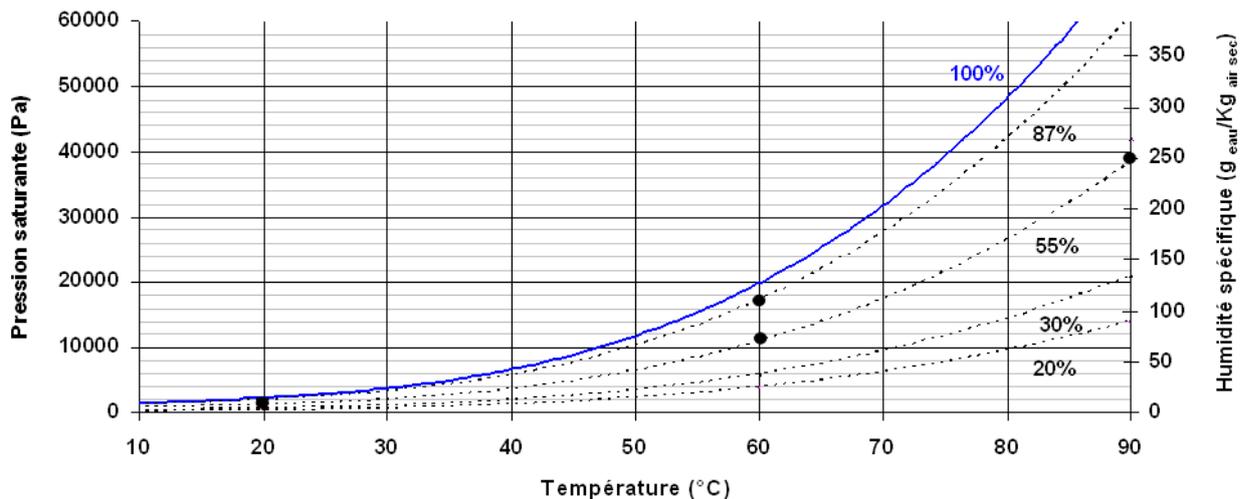


Figure II- 1: schématisation du diagramme de l'air humide (les cercles noirs représentent les conditions expérimentales)

Des essais de vieillissement en environnement sec, sous air, seront effectués en étuve au laboratoire afin de mettre en évidence l'influence de l'eau sur la dégradation du matériau. Elles seront présentées en fin du Chapitre.

### II.1.1 Durées de stockage

Les contraintes internes dans les dépôts de YSZ peuvent conduire à de la fissuration différée et ainsi à la dégradation du matériau. La fissuration lente ainsi que le vieillissement de la zircone biomédicale sont des mécanismes thermiquement activés. Par analogie à la 3Y-TZP, les essais de vieillissement de la YSZ seront effectués en température pour activer les phénomènes de dégradation.

Les énergies d'activation moyennes de la dégradation hydrothermales et de la fissuration lente dans la zircone biomédicale sont toutes les deux d'environ 100 kJ.mol<sup>-1</sup>. Cette valeur sera considérée comme hypothèse de calcul pour estimer les durées de traitement pour chacune des conditions.

Les tests accélérés en enceinte climatique (60°C-55 % HR, 60°C-80 % HR, 90°C-55 % HR) et autoclave (134°C- 100% HR) sont utilisés pour le suivi des propriétés mécaniques, structurales et microstructurales des dépôts fins de 500 µm (**programme de vieillissement**). Pour des contraintes de temps, les plaques de double torsion ainsi que les éprouvettes de traction et flexion, issues de la deuxième série de projection (**programme de fissuration**), subiront uniquement le traitement à 90°C-55 % HR. Les temps de stockage sont au maximum de 4 à 8 mois.

Le Tableau II- 1 résume l'ensemble des durées de stockage pour l'ensemble des conditions de vieillissement accélérée.

Conditions de traitement	Durées de stockage							
	1 m	2 m	4 m	8 m	12 m	16 m	20 m	24 m
60°C/55% HR	1 m	2 m	4 m	8 m	12 m	16 m	20 m	24 m
60°C/80% HR	1 m	2 m	4 m	8 m	12 m	16 m	20 m	24 m
90°C/55% HR	1 sem	2 sem	1 m	2 m	4 m	8 m	12 m	16 m
134°C/100% HR	1 h	2 h	5 h	10 h	20 h	50 h	100 h	250h

sem : semaine

m : mois

h : heure

Tableau II- 1 : conditions et durées de stockage

### II.1.2 Expériences préliminaires

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est utilisée dans le but d'identifier la présence d'eau dans les dépôts projetés de YSZ après élaboration et de la quantifier. L'appareillage est couplé à un spectromètre de masse (SM) pour déterminer la nature des espèces en phase gazeuse. Un prélèvement d'un échantillon de 500 µm est positionné dans un creuset d'alumine de 100 µL puis soumis à une rampe de température de l'ambiante à 500°C. La cinétique est de 5°C/ min, sous balayage d'air. Le thermogramme (Figure II- 2) obtenu illustre les évolutions des pertes de masses associées aux enregistrements du spectromètre. Deux mesures (1 et 2) ont été réalisées sur l'échantillon pour s'assurer de la reproductibilité du comportement physico-chimique du matériau.

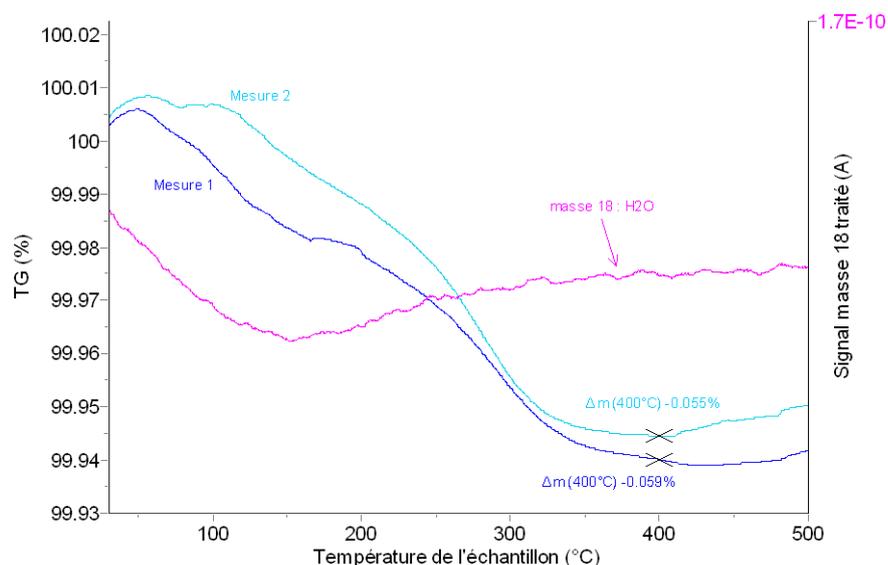


Figure II- 2 : thermogramme de la YSZ 0,5 mm d'épaisseur à to

Les deux essais sont reproductibles et montrent la détection d'une perte de masse d'environ 0,06 %, soit en absolu une perte de 35 µg. Cette diminution notable est attribuée à l'évaporation de l'eau (masse 18) aux alentours de 150°C et la stabilisation du signal se fait pour une température de 400°C. La porosité de l'échantillon peut être à l'origine de l'étendue du domaine de température (150°C- 400°C), ce qui explique que le signal ne soit pas instantané. Au-delà de 400°C, le retour à la ligne de base du signal de l'eau (signal du SM) est lent et ne témoigne d'aucun départ d'un composé gazeux ou d'eau. En raison de la température de détection d'évacuation de l'eau proche de celle de sa température de liquéfaction, l'eau dans les échantillons est dite physisorbée (adsorption physique).

## II.2 Evolution des indicateurs physico-chimiques

*La microstructure des revêtements, les évolutions structurales et chimiques, ainsi que la caractérisation du comportement mécanique dans le temps feront l'objet des indicateurs de notre étude de vieillissement.*

### II.2.1 Analyses chimiques et structurales

Une analyse quantitative sur un dépôt de 500  $\mu\text{m}$  vieilli 4 mois (90°C-55 % HR) a été réalisée par microsonde de Castaing dans l'épaisseur. Les mesures s'effectuent sur trois profils de 100 points à raison de 1 point tous les 4  $\mu\text{m}$ . Le dosage des oxydes principaux  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  et  $\text{ZrO}_2$  avec le vieillissement ne montrent par une évolution de la chimie locale (de l'ordre du  $\mu\text{m}^3$ ) du matériau plus marquée que celle obtenue en référence à l'état initial  $t_0$ . A titre d'illustration, une image BSE de la microstructure de l'échantillon analysé est représentée ci-dessous (Figure II- 3).

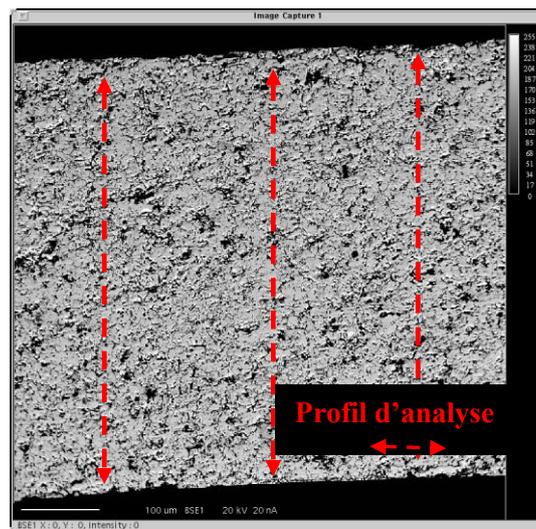


Figure II- 3 : micrographie de l'échantillon analysé par microsonde de Castaing [Jean Louis Longuet]

Les études structurales ont été menées par diffraction des rayons X et diffraction des neutrons. Deux séries d'échantillons issues des lots V3 et V1 ont été analysées après traitement en enceinte et autoclave. La première série d'échantillons vieillis à 134°C-100 % HR (lot V3) a été étudiée par DRX pour différentes durées de traitements (1 heure, 2 heures, 10 heures, 20 heures, 50 heures et 150 heures). Les dépôts se présentent quasiment exclusivement sous la phase quadratique ( $t'$ ). Une infime quantité de phase monoclinique ( $m$ ) est également détectée avec le vieillissement du matériau. Le taux est inférieur à 5 % quelle que soit la durée de stockage. Le profil des pics de diffraction observés sur les échantillons massifs (Figure II- 4), ne montrent aucune évolution de l'état de contrainte.

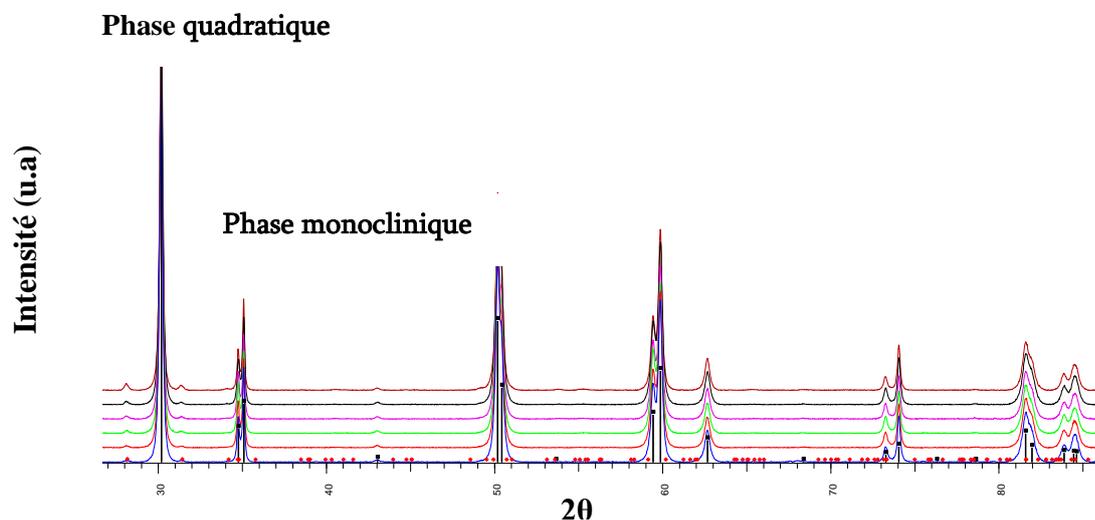


Figure II- 4 : diffractogramme d'échantillons massifs vieillis à 134°C-100 % HR ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ )

Par ailleurs, deux échantillons ont été analysés après broyage. La superposition de leurs diagrammes respectifs, massifs (en rouge) et broyés (en noir), justifie la présence des contraintes internes importantes, même après vieillissement (Figure II- 5). De plus, le profil des pics de diffraction reste large, en accord avec la dispersion chimique locale non négligeable dans les dépôts.

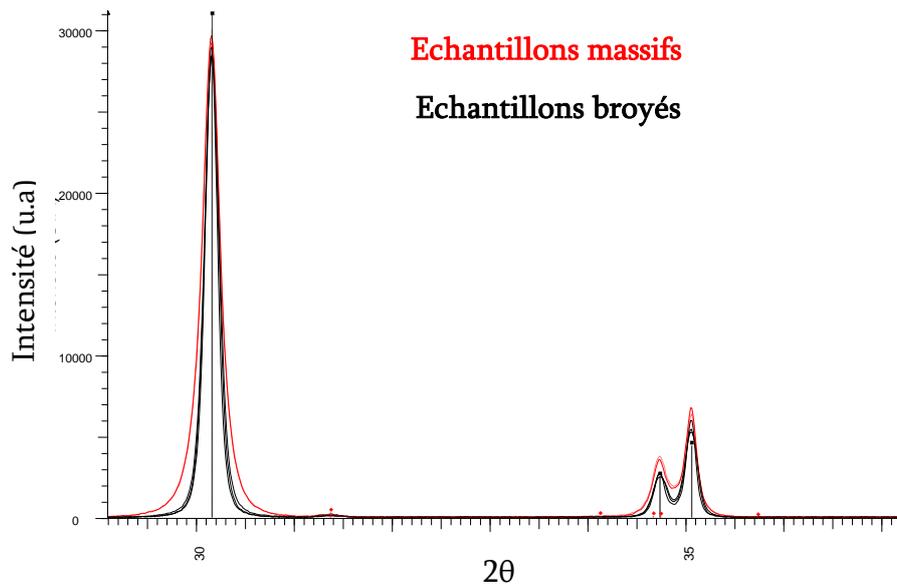


Figure II- 5 : diffractogrammes d'échantillons massifs et broyés ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ )

Les caractérisations DRX ont été complétées par diffraction des neutrons afin de mettre en évidence une éventuelle modification du réseau des lacunes en oxygène. Les mesures sont réalisées sur les échantillons broyés issus du lot V1, vieillis à 90°C-55 % HR durant 1 mois et 4 mois. Elles ne révèlent aucune modification structurale, et par conséquent d'aucune évolution du réseau de lacunes. En effet, les diagrammes sont tous superposables (Figure II- 6). Les phases présentes sont en accord avec les observations faites par DRX.

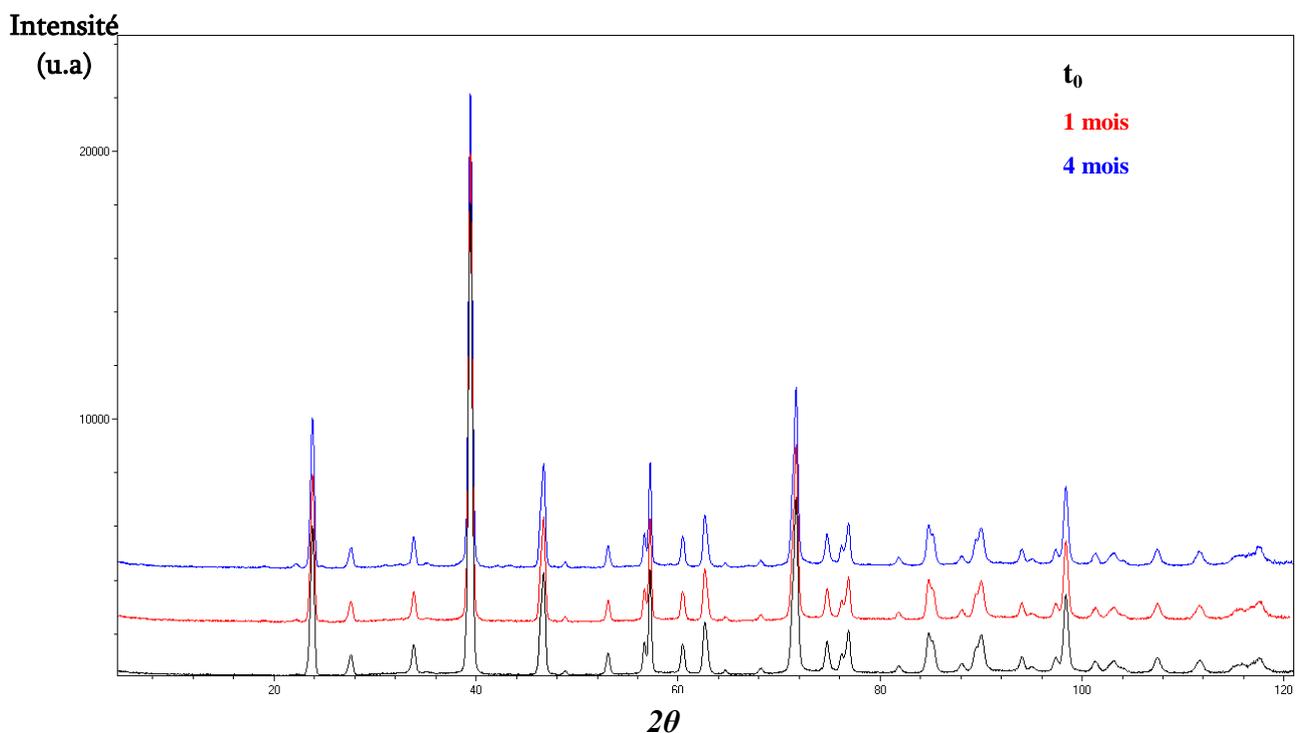


Figure II- 6 : évolution du diagramme de diffraction des neutrons ( $\lambda = 1,2251 \text{ \AA}$ )

## Bilan partiel

A ce stade, aucune évolution de la chimie locale et de la structure n'a été détectée avec le vieillissement des dépôts fins 500  $\mu\text{m}$ . Les investigations par diffraction des neutrons ne montrent aucune variation du réseau de lacunes en oxygène.

Cependant, la dispersion locale non négligeable ne permet pas de conclure quant à l'importance du rôle des lacunes dans les mécanismes de dégradation. En effet, la dispersion des oxydes peut masquer les variations du taux de lacunes si celles-ci sont faibles.

### II.2.2 Evolutions microstructurales

Les fissures sont les défauts microstructuraux les plus pénalisants pour les dépôts de YSZ car elles sont susceptibles de se propager sous application d'une contrainte extérieure. De ce fait, le taux de fissure peut apparaître comme un paramètre approprié à l'étude du vieillissement du matériau. Son suivi sera effectué à partir d'images 2 D (étude statistique sur micrographies MEB) ainsi que par diffusion des neutrons (approche 3 D de l'ensemble de la porosité du matériau, pores et fissures).

#### II.2.2.1 Analyse statistique du taux de fissures

L'analyse statistique a majoritairement été effectuée sur les dépôts vieillis en enceinte à 90°C-55 % HR. Des observations MEB complémentaires ont été réalisées pour les autres conditions de traitement (enceinte et autoclave) mais avec un échantillonnage réduit. Les résultats de l'analyse d'images sont résumés dans les Tableau II- 2 et 3. Les valeurs mentionnées ne peuvent être considérées de façon absolue mais mettront en évidence les évolutions relatives. Les taux de fissures minimum et maximum rendent compte de la plus petite valeur du taux de fissure obtenue sur l'ensemble des 10 ou 50 images acquises au microscope (et inversement pour le max).

Durée de traitement	Conditions de traitement	60°C-55 % HR	60°C 80 % HR	90°C-55 % HR		
<b>2 semaines</b>	Taux de fissures min/max  Nb échantillons testés (lot)	11,7 11,5/12,0	10,9 10,4/11,6	10,2 8,6/12,7		
		1 (lot V1)	1 (lot V3)	5 (lot V2)		
<b>1 mois</b>		11,5 11,7/12,1	-	10,1 8,6/12,5		
		1 (lot V2)	-	5 (lot V2)		
<b>2 mois</b>		11,7 11,4/14	10,52 10,29/11,0	9,7 7,3/13,5		
		1 (lot V2)	1 (lot V2)	5 (lot V2)		
<b>4 mois</b>		14,3 13,9/14,5	12,3 10,8/13,3	12,3 9,3/13,4	17,7 17,2/18,4	
		1 (lot V1)	2 (lots V1 et V2)	3 (lot V3)	1 (lot V1)	
<b>8 mois</b>		11,8 11,4 /12,17	10,9 9,9 /12,4	12,2 11,6/12,6	15,5 13,2/17,1	
		1 (lot V1)	1 (lot V1)	1 (lot V3)	3 (lot V1)	
<b>1 an</b>	14,0 12,4/14,9	11,5 10,4/13,4	11,7 11,2/12,0			
	1 (lot V1)	2 (lot V2)	1 (lot V3)			
<b>16 mois</b>	15,0 14,1/15,6	14,1 14,4/15,1	15,0 13,9/16,4			
	2 (lot V1)	1 (lot V2)	2 (lot V3)			

Tableau II- 2 : quantification du taux de fissures avec le vieillissement accéléré de la YSZ en enceinte climatique

Durée de traitement à 134°C-100 % HR	50 heures	150 heures
Taux de fissure moyen <b>min/max</b>	11,1 10,5 / 11,9	12,5 9,3 / 15,3
Nb échantillons testés	2 (lot V3)	2 (lot V3)

Tableau II- 3: quantification du taux de fissures après vieillissement accéléré en autoclave

A titre d'illustration, les micrographies associées aux évolutions les plus sévères de traitement (90°C-55 % HR et 134°C-100 % HR) sont fournies dans les Tableau II- 4 et 5. Les images caractéristiques des autres conditions sont fournies dans l'annexe 3. A défaut de ne pas faire apparaître l'échelle de mesure de façon systématique, le lecteur peut se référer à l'échelle mentionnée en bas du tableau, valable pour l'ensemble des micrographies acquises. Le matériau est plus sensible à l'arrachement de grains lors du polissage pour les temps long de vieillissement.

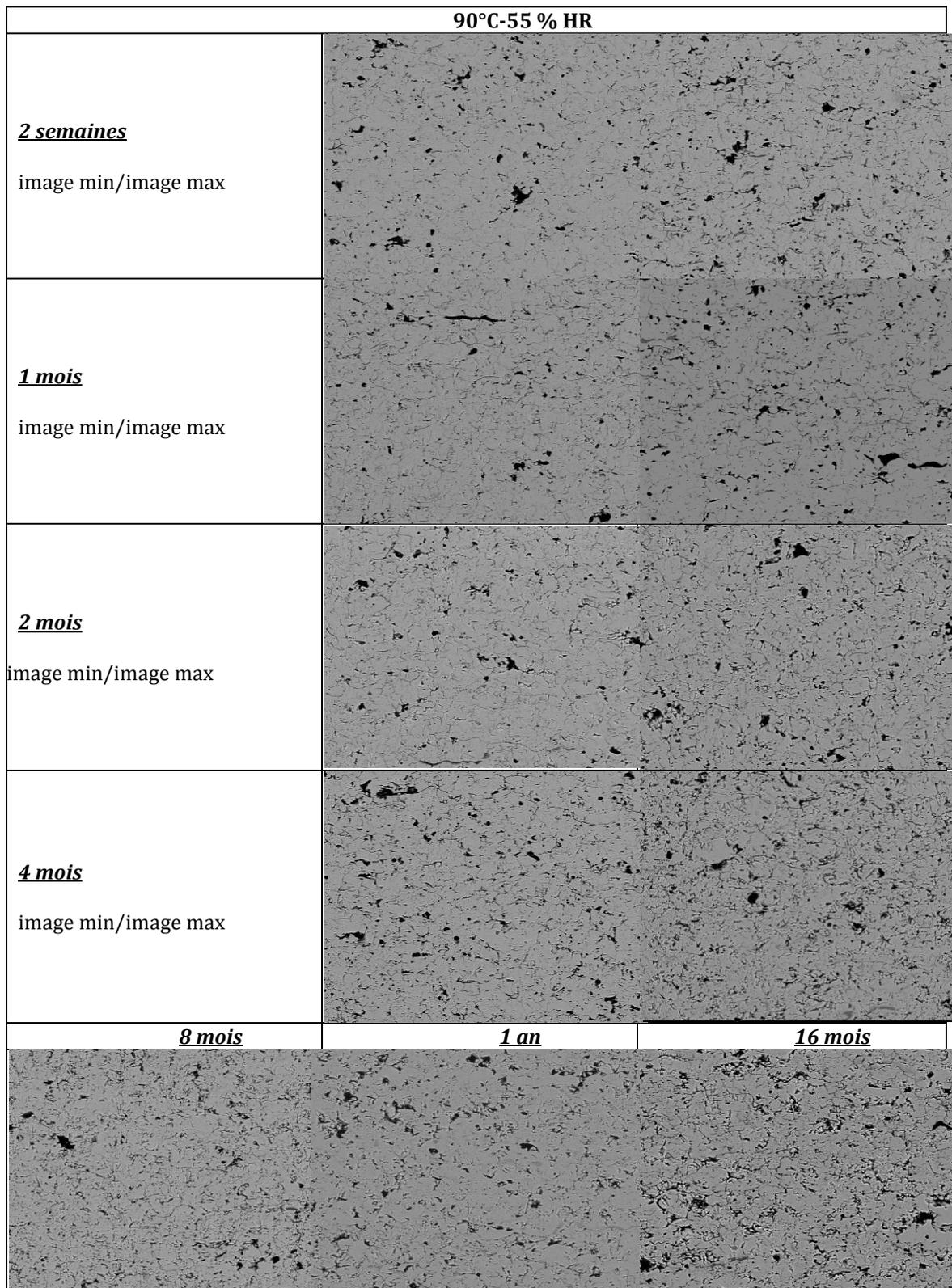
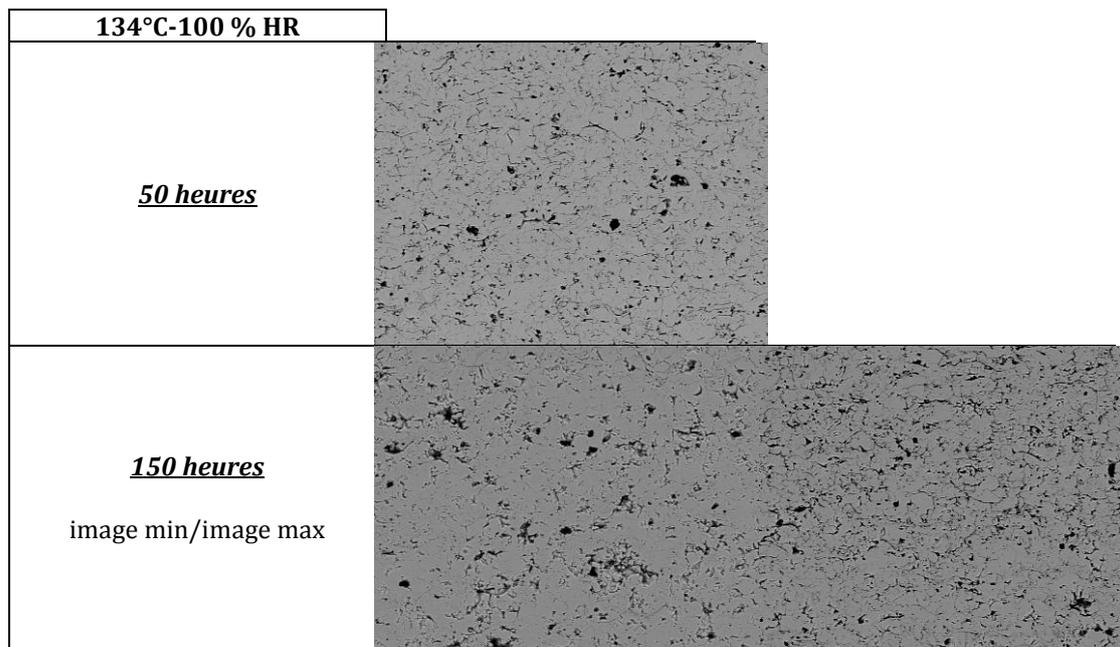


Tableau II- 4 : micrographies MEB de la YSZ dans issues des traitements en enceinte à 90°C -55 % HR

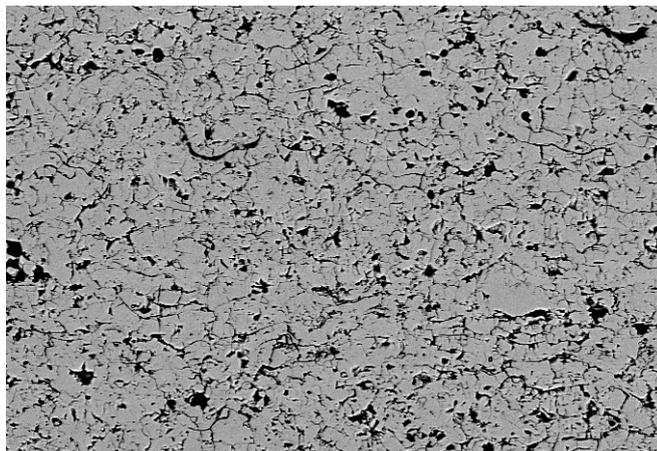
— 20  $\mu$ m



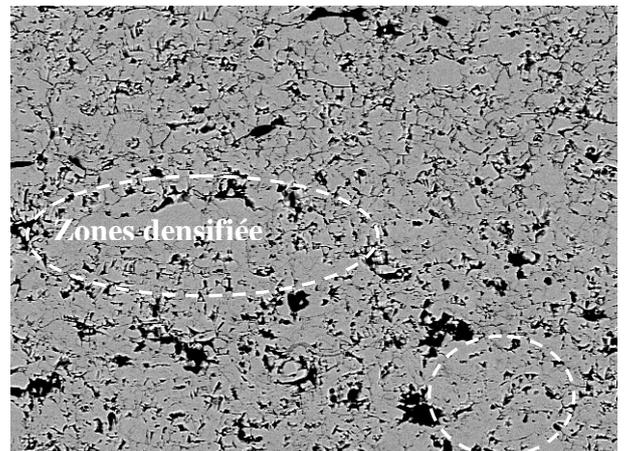
**Tableau II- 5 : micrographies MEB de la YSZ dans la conditions 134°C-100 % HR**

Pour les 3 conditions de vieillissement accélérées en enceinte, le réseau de fissures dans le temps ne montre aucune modification significative microstructurale pour les plus courtes durées de traitement, typiquement inférieures à 4 mois. Au-delà, une augmentation du taux de fissure est observée, avec des valeurs comprises entre 12 % et 17 %. A ce stade, il est remarqué que le lot V1 conduit généralement à des taux plus élevés, compris entre 14 % et 17 % selon la condition de stockage.

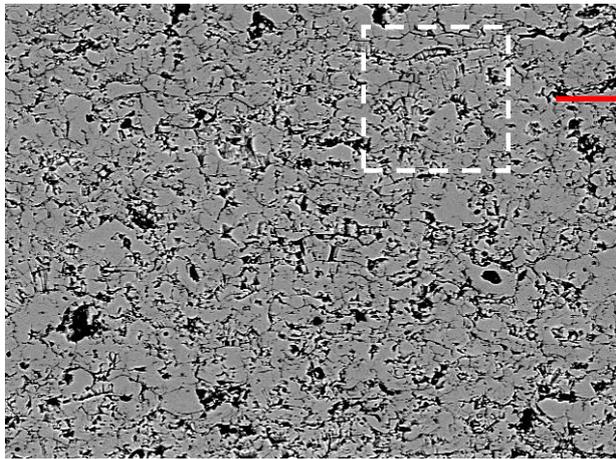
Quelle que soit la condition utilisée, entre 4 mois et 16 mois de traitement, les valeurs tendent à diminuer aux alentours de 11-12 % avant de ré-augmenter à nouveau à des taux d'environ 15 % en moyenne. Les observations microstructurales correspondantes mettent en évidence une surface hétérogène avec des zones « densifiées » ou encore de « décohésion mécanique » des grains. Les images acquises ci-dessous sur le lot V3, vieilli dans la condition 90°C-55 % HR, témoignent de ces observations.



**8 mois 90°C-55 % HR**  
*Matrice fissurée et homogène*  
*Taux de fissures ≈ 12 %*

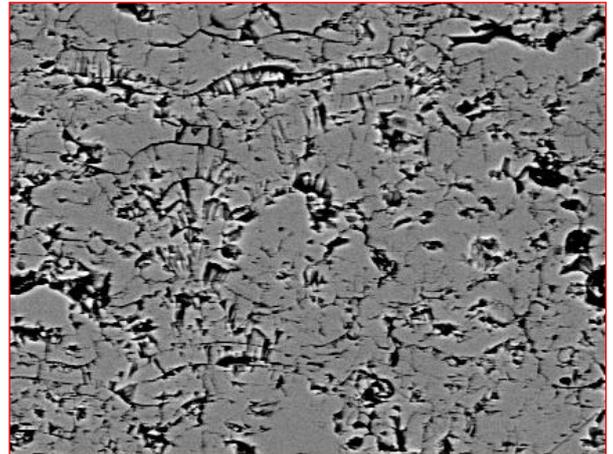


**16 mois 90°C-55 % HR**  
*Présence de zones non fissurées*  
*Taux de fissures ≈ 12 %*



**1 an 90°C-55 % HR**

*Matrice homogène très fissurée, décohésion importante  
Taux de fissures  $\approx$  15%*



**1 an 90°C-55 % HR**

*Zone de décohésion des grains colonnaires*

L'interprétation de l'augmentation du taux de fissures est délicate car les mécanismes de fissuration identifiés ne font pas toujours référence à la propagation des fissures préexistantes. En d'autres termes, les zones dites «densifiées» et de décohésion participent amplement aux résultats de la quantification. Ces deux aspects produisent l'effet inverse sur le taux de fissures.

En particulier, pour les durées de traitement conduisant à un taux d'environ 15 %, durées maximum de 12 mois et 16 mois, les zones dites de « décohésion » contribuent fortement à l'**augmentation** le taux de fissures dans les dépôts (la matrice par ailleurs pouvant être peu fissurée tend à faire **diminuer** le taux de fissures).

Ces zones de décohésion peuvent être attribuées à de la fissuration **intra-splat**, par opposition aux fissures initiales, qualifiées plutôt de fissures **inter-splat**.

La modification microstructurale des revêtements se résume en plusieurs étapes, indépendamment du lot considéré et de la condition de stockage :

- (1) propagation des fissures inter-splat (taux de fissures compris entre 10 et 12 %)
- (2) début de la fissuration intra splat, fissuration inter splat plus ou moins marquée selon les dépôts (taux d'environ 12 %)
- (3) fissuration intra splat très apparente avec de nombreuses zones de décohésion, fissuration inter splat plus ou moins marquée selon les dépôts (taux d'environ 15 %),

Notons que la fissuration inter-splat n'a pas été quantifiée de façon indépendante de la fissuration intra-splat. Les conclusions sont uniquement dues aux observations microstructurales. La Figure II-7 schématise les étapes de la fissuration explicités ci-dessus.

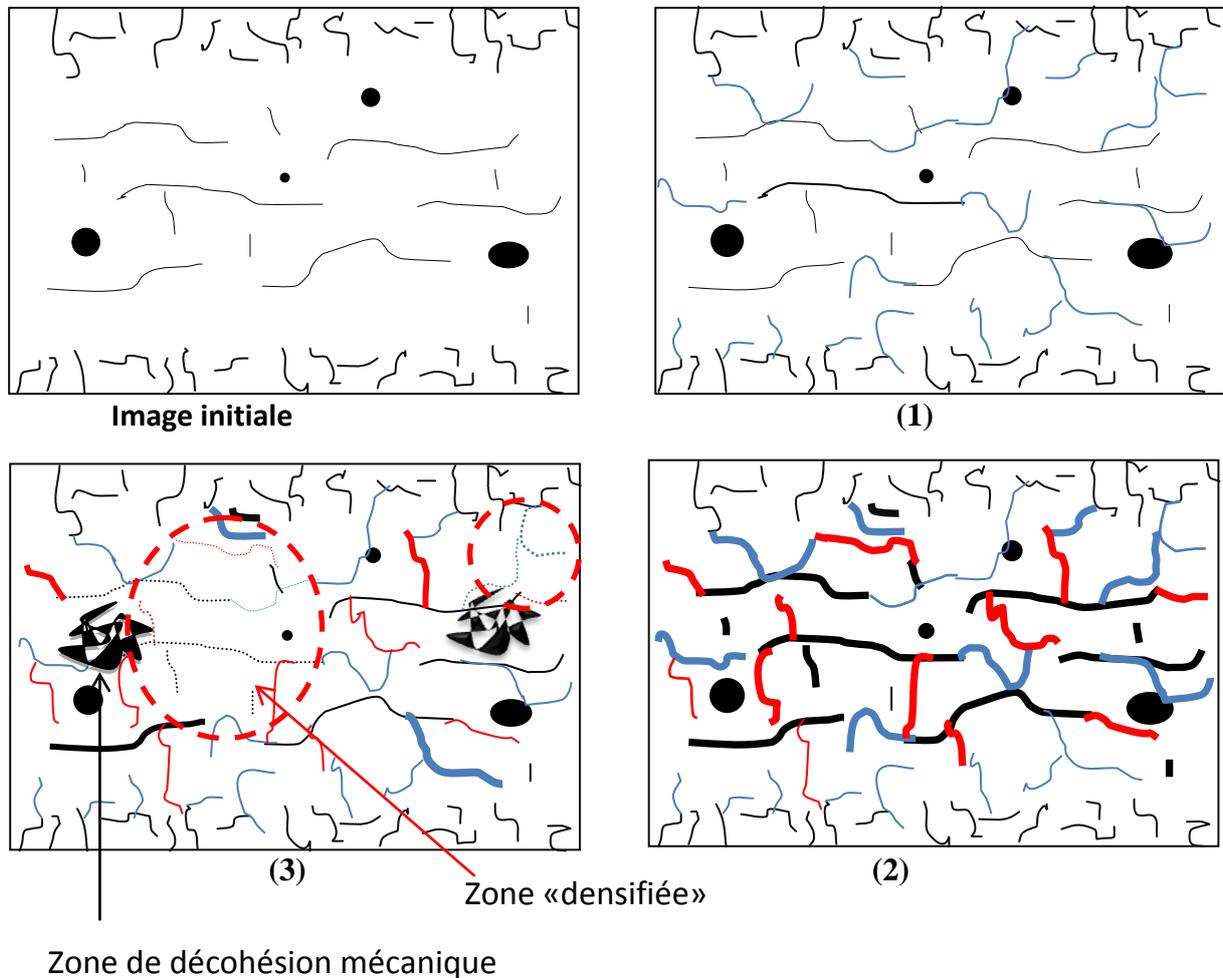


Figure II- 7 : schématisation du mécanisme de fissuration

A ce stade, la diffusion des neutrons aux petits angles a été utilisée afin de rendre compte des évolutions microstructurale en volume (analyse 3D). Cette technique permet de s'affranchir de la statistique d'images et des artéfacts de mesure liés à la qualité de l'image MEB (résolution de l'image, préparation de l'échantillon : polissage).

#### II.2.2.2 Quantification du réseau de fissures par diffusion des neutrons aux petits angles (DNPA)

Les mesures de diffusion des neutrons aux petits angles ont été réalisées à température ambiante sur 3 dépôts fins de 500  $\mu\text{m}$  (lot V1). Deux d'entre eux ont été vieillis en enceinte à 90°C-55 % HR durant 4 mois (n°187) et 8 mois (n°157). Le troisième échantillon a servi de référence ( $t_0$ ) pour les mesures.

L'objectif est de confirmer d'une part, les tendances microstructurales obtenues par analyse d'images (2D), et d'autre part de quantifier l'eau dans les dépôts avec le vieillissement.

L'hydrogène dans les échantillons présent sous forme d'eau, participe à la diffusion incohérente du signal recueilli  $I_{\text{diff}}$  (bruit de fond). Les informations microstructurales (interface matrice/porosité = signal cohérent) devront être décorrélées de l'effet de l'eau contenue dans ces mêmes porosités. A défaut d'extraire toute l'eau existante dans les échantillons, et par risque de ne pas totalement les sécher, un alliage de zirconium de concentration connue en hydrogène a permis d'évaluer le rapport (bruit de fond (bdf) / [hydrogène]). Dans la configuration utilisée pour les mesures, celui-ci vaut  $5.10^{-5}$  ppm<sup>-1</sup>.

Le profil des courbes obtenues (Figure II- 8) suit une loi de Porod [113], avec une intensité qui évolue selon une loi de type  $I = A/q^4 + \text{bruit de fond}$ . Les particules diffusantes sont estimées supérieures à environ 10-20 nanomètres.

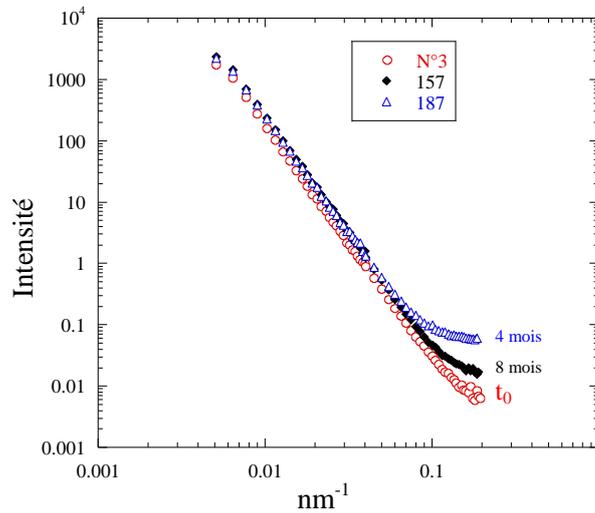


Figure II- 8 : évolution de l'intensité diffusée avec le vieillissement de la YSZ

Le bruit de fond est déterminée par la pente de la droite  $I \cdot q^4 = f(q^4)$ . L'échantillon de référence  $t_0$  a servi pour évaluer les variations de concentration relatives en hydrogène (Equation II- 1).

$$\Delta [H] = (bdf \text{ vieilli} - bdf t_0) / 5.10^{-5}$$

Equation II- 1 : concentration relative en hydrogène

La Figure II- 9 et le Tableau II- 6 donnent respectivement les courbes et valeurs obtenues. Les mesures révèlent une augmentation relative de la quantité d'hydrogène avec le vieillissement du matériau. Cependant, la quantité d'eau apparaît plus élevée à 4 mois de traitement que pour 8 mois. De ces résultats, nous pouvons supposer que soit l'évolution est non significative, ou bien que les phénomènes entre 4 et 8 mois sont différents.

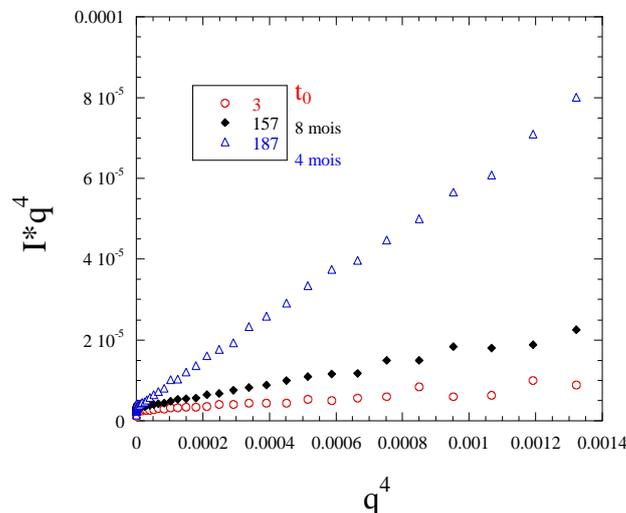


Figure II- 9 : détermination du bruit de fond

Référence échantillon	3 $t_0$	187 4 mois	157 8 mois
Bdf	0,0043	0,0547	0,0144
$\Delta[H]$ ppm	0	1008	202

Tableau II- 6 : concentrations relatives en hydrogène mesurées par DNPA

Dans un deuxième temps, les intensités diffusées mesurées sont corrigées du bruit de fond ce qui permet d'étudier la diffusion uniquement cohérente du signal. Le tracé de la fonction  $\ln(I_{diff}) = A - 4 \ln(q)$  sert à évaluer le paramètre A, lié à la surface totale des interfaces par unité de

volume ( $S_T/V$ ) entre les deux phases considérées, soit l'interface matrice /porosité (fissures et pores). Ce dernier est donné par la relation ci-dessous (Equation II- 2), où  $\Delta\rho$  est défini comme le contraste.

$$A = 2\pi \Delta\rho^2 \frac{S_T}{V}$$

Equation II- 2 : expression du paramètre A issu d'un comportement de Porod [112]

Le contraste n'a pas été calculé car la composition chimique exacte de chacun des échantillons analysés n'a pas été au préalable quantifiée. Il doit être noté de plus une variation locale de composition rendant ce calcul du contraste difficile. De ce fait nous nous sommes intéressées à l'évolution relative du paramètre A, dans l'hypothèse que la le contraste est comparable pour les 3 échantillons (Tableau II- 7). Dans l'absolue, les valeurs de A sont faibles et augmentent d'environ 44 % après 4 mois de traitement. Au-delà, la surface spécifique ne semble pas évoluer d'avantage.

Référence échantillon	3 $t_0$	187 4 mois	157 8 mois
A	$2,22 \cdot 10^{-6}$	$3,17 \cdot 10^{-6}$	$3,17 \cdot 10^{-6}$
$\Delta A$ %	0	44	44

Tableau II- 7 : évolution du paramètre A avec le vieillissement par DNPA

## Bilan partiel

Une modification du réseau de fissures dans la surface (analyses 2D) a été mise en évidence pour les plus longues durées de traitement, avec une augmentation d'environ 60 %. Du point de vue mécanisme de fissuration, plusieurs étapes ont pu être identifiées.

Les mesures DNPA (analyses 3D) confirment *une augmentation de la surface spécifique* des revêtements ainsi que de la quantité d'eau, qui reste cependant très faible. Il a été constaté que l'échantillon vieilli 4 mois en enceinte à 90°C -55 % HR avait une microstructure similaire à celui traité durant 8 mois. Cependant, la quantité d'eau y est supérieure, ce qui laisse supposer que les évolutions ne sont peut être pas significatives. Dans le cas contraire, les phénomènes observés entre 4 et 8 mois sont alors différents. Par ailleurs, l'hypothèse sur la valeur du contraste  $\Delta\rho$  pour le calcul du paramètre microstructurale A, peut justifier le fait que le dépôt contenant le moins d'eau apparaît le plus poreux.

## II.3 Evolution des indicateurs mécaniques

### II.3.1 Loi de comportement

La loi de comportement de la YSZ vieillie est étudiée sur des épaisseurs d'éprouvettes plates ou de flexion de 1 mm à température ambiante. La condition utilisée pour le stockage de ces échantillons est l'enceinte climatique régulée à 90°C-55 % HR. La durée de vieillissement est fixée à 4 mois.

#### I.1.1.1 Essai de traction sur dépôts vieillis

Des essais de traction monotones ont été effectués sur des éprouvettes plates, afin de déterminer leur loi de comportement. Les nouvelles courbes contrainte-déformation obtenues sont représentées en rouge sur la Figure II- 10. Les deux essais sont reproductibles et confirment sur les deux éprouvettes le comportement non linéaire à la traction de la YSZ vieillie. Le module d'élasticité est estimé à environ 25 GPa, soit 20 % plus faible que celui estimé à  $t_0$  (courbes en bleu).

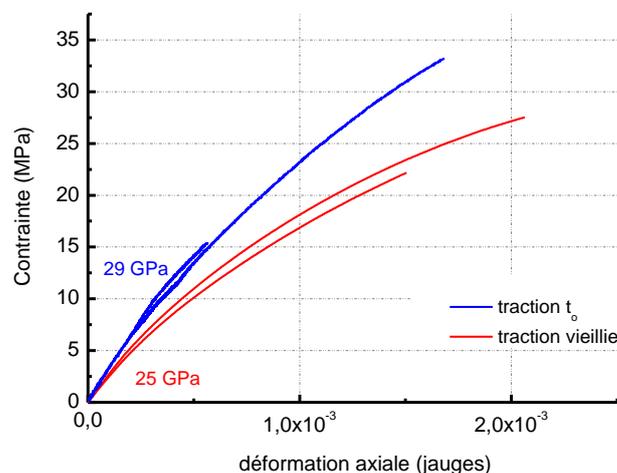


Figure II- 10 : évolution des courbes de traction monotones avec le vieillissement

L'évolution du comportement en traction avec le vieillissement de la YSZ se traduit également par une diminution significative des contraintes maximales calculées pour une déformation donnée. Il est possible d'estimer cette diminution relative à environ 24 % pour une déformation axiale de 0,17 %. Le coefficient de Poisson est en revanche comparable à celui de l'état initial, soit  $\nu = 0,06$  pour les deux éprouvettes de traction testées.

#### I.1.1.2 Essai de flexion

L'évolution du comportement mécanique après vieillissement des éprouvettes de flexion 1 mm a été étudiée en flexion 3 points monotone. Les courbes contrainte-déformation des 5 éprouvettes testées sont représentées sur la Figure II- 11 . Les contraintes à rupture moyennes estimées ainsi que le module d'élasticité diminuent respectivement de 40 % et 30 % suite au 4 mois de traitement humide à 90°C-55 % HR. La dispersion sur les courbes monotones manifeste la faible dispersion du comportement à rupture pour cette épaisseur de dépôt.

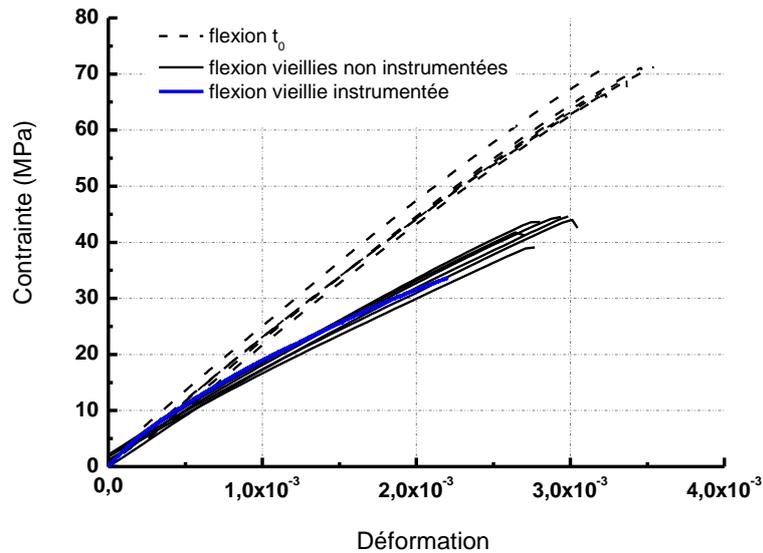


Figure II- 11 : comportement mécanique des éprouvettes vieilles de flexion 1 mm

Le comportement non linéaire et dissymétrique d'une éprouvette de 1 mm instrumentée a été mis en évidence en flexion 4 points. La dissymétrie entre la face en tension et la face comprimée est négligeable en dessous de 0,05 % en déformation (Figure II- 12). La dissymétrie est similaire au matériau dans son état de référence  $t_0$ .

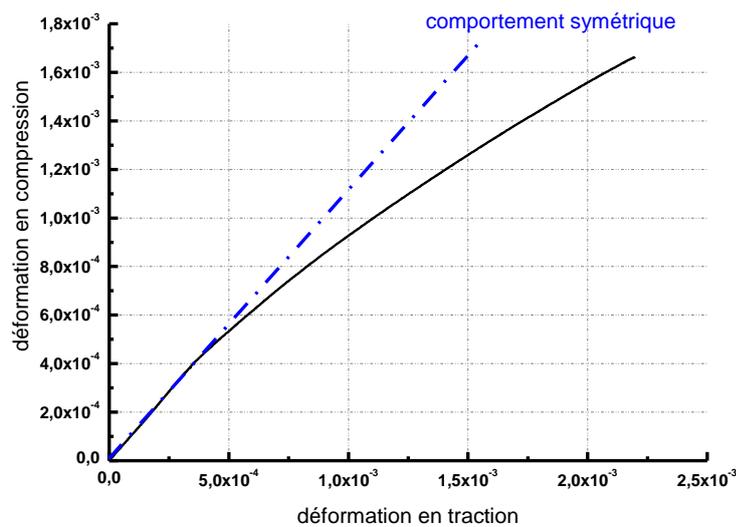


Figure II- 12 : comportement dissymétrique d'un dépôt de 1 mm vieilli à 90°C -55 % HR

### 1.1.1.3 Comparaison des essais traction/flexion

La confrontation des courbes de flexion monotone et de l'essai de traction vieilli (l'essai le plus résistant présenté au paragraphe précédent) met en évidence une erreur de 30 % sur les valeurs de contraintes à la rupture (pour une déformation de 0,3%) (Figure II- 13). Cela met en évidence la limite dans l'utilisation des relations d'élasticité. Cependant les essais en flexion peuvent être utilisés pour estimer les évolutions relatives des indicateurs mécaniques en vieillissement.

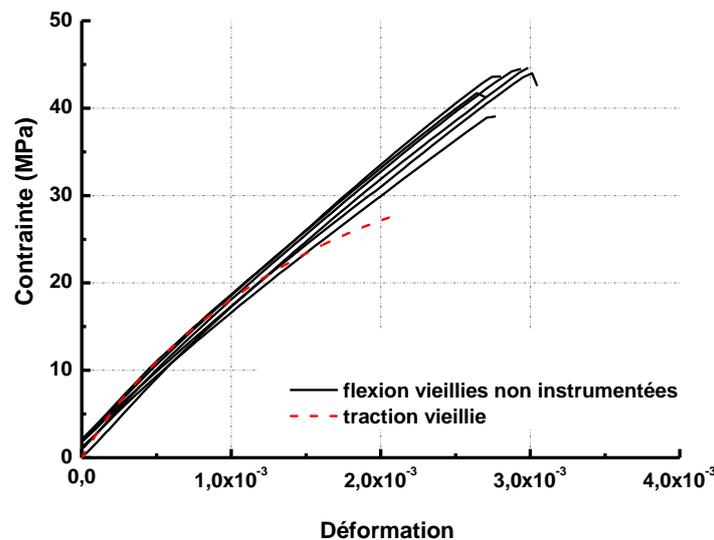


Figure II- 13: comparaison traction/flexion avec le vieillissement de la YSZ

Le comportement mécanique des éprouvettes de flexion 1 mm vieilles sera comparé aux dépôts majoritairement étudiés dans la suite du manuscrit, soit les dépôts d'épaisseur 500  $\mu\text{m}$  et 2 mm.

### II.3.2 Suivi du module d'élasticité

Les techniques retenues (flexion monotone, DMA et vibratoire) pour le suivi du module d'élasticité de la YSZ lors du Chapitre I ont servi pour l'étude du programme de vieillissement (échantillons d'épaisseur 500  $\mu\text{m}$ ). La sensibilité des différents moyens d'investigation sera discutée.

#### II.3.2.1 Etude en flexion monotone (500 $\mu\text{m}$ )

Les valeurs des modules d'élasticité obtenus en flexion 3 points ont été répertoriées dans les Tableaux II-14a, b, c et d en annexe 4. La reproductibilité des résultats a été vérifiée pour certaines durées de stockage. Aucune distinction relative à l'utilisation des différents lots V1, V2 et V3 n'a été faite. Cependant, un code couleur permet de renseigner sur l'utilisation des lots pour chacune des durées et condition. *Le lot V1 sera noté en noir, le lot V2 en rouge et le lot V3 en violet.*

Rappelons que le module moyen déterminé à  $t_0$ , est donné pour une statistique de 30 éprouvettes environ, tous lots confondus. Il est estimé à  $22,5 \pm 2,3$  GPa.

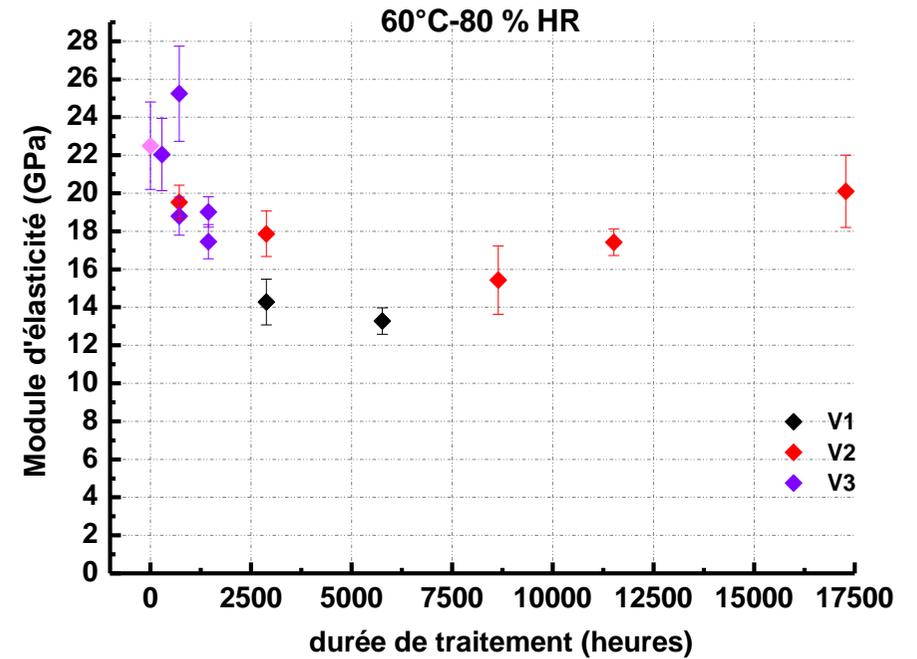
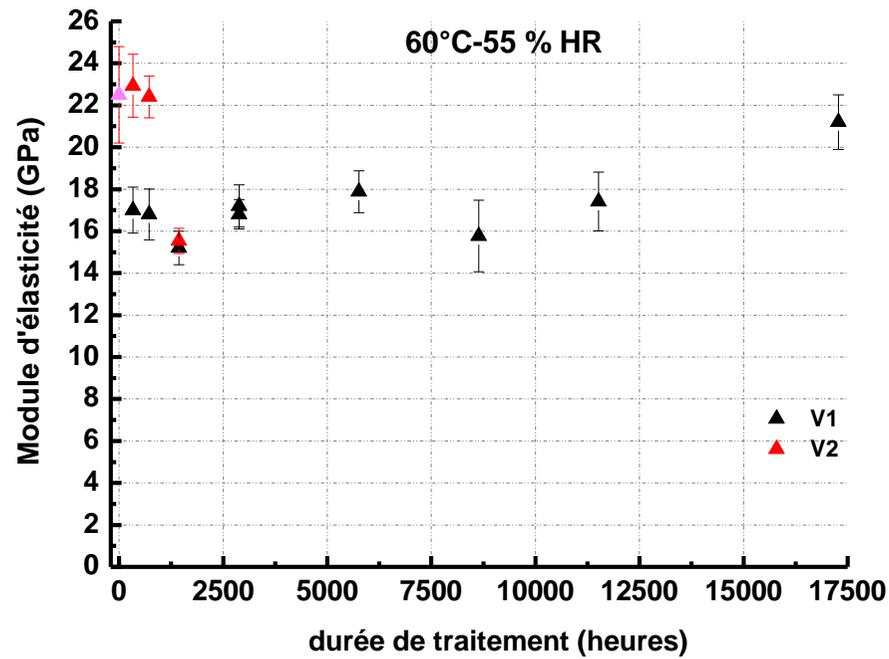
Pour les courtes durées de stockage inférieures à 800 heures, et en particulier pour les conditions les moins sévères (conditions en enceinte à 60°C), aucune évolution du module n'a été mise en évidence (Figures II- 14) en considérant le module à l'origine des courbes de flexion monotone. Cependant, la sensibilité de la technique associée à la dispersion du module d'élasticité ne nous permet pas de conclure quant à l'existence d'un temps d'incubation.

Une diminution du module d'élasticité est observée pour des durées intermédiaires quelle que soit la condition de stockage étudiée (Figures II- 14 et Figures II- 15). Cette diminution relative est évaluée de l'ordre de 33 % à 42 % pour les cas extrêmes, soit des valeurs de module respectivement comprises entre 15 et 13 GPa dans l'absolu.

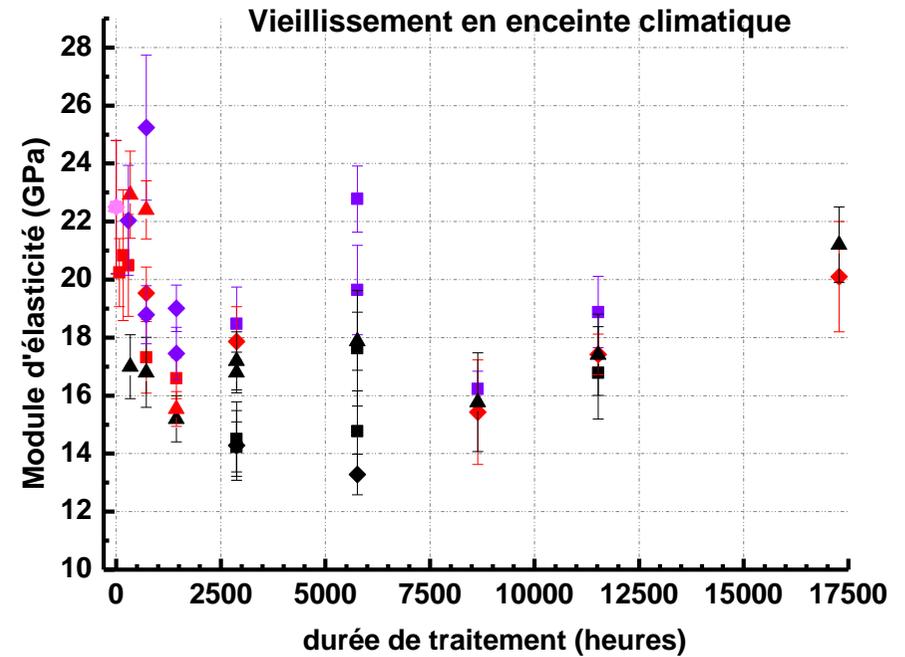
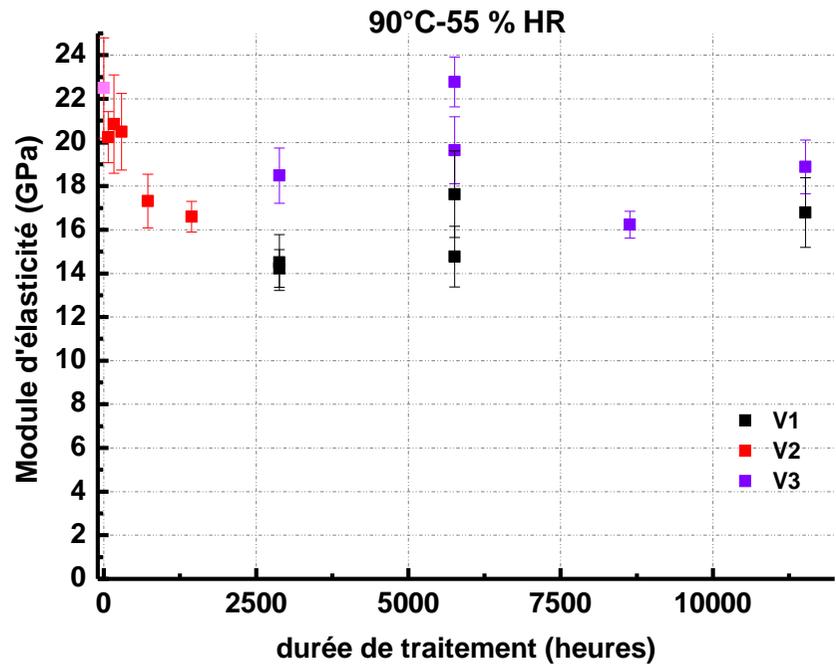
La dispersion importante des points noirs à 5760 heures (4 essais de reproductibilité) est attribuée à un effet du lot de projection, qui sera explicité plus en détails dans la suite manuscrit.

Au regard des valeurs mesurées pour les plus longues durées de vieillissement, il semblerait que le module d'élasticité du matériau réaugmente pour des temps très longs, sans pour autant atteindre la valeur du module initial de référence  $E_0$ . Cette observation est indépendante de la condition de traitement et du lot de projection utilisé.

Valeur à *to* de 22.5 GPa



Figures II- 14 : évolution du module d'élasticité à 60°C



Figures II- 15 : évolution du module d'élasticité à 90°C à gauche, superposition des conditions à droite

Le traitement autoclave à 134°C-100 % HR (Figure II- 16) manifeste des évolutions similaires à celles observées en enceinte climatique. Le module d'élasticité diminue dans un premier temps puis semble augmenter pour des temps très longs. Un essai « Grindo » réalisé sur un même échantillon à  $t_0$  et après traitement a conforté la remontée du module de la YSZ pour les longues durées de stockage.

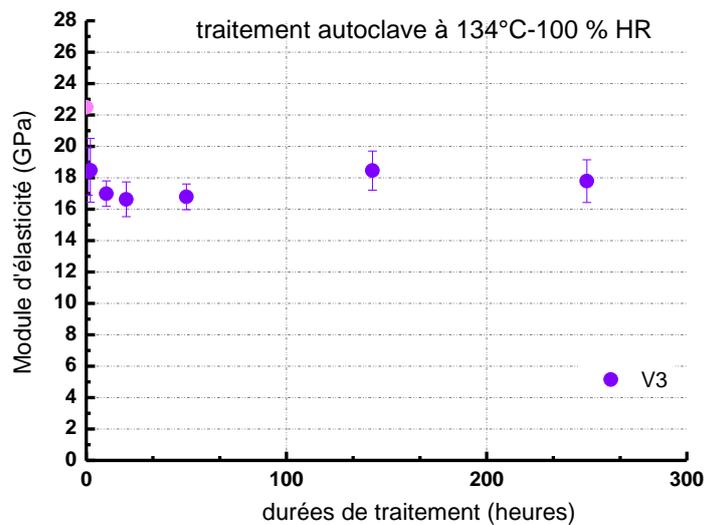


Figure II- 16 : évolution du module d'élasticité à l'autoclave

### II.3.2.2 Influence de l'épaisseur (500 $\mu\text{m}$ et 2 mm)

L'influence de l'épaisseur de l'éprouvette sur l'évolution du module d'élasticité a été étudiée en flexion 3 points sur le lot FE2. L'utilisation d'un lot unique permet de minimiser les effets induits par les paramètres de projection, en particulier les contraintes internes locales. Les conséquences de l'usinage sont supposées similaires pour les deux types d'échantillon.

Les deux séries d'éprouvettes, d'épaisseurs 500  $\mu\text{m}$  et 2 mm, ont été soumises à un vieillissement hydrique dans la condition 90°C-55 % HR (4 mois). Cinq échantillons par condition sont testés mécaniquement au moyen d'un même entraxe (20 mm). Le résumé des valeurs moyennes de module obtenues sont fournies dans le Tableau II- 8.

Durées de traitement	Eprouvettes 500 $\mu\text{m}$	Eprouvettes 2 mm
0	20,9 $\pm$ 1,2	20,4 $\pm$ 1,0
420	19,2 $\pm$ 1,8	14,8 $\pm$ 0,4
720	17,7 $\pm$ 1,1	14,4 $\pm$ 1,1
1440	17,7 $\pm$ 0,7	13,5 $\pm$ 2,2
2880	17,7 $\pm$ 2,0	13,9 $\pm$ 1,1

Tableau II- 8 : valeurs de module issues du lot FE2

Le module initial est comparable pour les deux épaisseurs considérées. Le profil d'évolution observé sur la Figure II- 17 est similaire, mais une diminution relative plus importante pour les dépôts de 2 mm est constatée. La microstructure ainsi que le niveau des contraintes internes peut probablement justifier ce résultat.

Notons que dans l'absolu, les valeurs obtenues en flexion sont plus faibles pour les dépôts épais de 2 mm.

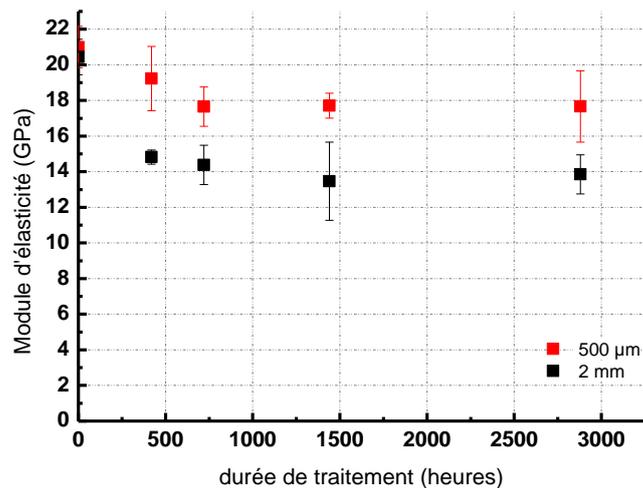


Figure II- 17 : évolution des modules de flexion en fonction de l'épaisseur des dépôts

II.3.2.3 Etude par DMA et technique vibratoire (500 µm et 2 mm)

Les investigations par DMA ont permis de mettre en évidence des évolutions du module d'élasticité du matériau dans le temps et d'autre part la sensibilité de la technique retenue (Tableau II- 9).

Les échantillons du lot FE3 ont été analysés pour 3 durées de vieillissement dans un environnement à 90°C-55 % HR. Les deux configurations d'entraxe (L= 16 mm et L= 40 mm) permettent de solliciter les dépôts dans des conditions de flexion semblables. Les déformations statique et dynamique imposées aux échantillons sont identiques aux conditions de sollicitation des dépôts dans leur état de référence  $t_0$  (conditions explicitées au Chapitre I).

Contrairement à la flexion, la diminution relative apparaît plus marquée pour les dépôts fins de 500 µm. Il est possible que le choix de la technique conditionne la façon dont les défauts vont être sollicités (fissures plus ou moins ouvertes) et d'autre part le type de défauts (fissures parallèles ou perpendiculaires à la direction de projection).

Durées de traitement à 90°C - 55 % HR (heures)	Référence éprouvette	Analyses DMA	
		Déplacement dynamique $1.10^{-6}$ m ; Fréquence = 20 Hz	
		L=16 mm	L=40 mm
		500 µm	2 mm
0	Ep3	0 % (35,8 GPa)	0 %
	Ep4	0 % (38,0 GPa)	-
72	Ep5	1 % - 7 %	2 %
	Ep6	3 % - 8 %	-
336	Ep13	21 % - 25 %	8 %
	Ep14	23 % - 27 %	10 %
2160	Ep17	23 % - 28 %	10 %
	Ep18	21 % - 26 %	16 %

Tableau II- 9 : évolution relative du module par DMA

Les mesures de flexion dynamique par DMA montrent que cette technique est moins sensible aux évolutions relatives du module que la flexion monotone (Tableau II- 10). Par ailleurs, les valeurs obtenues y sont supérieures, en accord avec les explications mentionnées au Chapitre précédent.

Les caractérisations du module par la méthode « Grindo » sont données à titre indicatif et semblent cohérentes aux résultats DMA.

Durées de traitement (heures)	flexion 3 pts Lot FE2	DMA Lot FE3	grindo Lot FE3	% de perte relative $(E - E_0)/E_0$ flexion 3 pts	% de perte relative $(E - E_1)/E_1$ DMA et/ou grindo
0	$E_0 = 20,4$	$E_1 = 39,2$		0 %	0 %
72		38,4			2 %
336		35,0-35,1	35,7		8 % -10 %
420	14,8			27 %	
720	14,4			29 %	
1440	13,5			34 %	
2160		35,0-33,3	35,3		11 % -16 %
2880	13,9		32,4	32 %	17 %

Tableau II- 10 : résumé des évolutions du module en fonction de la technique de caractérisation sur les dépôts de 2 mm (Flexion, DMA, grindo)

## Bilan partiel

A ce stade, l'ensemble des techniques utilisées ont permis de mettre en évidence les évolutions du module de la YSZ. Le choix du moyen de caractérisation influence les valeurs absolues mais également les évolutions relatives selon l'épaisseur étudiées. Le mode de sollicitation des fissures ainsi que la microstructure interne (contraintes résiduelles) des dépôts sont des explications possibles pour justifier de ces observations.

Les techniques d'analyse du module par DMA et essais « Grindo » présentent l'avantage d'être *non destructives*, plus rapides et plus faciles à mettre en œuvre contrairement à la flexion. Celles-ci sont moins sensibles aux évolutions du module en raison des plus faibles niveaux de déformations imposées.

Au regard de l'ensemble de ces investigations, le module est une propriété difficile à quantifier de manière absolue. Il semble nécessaire pour être comparatif d'utiliser toujours la même technique de caractérisation.

### II.3.3 Suivi des contraintes à rupture en flexion 3 points

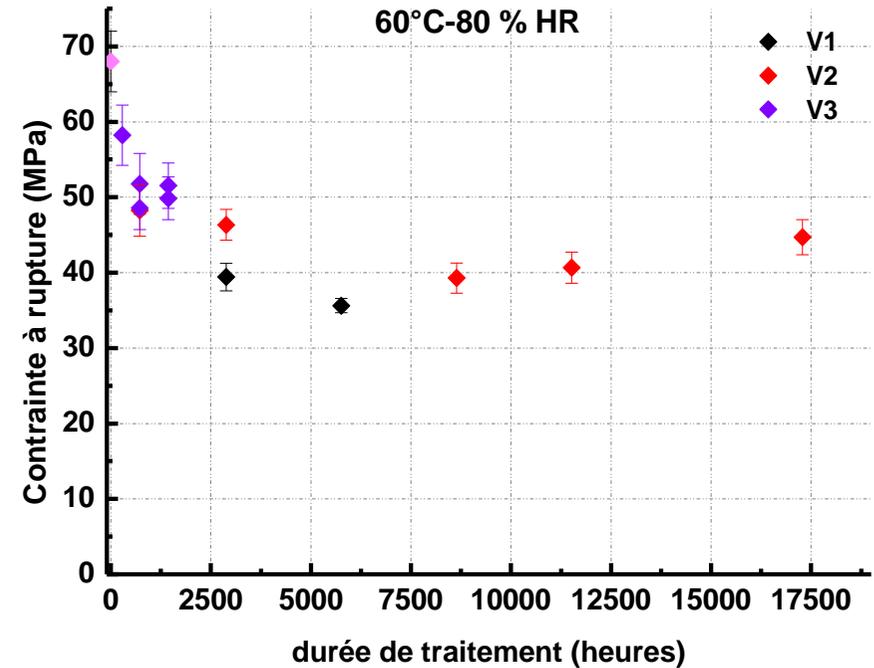
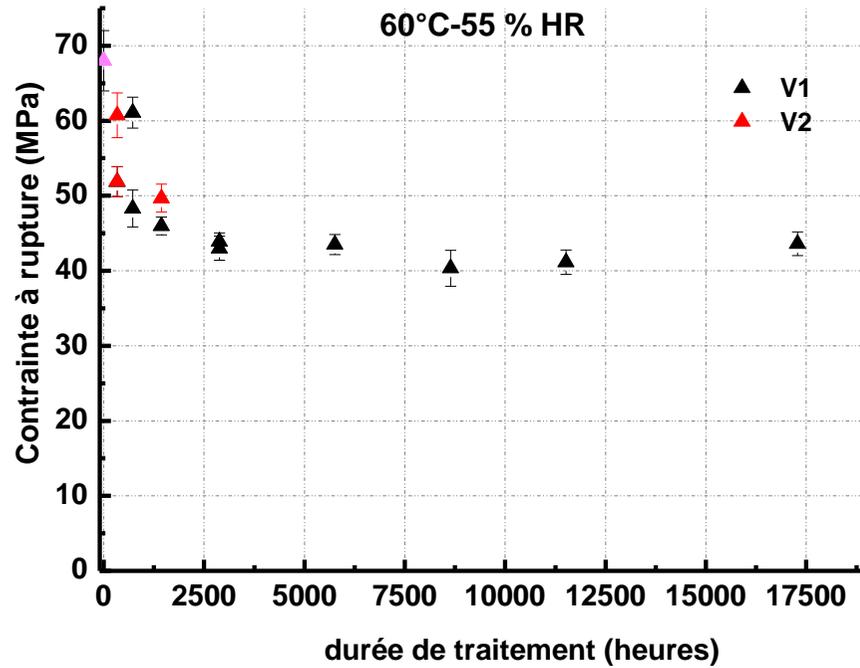
Selon la même démarche adoptée que pour les évolutions du module d'élasticité, les mesures des contraintes à rupture estimées en flexion 3 points ont servi à l'étude des deux programmes : **le programme de vieillissement** et **le programme de fissuration**.

Le premier d'entre eux permet d'étudier les évolutions de contrainte pour les courtes et longues durées de vieillissement afin d'établir un modèle prévisionnel. Le deuxième a pour objectif de corrélérer le comportement mécanique des plaques de double torsion d'épaisseur 2 mm, aux comportements à rupture des dépôts fins de 500  $\mu\text{m}$  issus du programme de vieillissement.

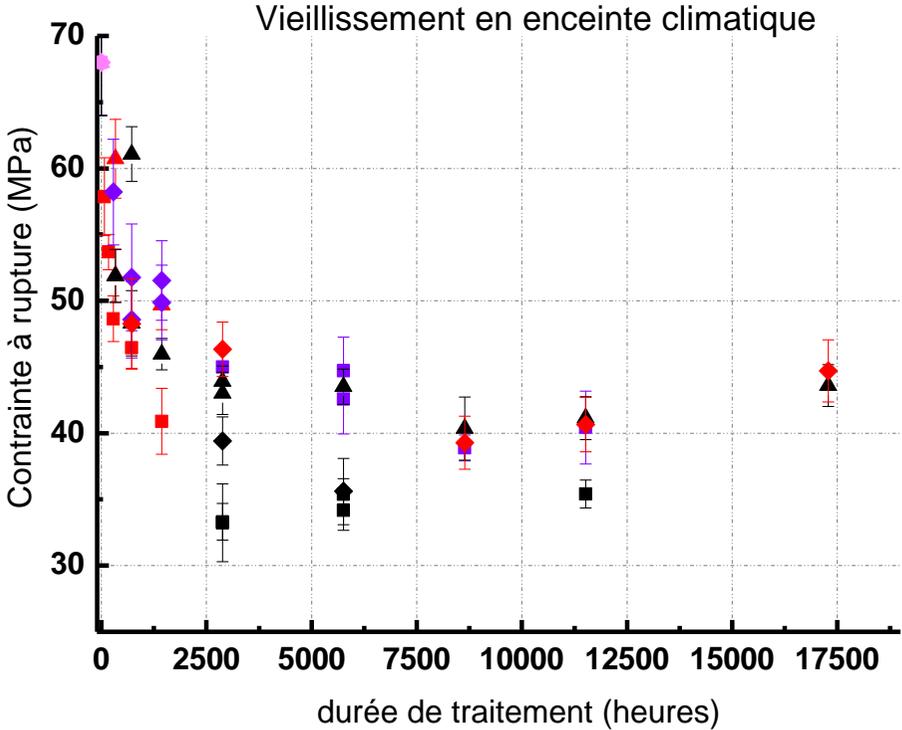
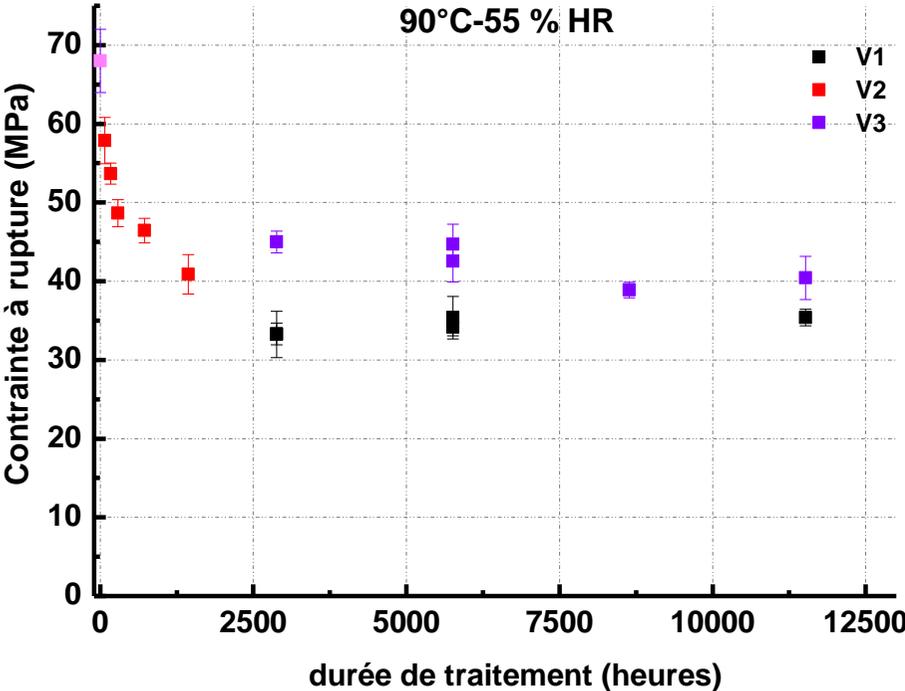
#### II.3.3.1 Résultats des évolutions relatives au programme de vieillissement

Les contraintes à rupture ont été déterminées en fonction du temps, pour les 4 conditions de traitement stockage. Les lots de projection V1, V2 et V3, sont utilisés de façon aléatoire à l'exception du traitement autoclave (134°C-100 % HR). Les mesures de force et de flèche à l'instant de rupture sont répertoriées dans les Tableaux II- 15, b, c et d en annexe 4. Les contraintes à rupture sont données à titre indicatif et leurs évolutions sont représentées sur les Figures II- 18 et Figures II- 19. Le code couleur adopté pour les évolutions du module d'élasticité en fonction du lot de projection utilisé à été conservé.

*Valeur à t<sub>0</sub>, soit 68 MPa*



Figures II- 18a et b : évolution des contraintes à rupture à 60°C.



Figures II- 19a et b : évolution des contraintes à rupture à 90°C (à gauche), résumé des évolutions (à droite)

Le comportement à rupture de la YSZ se traduit par une diminution des valeurs de contrainte dans le temps, de la contrainte initiale  $\sigma_0 = 68$  MPa à environ  $\sigma_s = 33 - 40$  MPa (40 % à 50 % de diminution relative) selon la condition de vieillissement (Figure II- 20b). La dégradation de cette propriété est d'autant plus rapide que la température et l'hygrométrie augmentent dans le milieu environnant.

Dans le cas des stockages en enceinte climatique (Figures II- 18 et II-19), et pour des durées de vieillissement les plus longues (supérieures à 4 mois), la contrainte à rupture se stabilise. Concernant la durée à partir de laquelle le palier est atteint, celle-ci dépend non seulement de la condition de vieillissement étudiée ainsi que du lot de projection.

En effet, les essais de reproductibilité effectués en enceinte à 90°C -55 % HR, après 2880 heures de traitement, témoignent des résultats comparables pour un même lot vieilli.

L'utilisation d'un lot unique (lot V3) pour la condition de vieillissement en autoclave à 134°C-100 % HR, permet de déterminer avec plus de précision la durée avec laquelle le palier de contrainte est atteint (Figure II- 20). La contrainte associée à ce palier est définie comme la contrainte seuil  $\sigma_s$ , et vaut environ 41 MPa dans ce cas précis.

Notons que pour les durées les plus importantes de stockage, un léger renforcement du matériau semble être observé, en corrélation avec l'augmentation progressive du module d'élasticité. Cependant il n'est pas statiquement représentatif. Cet aspect minoritaire sera négligé dans le dernier Chapitre relatif au modèle prévisionnel du comportement mécanique du matériau dans le temps.

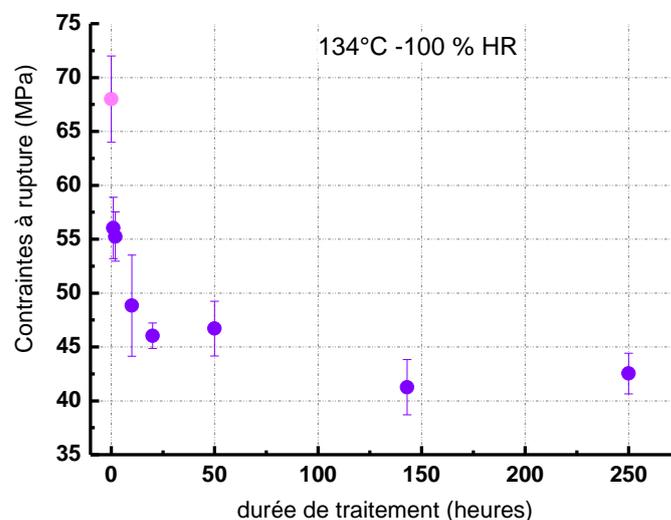


Figure II- 20 : évolution de la contrainte à rupture en autoclave

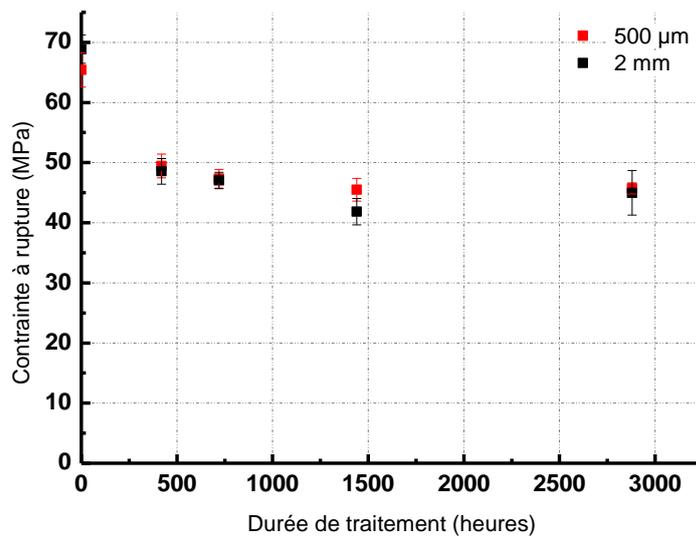
### II.3.3.2 Résultats des évolutions relatives au programme de fissuration

La condition de stockage en enceinte climatique à 90°C-55 % HR a été retenue pour l'étude du programme de fissuration en raison des cinétiques rapides de vieillissement.

Les durées de stockage pour cette étude sont fixées en adéquation avec les résultats du programme de vieillissement, indiquant que lors d'un traitement à 90°C-55 % HR, la contrainte n'évoluait pas après 4 mois voire 8 mois de traitement selon le lot de projection utilisé. La durée maximum pour ce programme a donc été fixée à 4 mois, avec une statistique de 8 essais mécaniques par durée de traitement.

Le vieillissement des éprouvettes de flexion d'épaisseur 500  $\mu$ m et 2 mm en enceinte à 90°C-55 % HR a été réalisé sur un lot unique, le lot de projection FE2.

Les évolutions du comportement à rupture de ces deux géométries d'éprouvettes sont données sur la Figures II- 21. Celles-ci sont comparables. Par conséquent, l'épaisseur du dépôt n'influence pas les valeurs des contraintes matériau dans le temps.



Figures II- 21 : évolution des contraintes à rupture à 90°C-55 % HR (programme de fissuration, lot FE2)

La contrainte seuil  $\sigma_s$  issue de ce lot de projection est évaluée à environ 45 MPa. Elle semble effectivement atteinte pour une durée d'environ 4 mois. Dans ce cas précis, la diminution relative moyenne de la contrainte à rupture est estimée à environ 32 %.

## Bilan partiel

Le *vieillessement* de la YSZ a été mis en évidence par une *diminution significative des propriétés élastiques et à rupture* dans le temps.

Sous action de l'eau et de la température, le phénomène de dégradation des dépôts 500 µm et 2 mm apparaît thermiquement activé.

Les investigations du module élastique, par différentes techniques et méthodes, ont montré que cette propriété mécanique était délicate à évaluer. Le choix du moyen de caractérisation impact fortement la quantité et le type de défaut sollicité à plus ou moins grande déformation.

La flexion monotone s'est avérée être plus sensible aux évolutions du module d'élasticité, car en effet par cette approche le dépôt est sollicité à plus grande déformation que les techniques non destructives de type DMA et « Grindo ».

Concernant le comportement à rupture, il a été remarqué que celui-ci était indépendant de la géométrie des échantillons testés. La condition de stockage conditionne le paramètre  $\sigma_s$ , étant défini comme la contrainte seuil.

Globalement, nous observons une diminution des propriétés mécaniques pour des temps courts. Celle-ci pourrait être suivie par une stabilisation, voir une légère augmentation pour des temps très longs.

II.3.4 Courbes V-K<sub>I</sub>

L'évolution de la loi de fissuration du matériau vieilli et de son facteur d'intensité de contrainte critique (f.i.c) K<sub>IC</sub> ont été évalué en double torsion (DT) suivant le programme de fissuration décrit précédemment. Le K<sub>IC</sub> sera relié aux propriétés à rupture issues des résultats de flexion monotone dans le but d'estimer des « tailles de défauts critiques ». Cette notion sera discutée plus en détail par la suite. Les plaques de DT testées sont issues du même lot de projection que les éprouvettes de flexion 500 μm et 2 mm (lot FE2). Les essais de complaisance ont été réalisés sur une gamme de longueurs de fissures communes, d'environ 12 mm à 22 mm afin de déterminer les paramètres B et D pour chacune des conditions de traitement en enceinte à 90°C-55 % HR.

Les évolutions du module du matériau sont estimées d'après le paramètre B, en admettant un coefficient de poisson constant avec le vieillissement de 0,06 (Chapitre I). Les valeurs de module associées aux paramètres B sont répertoriées dans le Tableau II- 11. Une diminution de 40 % est observée après 2 mois de traitement en enceinte (Figure II- 22).

Durées de traitement (heures)	Paramètre B (N/mm)	Module calculé E (GPa)
t <sub>0</sub>	0,000091	44
360	0,000098	41
720	0,000115	34
1440	0,000148	26
2880	0,000118	36

Tableau II- 11 : paramètre B et élastiques en DT avec le vieillissement de la YSZ

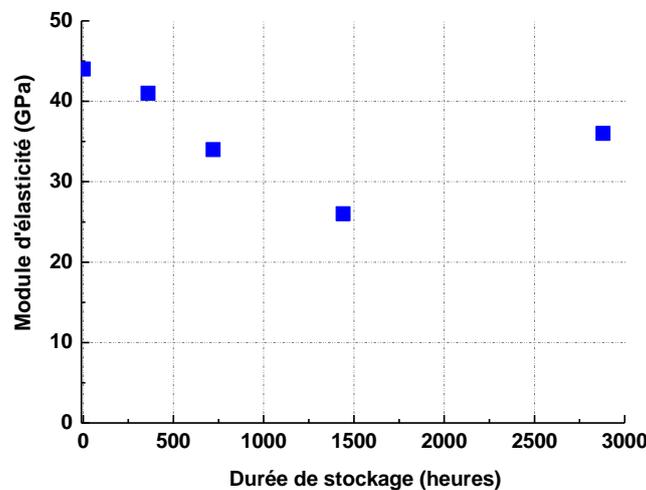


Figure II- 22 : évolution du module d'élasticité à partir d'essai de DT

Les lois de fissuration des plaques de YSZ vieilleses sont données par le tracé des courbes V-K<sub>I</sub> (Figure II- 24) obtenues à partir des essais de relaxation. Les paramètres A et n moyens au stade I, sont résumés dans le Tableau II- 12. Les ténacités moyennes  $\gamma$  sont également reportées.

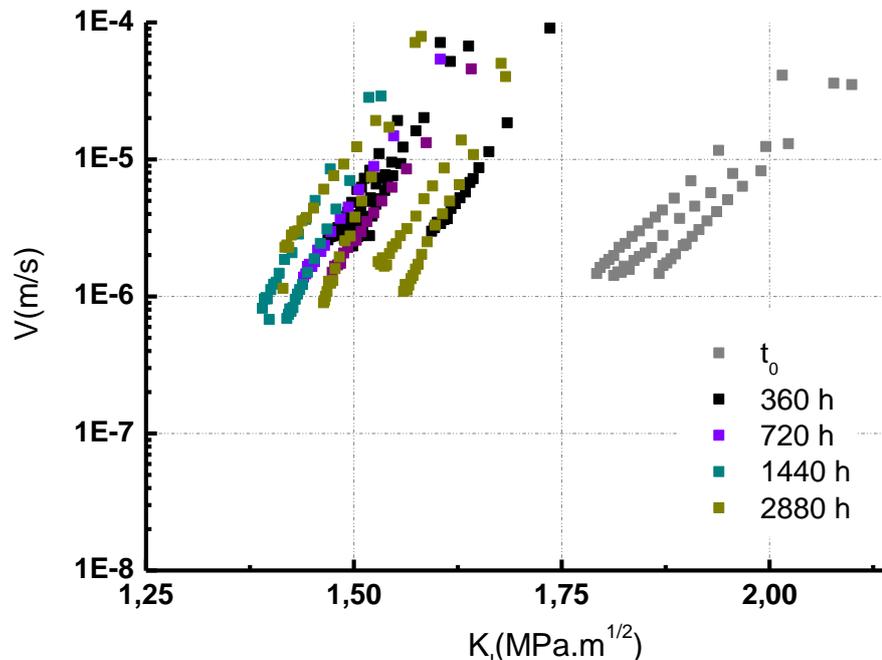


Figure II- 23 : loi de fissuration de la YSZ vieilles

Durées de traitement (heures)	Paramètres n/A	$K_{IC}$ (MPa.m <sup>1/2</sup> )
$t_0$	28/2,6*10 <sup>-13</sup>	2,08
360	41/1,1*10 <sup>-12</sup>	1,64
720	34/3,2*10 <sup>-12</sup>	1,62
1440	46/8,0*10 <sup>-13</sup>	1,52
2880	49/1,5*10 <sup>-12</sup>	1,62

Tableau II- 12 : paramètres de la loi de fissuration de la YSZ avec le vieillissement

Un décalage des courbes  $V-K_I$  vers les plus faibles valeurs de force est constaté avec le vieillissement du matériau. La diminution relative de la ténacité est d'environ 27 % après 2 mois de traitement en enceinte à 90°C-55 % HR.

Ce décalage des courbes associé à l'augmentation du paramètre  $n$  au stade I de la loi de fissuration, suggère un mode de propagation différent de l'état initial ou bien un effet dissipatif dû à de la multi-fissuration.

Le décalage des courbes  $V-K_I$  peut être la conséquence de deux principaux facteurs : l'effet de l'environnement humide et celui de la microstructure. Cependant, au vu de la faible quantité d'eau contenue dans le matériau, la diminution du f.i.c, nécessaire à faire propager une ou plusieurs fissures à une vitesse  $V$ , peut être liée aux modifications microstructurales mise en évidence au paragraphe II.2.2.

Dans l'approximation que l'on puisse relier le  $K_{IC}$  à la taille d'un seul défaut critique responsable de la rupture brutale du matériau, la relation de la mécanique linéaire de la rupture a été utilisé (Equation B-7). En raison des phénomènes de multi-fissuration mis en évidence durant les essais de relaxation au chapitre I, nous ne considérerons pas la notion de taille de défaut critique mais nous ferons référence à une taille de défaut critique équivalente ou apparente  $a_{eq}$ .

Le tracé des évolutions relatives des propriétés mécaniques en flexion et double torsion (Figure II- 24) montre une correspondance entre la ténacité et la contrainte à rupture dans les dépôts, quelle que soit l'épaisseur étudiée.

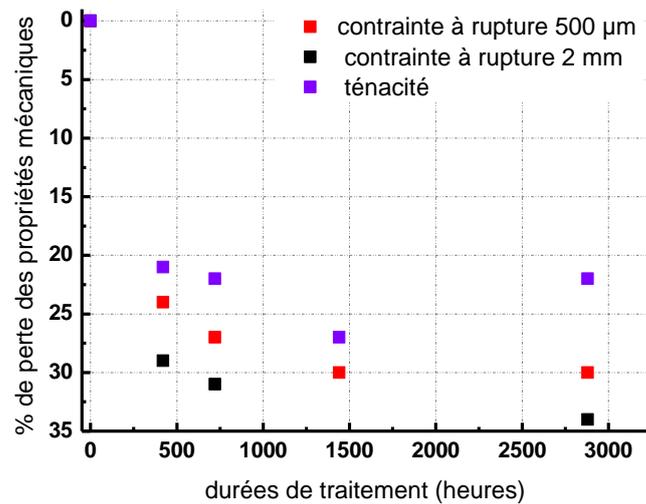


Figure II- 24 : évolution des propriétés mécaniques en flexion et double torsion

Au vu du comportement à rupture similaire des dépôts de 500 µm et 2 mm en flexion, les tailles de défauts équivalents ont été estimées avec le vieillissement, en considérant les ténacités évaluées par DT sur les plaques de 2 mm. Les tailles de défauts apparentes varient rapidement de 0,4 à 0,6 mm avec le vieillissement de la YSZ (Tableau II- 13) puis se stabilisent.

Durée de traitement	a <sub>éq</sub> (µm) dépôts	a <sub>éq</sub> (µm) dépôts
	500 µm	2 mm
t <sub>0</sub>	381±39	350±43
360	527±86	487±76
720	568±102	532±100
1440	576±103	531±84
2880	609±125	585±47

Tableau II- 13 : tailles des défauts apparents

Les images MEB acquises sur une plaque de DT vieillesse 2 mois sont reportées en annexe 5. La fissure principale ne se propage pas en ligne droite mais plutôt oscille aux dimensions de la spat (fissuration inter-spat). A plus petite échelle la propagation inter-granulaire semble visible. Ces micrographies témoignent de l'endommagement important du revêtement sur la surface.

### II.3.5 Seuil de fissuration KI<sub>0</sub>

Les éprouvettes ont été chargées à 90 % de leur contrainte à la rupture moyenne respectives. L'évolution des temps à rupture sont présentés en annexe 6. Les temps à rupture obtenus pour le matériau dans son état initial t<sub>0</sub> font apparaître des ruptures différées, ceci confirmant les hypothèses de propagation sous-critique des fissures. Par ailleurs, l'effet du vieillissement en enceinte à 90°C-55 % HR (4 mois), est clairement mis en évidence par des ruptures significativement prématurées. Malheureusement ces résultats n'ont pas permis d'obtenir le seuil de fissuration.

### II.3.6 Etude complémentaire : Traitement sous vide

Les dépôts de YSZ ont été recuit à 134°C sous vide primaire et pour différentes durées (15h, 25h, 40h, 2 semaines environ et 1 mois). L'objectif de ces essais est de vérifier si l'eau présente dans les dépôts participe à la dégradation du matériau. Pour cela, le suivi des propriétés élastiques et à rupture a été effectuée en flexion 3 points, sur une statistique moyenne de 5 échantillons par condition (lot de projection V3). Les évolutions du module de flexion et de la contrainte à rupture sont respectivement données par les Figure II- 25 et Figure II- 26.

Il est important de mentionner que les recuits sous vide se sont déroulés 1 an après l'élaboration des revêtements. Cette information justifie les valeurs des nouvelles propriétés initiales (vieillessement naturel à 20°C-55% HR  $t_0$ ) 1 an après projection (mesures en vert sur les figures) d'environ  $19,0 \pm 2,3$  GPa pour le module d'élasticité et de  $60,7 \pm 5,3$  MPa pour les mesures de contrainte à rupture. Rappelons que les propriétés initiales de référence à  $t_0$  sont en moyenne de 22 GPa et 68 MPa.

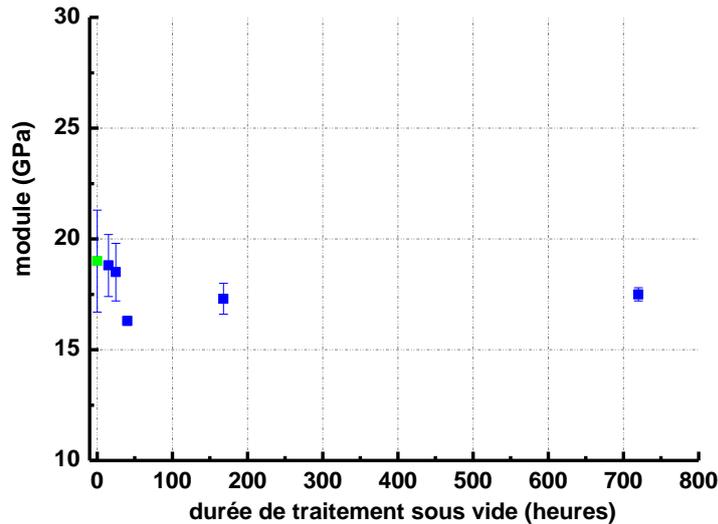


Figure II- 25 : recuit à 134°C sous vide : évolution du module de flexion

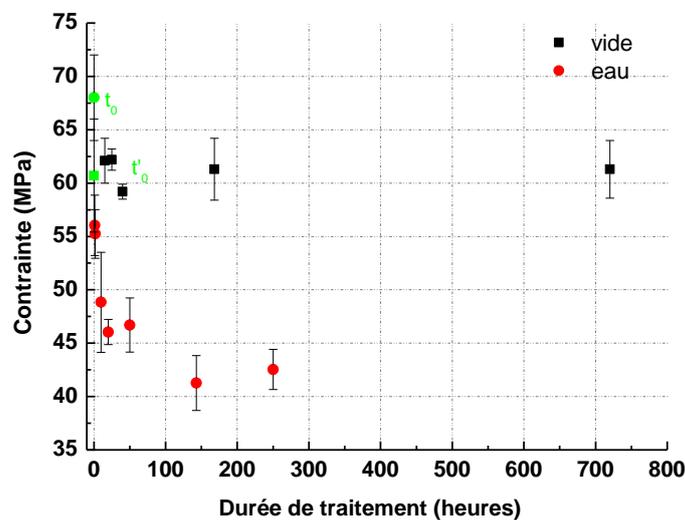


Figure II- 26 : recuit à 134°C sous vide et traitement sous eau : évolution de la contrainte à rupture

En référence à la nouvelle mesure initiale  $t_0$ , le traitement sous vide ne fait apparaître aucune évolution significative des propriétés mécaniques. Celles-ci sont stables dans le temps. L'apport d'eau est alors un paramètre **indispensable à la dégradation des propriétés mécaniques** du matériau.



## Chapitre III

# Modèle prévisionnel du vieillissement de la YSZ autoportée 500 $\mu\text{m}$

---

*A partir des évolutions des contraintes à la rupture présentées dans le chapitre II, un modèle mathématique phénoménologique a pu être proposé. Ce chapitre décrit les hypothèses ainsi que les résultats issus d'un affinement des paramètres identifiés comme prépondérants. Ce modèle permet de prévoir le comportement mécanique du matériau quelles que soient les conditions d'environnement, couple température / hygrométrie, pour des éprouvettes autoportées de 500  $\mu\text{m}$  en fonction du temps.*

---

## III.1 Comportement à la rupture

Le vieillissement d'éprouvettes autoportées de YSZ projetées plasma a été mis en évidence dans le chapitre II. Une diminution significative des propriétés élastiques et à rupture, caractérisées en flexion 3 points et à température ambiante, a en effet été observée au cours du temps. Cette dégradation des propriétés mécaniques s'accompagne également d'une augmentation significative du taux de fissure, observée par microscopie électronique à balayage.

La synthèse des valeurs des contraintes à rupture effectuée sur les dépôts fins de 500  $\mu\text{m}$  a permis de proposer un modèle phénoménologique pour prévoir le comportement mécanique (propriétés à rupture) sur le long terme. Une approche statistique des données sera proposée afin d'optimiser les paramètres identifiés dans ce modèle.

### III.1.1 Démarche employée et outils statistiques

L'évaluation des paramètres du modèle décrit dans la suite, a été effectuée à partir des valeurs de contrainte à rupture mesurées et en prenant en compte les écarts types qui y sont associés. L'affinement des différents paramètres a été réalisé à partir des prélèvements des conditions de vieillissement accélérées à 60 °C-55 % HR, 60 °C-80 % HR, 90 °C-55 %HR et 134 °C-100 % HR. Les points obtenus à température ambiante, dans les conditions naturelles à 20°C-55 % HR et 20°C-87 % HR ont servi à la validation du modèle. Ils permettent de rendre compte de son caractère prévisionnel sur le long cours.

L'affinement est basé sur la minimisation simultanée des variables  $\chi^2$  et  $R_w$  (reliability weight factor) [114], définie par l'Equation III- 1 et 2, avec respectivement  $\sigma^i_{\text{mesuré}}$  et  $\sigma^i_{\text{calculée}}$ , les valeurs des contraintes à rupture expérimentales obtenues sur une moyenne de 10 mesures en flexion 3 points et les contraintes à rupture calculées. Le paramètre  $\Delta\sigma^i_{\text{mesuré}}$  correspond quant à lui à un écart type élargi à 2 sigma, afin d'obtenir un indice de confiance suffisant dans une loi de répartition normale des mesures mécaniques. L'erreur commise sur l'évaluation des contraintes à la rupture en flexion a été supposée constante dans le temps.

$$\chi^2 = \sum_i \left( \frac{\sigma^i_{\text{mesuré}} - \sigma^i_{\text{calculée}}}{\Delta\sigma^i_{\text{mesuré}}} \right)^2$$

Equation III- 1: expression du  $\chi^2$

$$R_w = \sqrt{\frac{\chi^2}{\sum_i \frac{\sigma^i_{\text{mesuré}}}{\Delta\sigma^i_{\text{mesuré}}}}}$$

Equation III- 2: expression du  $R_w$

Deux types de procédure ont été adoptés pour évaluer les principaux paramètres du modèle.

- Les paramètres sont obtenus par **régression linéaire** permettant d'appréhender les valeurs moyennes du modèle. Cette méthode ne tient malheureusement pas compte des écarts-type obtenus pour chacune des contraintes à rupture dans leur évaluation.

- Les paramètres sont déterminés à l'aide d'un programme spécifiquement implémenté. Celui-ci utilise une **méthode Monte-Carlo** prenant en compte un tirage aléatoire inscrit dans une boîte (« box ») dont les dimensions sont choisies de manière arbitraire. Des premières valeurs de  $\chi^2$  et  $R_w$  sont ainsi calculées pour un point origine  $M_0$ . Après tirage aléatoire (point  $M_1$  de l'espace), une nouvelle évaluation des paramètres statistiques est réalisée. Si les valeurs de  $\chi^2$  et  $R_w$  diminuent simultanément, le point  $M_1$  est choisi comme nouveau référentiel origine, sinon un nouveau tirage est effectué autour du point  $M_0$ . Plus de 250000 tirages aléatoires sont opérés pour avoir convergence. Cette deuxième méthode présente l'avantage de pouvoir étudier l'influence du lot de projection sur les valeurs de contraintes à rupture calculées, en particulier en attribuant une valeur de contrainte seuil dépendante du lot de projection utilisé. Ainsi, un modèle à 5 paramètres ou bien 7 paramètres dans le meilleur des cas, pourra être étudié pour l'optimisation des variables prépondérantes du modèle prévisionnel.

### III.1.2 Modèle prévisionnel

Plusieurs constatations peuvent être établies à partir des évolutions de la contrainte à la rupture mises en évidence par le programme de vieillissement (Figure III- 1).

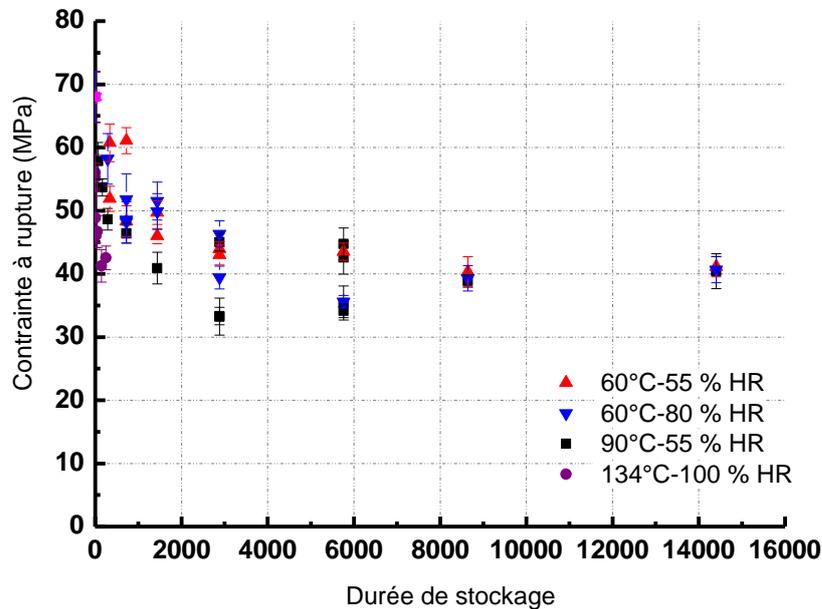


Figure III- 1: vieillissement accéléré de la YSZ

- Les contraintes à la rupture diminuent de manière exponentielle avec le temps quelle que soit la condition de traitement,
- La cinétique de décroissance exponentielle est plus rapide avec l'augmentation de la température de traitement laissant envisager un phénomène thermiquement activé,
- La comparaison des cinétiques obtenues pour la condition à 60°C montre que la décroissance est sensible à l'environnement hydrique du milieu environnant,
- Tous les lots utilisés possèdent une valeur initiale identique notée dans la suite  $\sigma_0$ ,
- Pour les temps de traitement les plus longs, la contrainte à la rupture tend vers une valeur limite notée dans la suite « contrainte seuil »  $\sigma_s$ .

En considérant l'ensemble des ces observations, il est ainsi possible d'écrire l'évolution de la contrainte à la rupture comme :

$$\sigma(t) = \sigma_s + (\sigma_0 - \sigma_s)e^{-(bt)^n}$$

**Equation III- 3 : modèle prévisionnel du vieillissement de la YSZ**

Avec b un paramètre lié au caractère thermiquement activé du phénomène de dégradation qui peut être interprété comme une pulsation propre, et n un paramètre pouvant être relié aux caractéristiques hydriques du milieu de vieillissement.

**III.1.3 Méthode d'évaluation par régression linéaire**

Les valeurs des contraintes à rupture expérimentales fournies au Chapitre II sont utilisées pour déterminer les paramètres moyens du modèle, notés dans ce cas précis,  $n_{reg}$  et  $b_{reg}$ . Ceux-ci serviront de point de départ à leur optimisation selon la deuxième approche proposée par Monte Carlo.

Pour cela, l'équation précédente peut être réécrite sous la forme :

$$\sigma(t) = \sigma_s + (\sigma_0 - \sigma_s)e^{-(bt)^n}$$

$$\ln\left(\frac{\sigma_0 - \sigma_s}{\sigma(t) - \sigma_s}\right) = (bt)^n$$

$$\ln(Y) = n \cdot \ln(b) + n \cdot \ln(t) \quad \text{avec } Y = \ln\left(\frac{\sigma_0 - \sigma_s}{\sigma(t) - \sigma_s}\right)$$

La contrainte initiale  $\sigma_0$  est fixée à 68 MPa comme étant la valeur moyenne expérimentale obtenue sur l'ensemble des lots de projection. La contrainte seuil  $\sigma_s$  est quant à elle imposée à 33 MPa, valeur vers laquelle les contraintes à rupture mesurées pour les temps les plus long semblent converger.

La Figure III- 2 présente le tracé des évolutions de  $\ln(Y)$  en fonction du logarithme du temps de traitement des échantillons de YSZ. Les valeurs de  $\ln(Y)$  semblent être distribuées linéairement pour chaque condition environnementale.

L'analyse par régression linéaire permet d'estimer les grandeurs  $n_{reg}$  et  $b_{reg}$ , résumées dans le Tableau III- 1 sous réserve d'avoir un nombre de point limité.

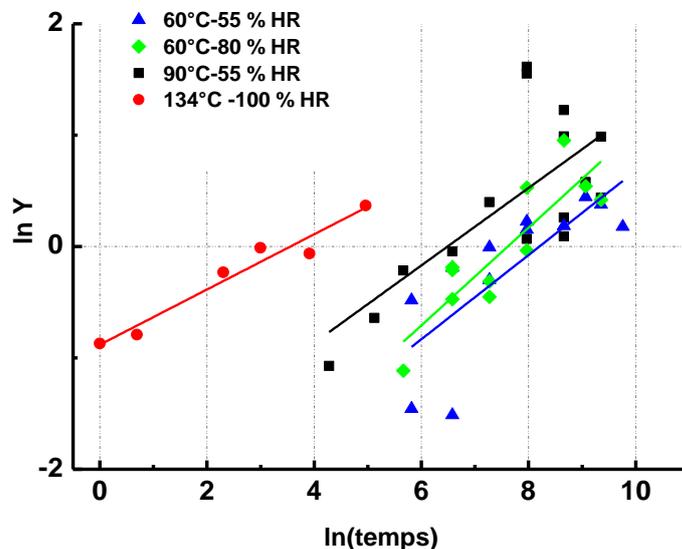


Figure III- 2 : régressions linéaires obtenues pour les 4 conditions de vieillissement

Conditions de vieillissement	Paramètres $n_{reg}$	Paramètres $b_{reg}$ (Hz)
60°C-55 % HR	0,34	0,986
60°C-80 % HR	0,38	1,49
90°C-55 % HR	0,35	5,472
134°C-100 % HR	0,25	1026

Tableau III- 1: paramètres moyens  $n_{reg}$  et  $b_{reg}$

L'analyse du Tableau III- 1 met en évidence une diminution de la variable  $n_{reg}$ , c'est-à-dire de la pente des courbes, pour les conditions de vieillissement comprises entre 60°C-55 % HR et 134°C-100 % HR.

Il est possible de représenter les évolutions des valeurs de  $n_{reg}$  estimées en fonction des pressions partielles en eau (Tableau III- 2) dans les enceintes et autoclave pour chacune des conditions de vieillissement accélérées (Figure III- 3).

Conditions de vieillissement	Paramètres $n_{reg}$	Pression de vapeur à saturation (mm Hg)	Pression de vapeur dans le milieu (mm Hg)
60°C-55 % HR	0,34	149,38	82,16
60°C-80 % HR	0,38	149,38	119,50
90°C-55 % HR	0,35	528,6	290,73
134°C-100 % HR	0,25	2280,76	2280,76

Tableau III- 2 : pressions partielles en eau pour les différentes conditions de vieillissement

La dispersion des valeurs sur la Figure III- 3 montre par ailleurs une forte incertitude associée à l'évaluation de ce paramètre  $n_{reg}$  pour les conditions autre que la condition en autoclave à 134°C -100 % HR. La méthode utilisée ne peut donc être qu'indicatif, mais ne pourra apporter de plus ample précision sur l'estimation du paramètre  $n_{reg}$  à 20°C.

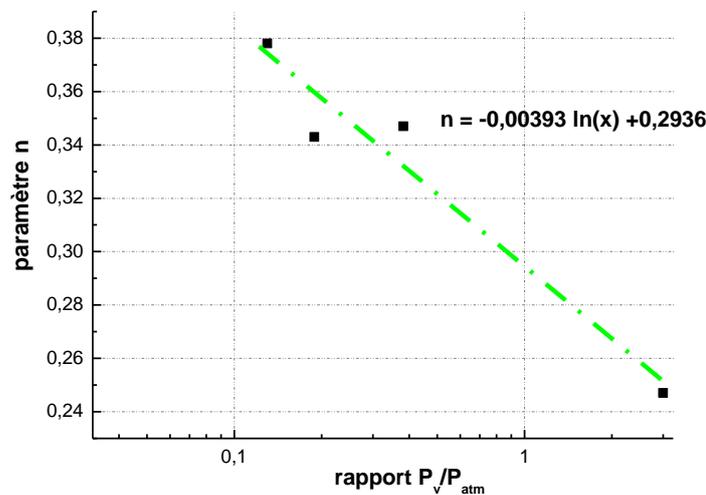


Figure III- 3: représentation de  $n_{reg}$  en fonction du rapport  $P_{vapeur} / P_{Atmosphérique}$

De cette représentation, il est possible d'approximer le paramètre  $n_{reg}$  comme :

$$n_{reg} = \alpha \cdot \ln\left(\frac{P_{vap}}{P_{atm}}\right) + \beta$$

Equation III- 3: relation entre  $n_{reg}$  et la pression de vapeur en eau

L'identification des paramètres d'après l'Equation III- 3 conduit à des valeurs de  $\alpha$  et  $\beta$  respectivement à - 0,00393 et 0,2936.

A ce stade, le paramètre  $b_{reg}$  peut être déduit ainsi que son évolution avec la température du milieu. Le tracé représenté par la Figure III- 4 suggère que le paramètre  $b_{reg}$  suit une loi de type Arrhenius. L'énergie d'activation moyenne évaluée par cette méthode est voisine de 66,5 kJ.mol<sup>-1</sup>.

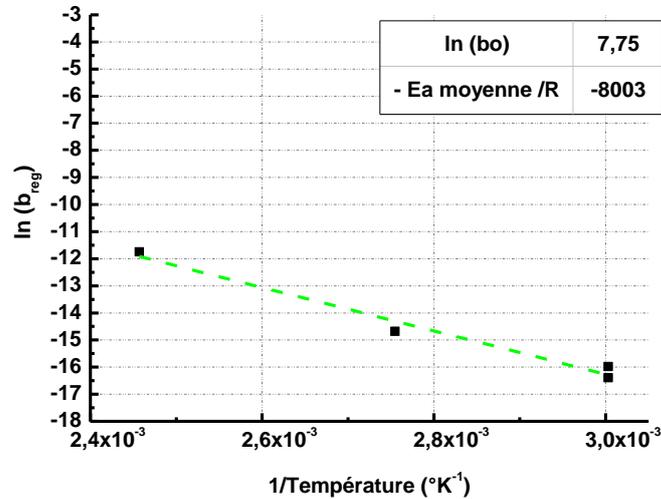


Figure III- 4: estimation de l'énergie d'activation moyenne

L'ensemble de ces premiers résultats permet d'optimiser la valeur moyenne de la contrainte seuil  $\sigma_s$  à 32,95 MPa pour laquelle le  $\chi^2$  est minimisé (Figure III- 5). Cette valeur est très proche de celle imposée initialement.

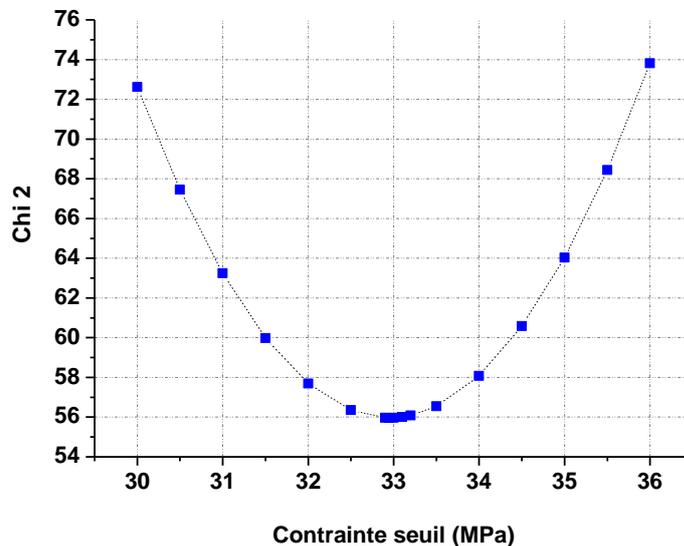


Figure III- 5: évolution du  $\chi^2$  en fonction de la contrainte seuil par la méthode de régression linéaire

Par conséquent, sur les 46 mesures en flexion réalisées, seulement 32 points témoignent d'un écart inférieur ou égal à  $2\sigma$  (dont 20 inférieurs à l'écart-type), et 8 valeurs présentent un désaccord supérieur à  $3\sigma$ . L'ensemble de ces résultats conduit à une valeur du  $\chi^2$  de 55,9 et du  $R_w$  de 0,320.

### III.1.4 Méthode d'évaluation par Monte-Carlo

L'identification des paramètres se fait cette fois-ci par calcul des valeurs numériques en utilisant des procédés aléatoires. C'est donc une méthode plus probabiliste qui est utilisée. Les estimateurs de Monté-Carlo sont basés sur un tirage aléatoire d'une valeur contenue entre deux bornes définies arbitrairement.

Dans un premier temps, l'ensemble des trois lots utilisés pour la construction du programme de vieillissement sera considéré comme uniforme, c'est-à-dire qu'une seule contrainte seuil sera associée au modèle. Dans un second temps, un seuil sera attribué à chaque lot.

#### III.1.4.1 Hypothèse d'uniformité des trois lots utilisés dans le programme de vieillissement

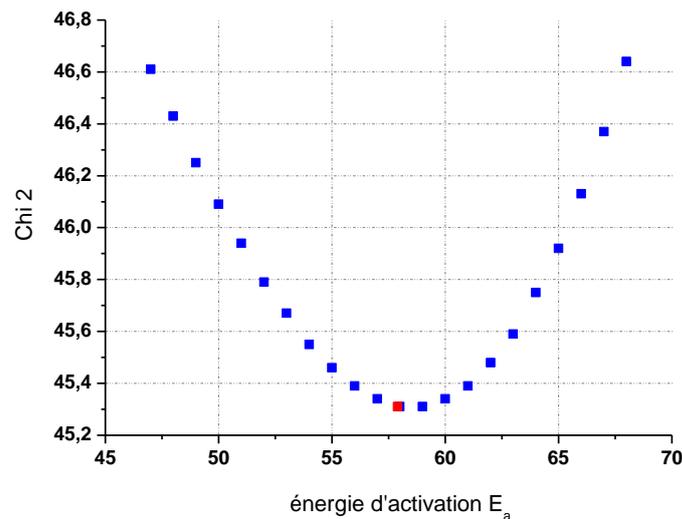
Pour cette partie, 5 paramètres ont été considérés comme indépendants c'est-à-dire sans lien direct entre eux. Il s'agit respectivement de :

- Energie d'activation  $E_a$
- Facteur pré-exponentiel  $b_0$
- Les paramètres  $\alpha$  et  $\beta$
- La contrainte seuil uniforme  $\sigma_s$

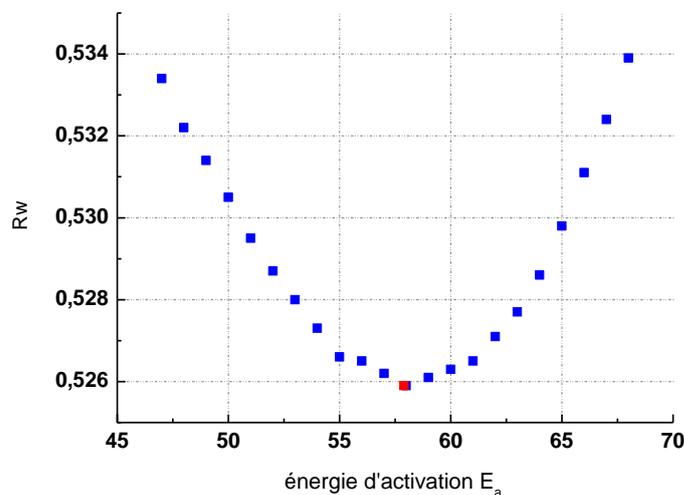
L'affinement a été conduit en fixant dans un premier temps  $E_a$  afin d'identifier les corrélations pouvant exister entre ce paramètre et les autres, dans un domaine compris entre 47 et 68  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Naturellement le facteur pré-exponentiel  $b_0$ , doit pour sa part avoir une forte influence sur l'énergie d'activation  $E_a$ .

Les Figures III- 6 présentent l'évolution du  $\chi^2$  et du  $R_w$  en fonction de l'énergie d'activation  $E_a$ . Les courbes ont un aspect parabolique avec un optimal centré sur  $E_a = 57,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , conduisant dans ce cas à des valeurs de  $\chi^2 = 45,3$  et du  $R_w = 0,530$ .

Cette valeur de l'énergie d'activation est proche de celle obtenue précédemment ( $66,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  avec le modèle de régression linéaire), mais avec un abaissement du  $\chi^2$  d'environ 10 points est constaté pour un nombre de paramètres identiques.



(a)



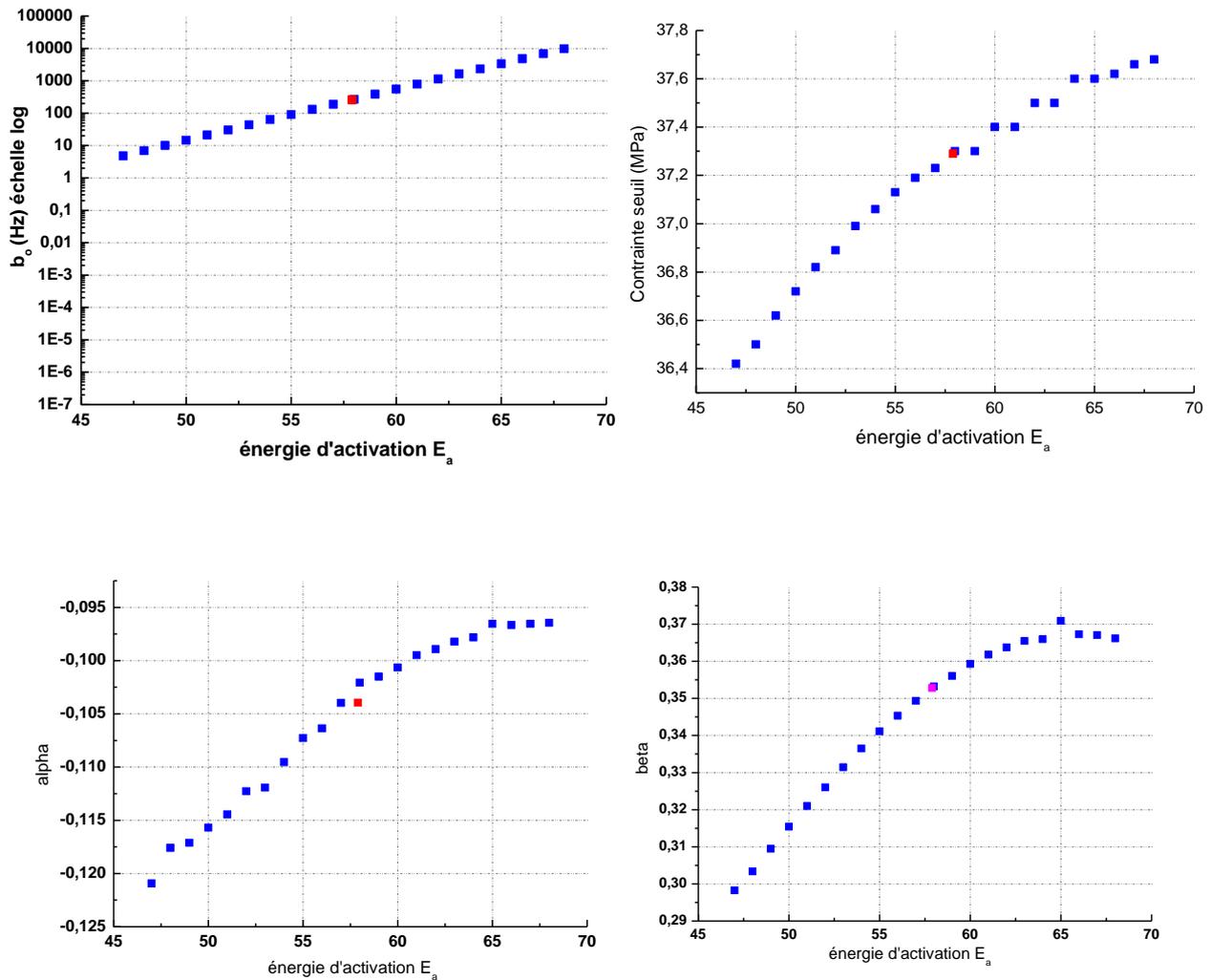
(b)

Figures III- 6a et 6b: évolution du  $\chi^2$  (a) et du  $R_w$  (b) en fonction de l'énergie d'activation  $E_a$  ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

La corrélation des paramètres avec l'énergie est décrite par l'ensemble des Figures III- 7.

Les évolutions des variables  $\sigma_s$ ,  $b_0$ ,  $\alpha$  et  $\beta$ , résultant de chaque affinement mené de manière indépendante, présentent un accroissement avec l'énergie d'activation. On notera en particulier une augmentation exponentielle de  $b_0$  en fonction de  $E_a$  (axe des ordonnées en échelle logarithmique). L'optimal est obtenu pour des valeurs de  $b_0 = 3,35$  GHz,  $\alpha = -0,104$ ,  $\beta = 0,353$  et  $\sigma_s = 37,29$  MPa.

Par cette première approche statistique à 5 paramètres, 33 points montrent un écart inférieur ou égal à  $2\sigma$  (dont 19 inférieurs à l'écart-type), parmi les 46 mesures moyennes réalisées lors des essais de flexion 3 points. Cependant, 6 valeurs apparaissent supérieures à  $3\sigma$ .



Figures III- 7: évolution des paramètres  $b_0$  (a),  $\sigma_s$  uniforme (b),  $\alpha$  (c) et  $\beta$  (d) en fonction de l'énergie d'activation  $E_a$  ( $\text{kJ.mol}^{-1}$ )

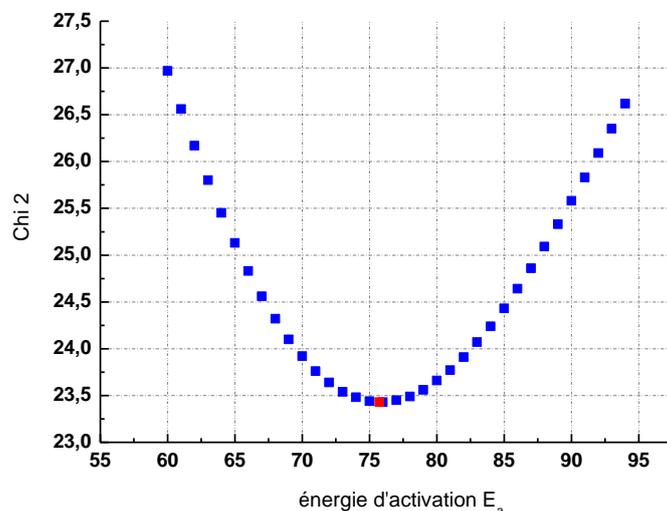
#### III.1.4.2 Prise en compte d'une spécificité entre les trois lots utilisés dans le programme de vieillissement

La même procédure a été appliquée pour un modèle prenant en considération la spécificité de chaque lot, soit en admettant un paramètre  $\sigma_s$  dépendant du lot de projection. L'affinement a été conduit en fixant  $E_a$  dans un domaine compris cette fois-ci entre 60 et 95  $\text{kJ.mol}^{-1}$ . Cette deuxième approche statistique prend en considération 7 paramètres à affiner ( $b_0$ ,  $\sigma_{s1}$ ,  $\sigma_{s2}$ ,  $\sigma_{s3}$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $E_a$ ).

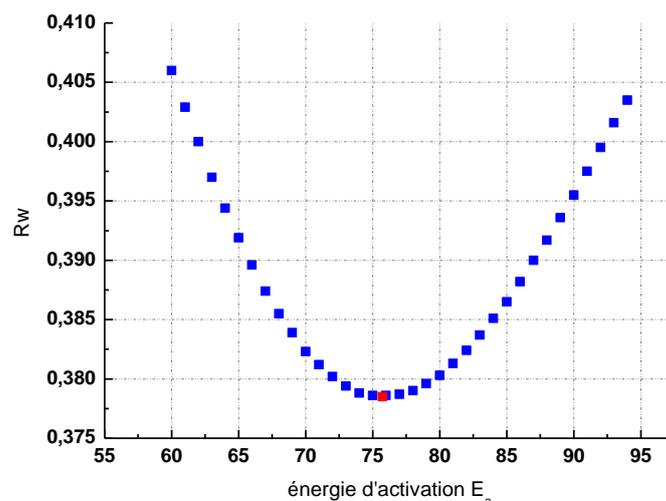
Les indices mentionnés sur chacune des contraintes seuils sont fonction du lot de projection 1, 2 ou 3 utilisé lors du programme de vieillissement.

L'évolution du  $\chi^2$  et du  $R_w$  en fonction de l'énergie d'activation  $E_a$  du système est représentée par les Figures III- 8. Les courbes obtenues, pour l'optimisation simultanée de ces deux derniers, témoignent tout comme l'étude statistique précédente d'un aspect parabolique avec un optimal centré sur  $E_a = 75,73$  kJ.mol<sup>-1</sup>. L'affinement conduit à des valeurs de  $\chi^2 = 23,4$  et du  $R_w = 0,38$ .

Cette valeur de l'énergie d'activation est significativement plus importante que celle obtenue avec le modèle à 5 paramètres (Figures III- 6a). Par ailleurs, un abaissement du  $\chi^2$  d'environ 21 points est observé par ajout des deux paramètres supplémentaires.



(a)



(b)

Figures III- 8a et 7b: Evolution du  $\chi^2$  (a) et du  $R_w$  (b) en fonction de l'énergie d'activation  $E_a$  (kJ.mol<sup>-1</sup>)

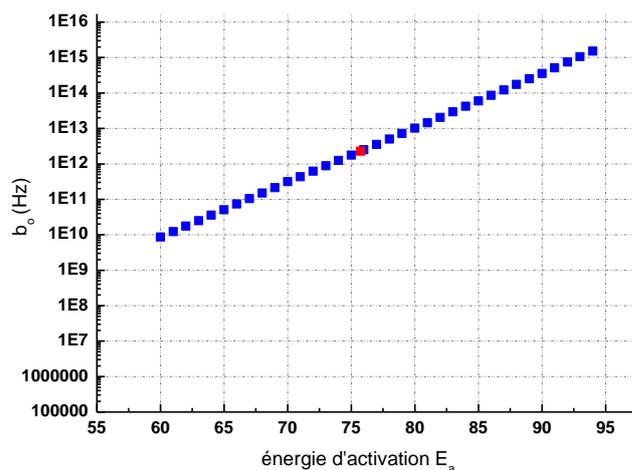
Selon la même démarche que celle adoptée pour la première approche statistique à 5 paramètres, les Figures III- 9 sont présentées afin de rendre compte des évolutions des 6 paramètres indépendants ( $b_0$ ,  $\sigma_{s1}$ ,  $\sigma_{s2}$ ,  $\sigma_{s3}$ ,  $\alpha$  et  $\beta$ ) avec l'énergie.

Pour les différents affinements menés, toutes les variables ne témoignent pas d'un accroissement systématique avec l'énergie d'activation  $E_a$ , comme observé dans le cas précédent, surtout en ce qui concernent les grandeurs  $\alpha$  et  $\beta$ . Toutefois, une augmentation exponentielle de  $b_0$  en fonction de  $E_a$  est vérifiée.

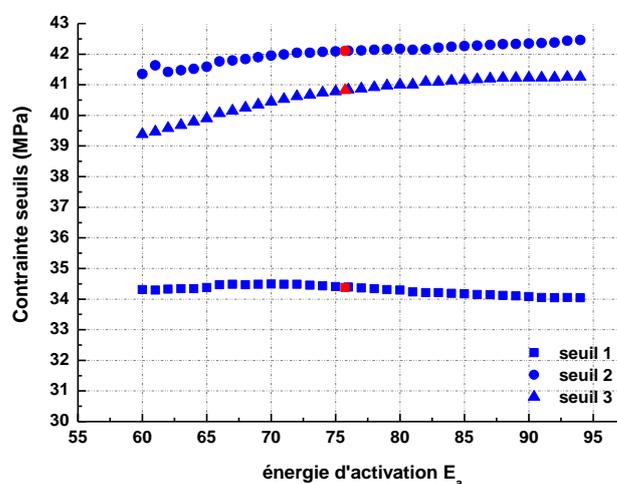
Les paramètres optimaux obtenus pour la minimisation du  $\chi^2$  et du  $R_w$  sont:  $b_0 = 2,27$  THz,  $\alpha = 0,0089$ ,  $\beta = 0,4135$ ,  $\sigma_{s1} = 34,38$  MPa,  $\sigma_{s2} = 42,10$  MPa et  $\sigma_{s3} = 40,82$  MPa. Ce résultat met en évidence la différence de comportement mécanique entre les trois lots de projection au regard des contraintes seuils déterminées.

L'approche statistique réalisée sur les 46 mesures moyennes, aboutit aux conclusions suivantes; à savoir que 38 points montrent un écart inférieur ou égal à  $2\sigma$  (dont 25 inférieurs à l'écart-type) et seulement 2

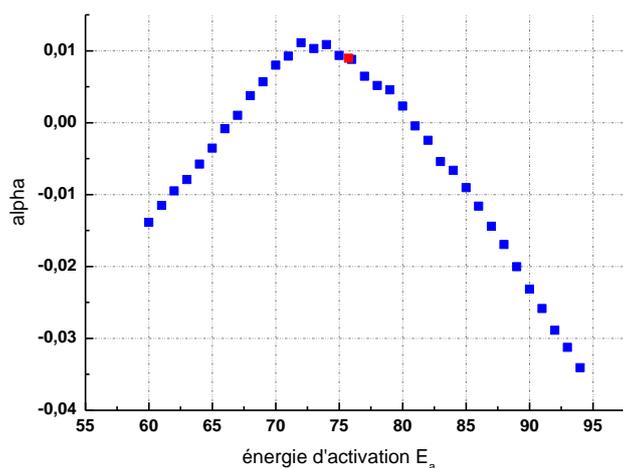
valeurs sont en désaccord avec ce modèle à 7 paramètres (valeurs moyennes strictement supérieures à  $3\sigma$ ).



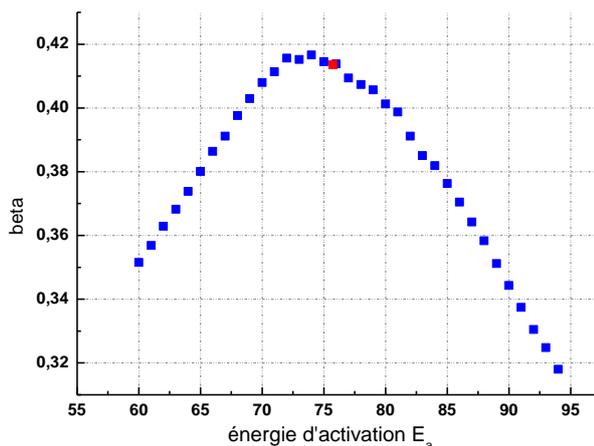
(a)



(b)



(c)



(d)

Figures III- 9: évolution des paramètres  $b_0$  (a),  $\sigma_s$  uniforme (b),  $\alpha$  (c) et  $\beta$  (d) en fonction de l'énergie d'activation  $E_a$  ( $\text{kJ.mol}^{-1}$ )

## III.2 Discussion

### III.2.1 Comparaison entre les modèles

La Figure III- 10 présente les valeurs de  $\chi^2$  en fonction de  $E_a$  basées sur la méthode Monte-Carlo, pour les deux modèles à 5 et 7 paramètres. Les meilleurs résultats sont obtenus en utilisant une approche type Monte-Carlo en introduisant une spécificité de la contrainte seuil entre les lots.

L'écart entre les contraintes seuils ( $\sigma_{s1} = 34,38$  MPa,  $\sigma_{s2} = 42,10$  MPa et  $\sigma_{s3} = 40,82$  MPa) n'est pas très important (inférieur à 20 % par rapport à la contrainte seuil maximale) mais il est suffisant pour abaisser significativement la valeur du  $\chi^2$ , soit une diminution d'environ 50%.

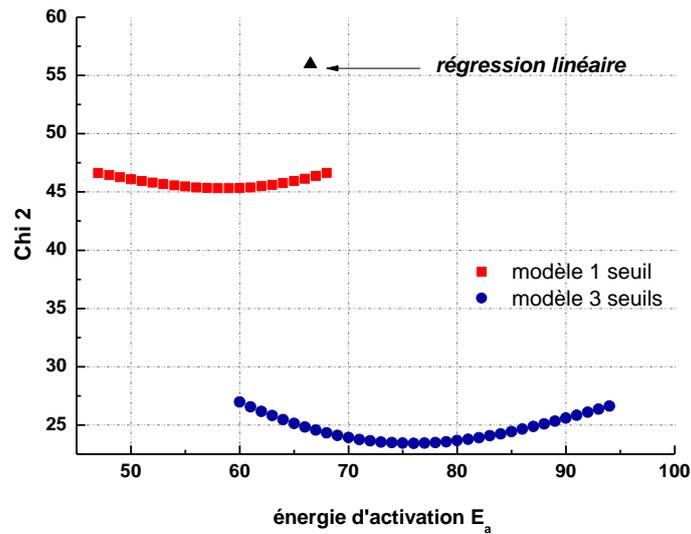


Figure III- 10: évolution de  $\chi^2$  en fonction de l'énergie d'activation  $E_a$  (kJ.mol<sup>-1</sup>)

La Figure III- 11 traduit la pertinence des résultats par le tracé de la répartition du rapport des (contrainte mesurée - contrainte calculée) / écart type, pour les 3 études menées. Même si le modèle obtenu par régression linéaire permet d'estimer correctement les contraintes à la rupture à  $1\sigma$ , il n'est malheureusement pas adéquat pour décrire un certain nombre de données expérimentales.

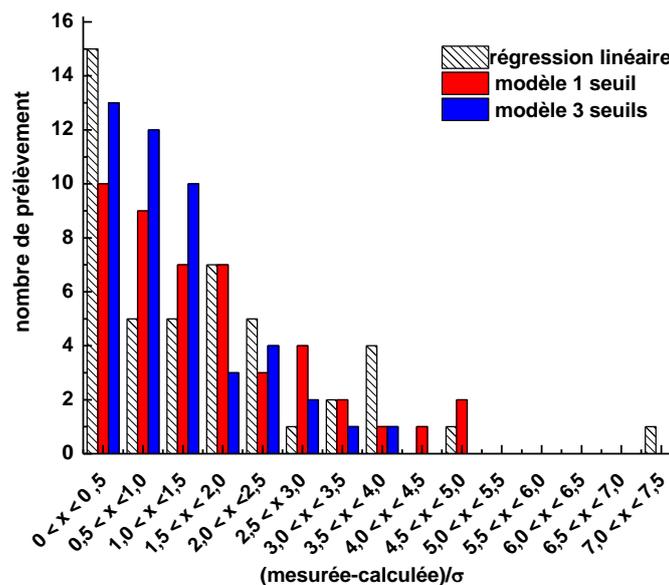


Figure III- 11: pertinence des résultats en fonction du modèle utilisé

Le détail de ces observations est confirmé en regardant l'écart entre les contraintes mesurées et calculées pour chaque prélèvement indépendant réalisé dans le cadre du programme de vieillissement (Figure III-12).

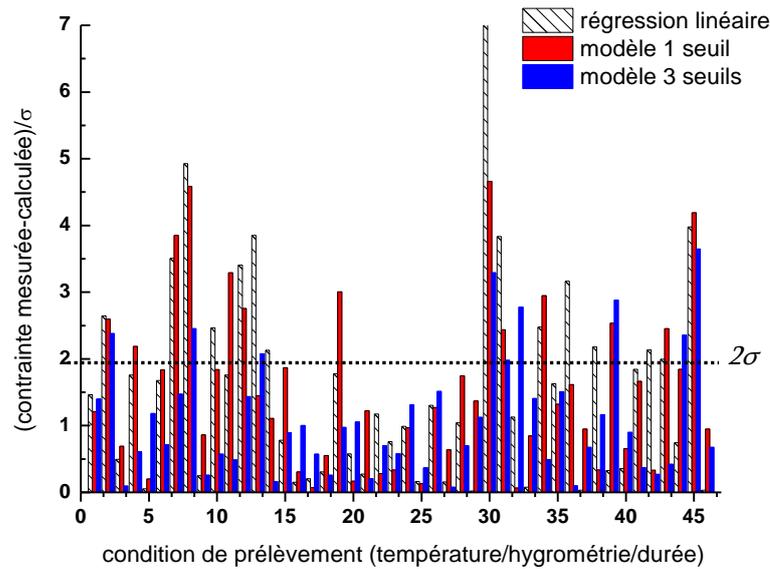


Figure III- 12: comparaison des trois modèles pour chaque lot d'éprouvette

III.2.1.1 Résultats obtenus en prenant en compte une spécificité entre les trois lots utilisés dans le programme de vieillissement

L'intégralité des contraintes à rupture ont été recalculées avec les 7 paramètres optimisés, puis confrontées aux contraintes à rupture expérimentales, en considérant un écart-type élargi à  $2\sigma$ . Pour les 4 conditions de vieillissement accélérées en enceinte et autoclave, les contraintes mesurées (logos pleins) et calculées (ronds vides) sont superposées sur les Figures III- 13.

Les logos pleins sont spécifiés en fonction du lot de projection, selon le code couleur adoptées au Chapitre II.

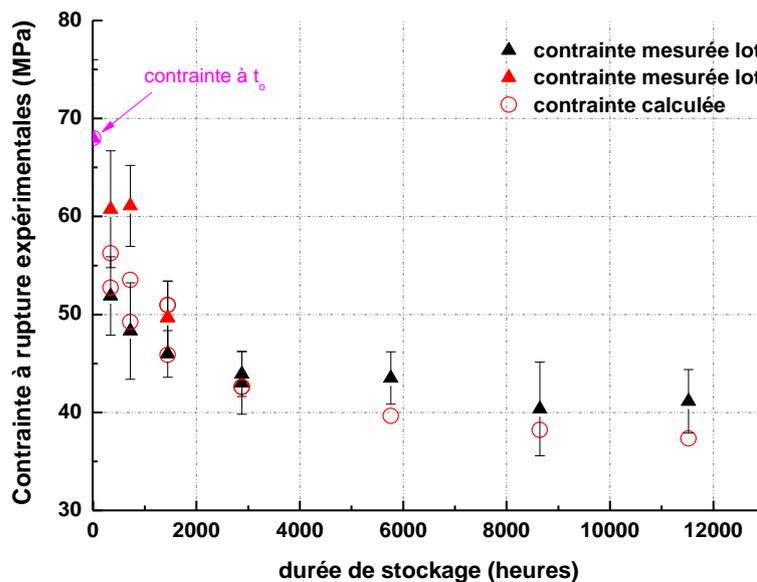


Figure a : enceinte 60°C – 55 % HR

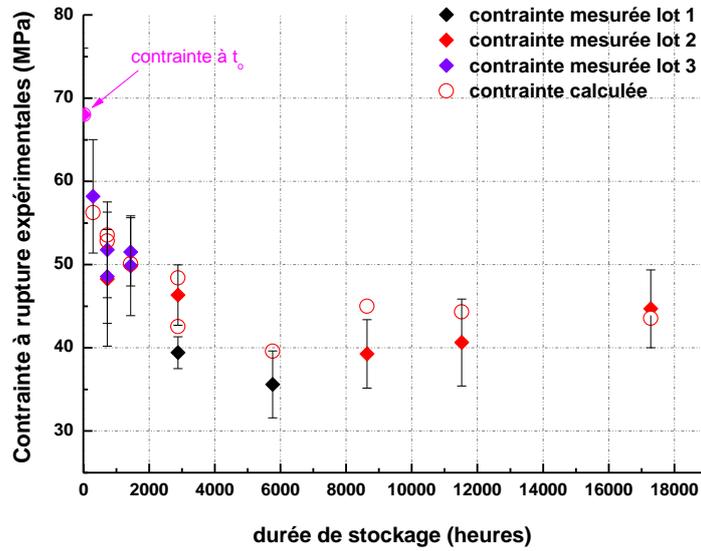


Figure b : enceinte 60°C – 80 % HR

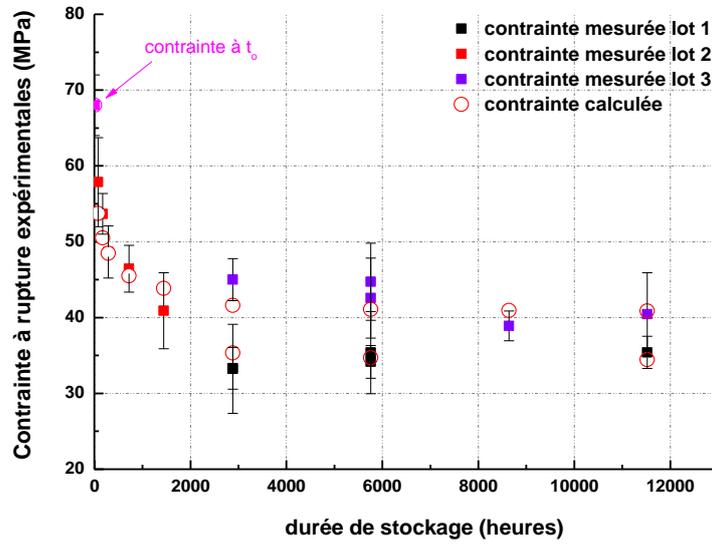


Figure c : enceinte 90°C – 55 % HR

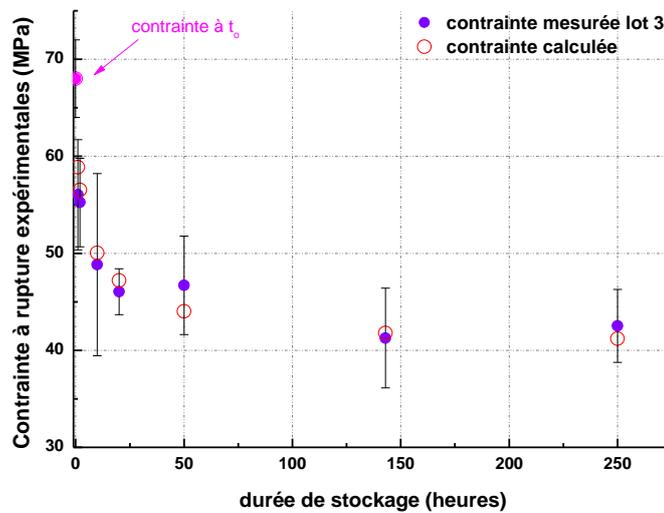


Figure d : enceinte 134°C – 100 % HR

Figures III- 13a, b, c et d: évolution des contraintes à ruptures à partir d'un modèle optimisé à 7 paramètres pour les conditions de vieillissement accélérées en enceinte (a, b, c) et autoclave (d)

III.2.1.2 Validation du modèle pour un vieillissement basse température

Rappelons que les conditions de stockage à basse température sont les enceintes régulées à 20°C-55% HR et 20°C-87% HR. La contrainte initiale pour l'étude de ces évolutions est de 68 MPa.

Dans le but de valider le modèle proposé, une comparaison entre les données expérimentales mesurées en flexion 3 points à température ambiante et les contraintes calculées a été effectuée, en considérant d'une part la méthode de régression linéaire et d'autre part, le modèle à 7 paramètres basé sur la méthode Monte Carlo.

Les Tableau III- 3 et Tableau III- 4 rendent compte respectivement des résultats des essais de flexion ainsi que des valeurs obtenues après analyse statistique des données sur l'évolution du  $\chi^2$  et du  $R_w$ . Pour chacune des conditions, le peu de données expérimentales explique les faibles valeurs de  $\chi^2$  calculées.

20°C-55 % HR			20°C-87 % HR		
Durées de stockage	Contraintes expérimentales (MPa)	$\sigma$	Durées de stockage	Contraintes expérimentales (MPa)	$\sigma$
$t_0$	68		$t_0$	68	
4 mois (Lot V2)	60,7	2,7	1 mois (Lot V2)	60,9	2,3
8 mois (Lot V2)	61,7	1,3	4 mois (Lot V2)	62,0	1,6
1 an (Lot V3)	63,7	2,7	8 mois (Lot V2)	59,9	3,8
18 mois (Lot V2)	64,9	3,0	16 mois (Lot V3)	60,2	2,5

Tableau III- 3 : contraintes à ruptures en flexion 3 points obtenues à basse température

Conditions de stockage	Modèle par régression linéaire		Modèle Monte-Carlo avec trois seuils	
	$\chi^2$	$R_w$	$\chi^2$	$R_w$
20°C-55 % HR	3,28	0,54	4,16	0,61
20°C-87 % HR	4,28	0,57	1,15	0,30

Tableau III- 4 : évolution du  $\chi^2$  et du  $R_w$  pour les conditions de vieillissement naturelles en fonction de la méthode d'analyse statistique

Le modèle proposé à 7 paramètres décrit de façon cohérente le comportement mécanique à rupture des éprouvettes de 500  $\mu\text{m}$  d'épaisseur vieilles dans des conditions de stockage naturelles à 20°C et sous humidité.

Les Figures III- 14 représentées ci-contre mettent en évidence le phénomène de vieillissement naturel rencontré à  $2\sigma$  près. Les contraintes calculées d'après les estimations faites par régression linéaire y sont mentionnées (logos rond noir vides). Les valeurs obtenues sont majoritairement supérieures aux mesures de flexion et semblent inappropriées pour prédire le comportement basse température. En effet, cela se traduit par une valeur du  $R_w$  plus élevée de 50%, en particulier pour la condition à 20°C-87% HR.

A ce stade, l'analyse des données expérimentales à l'aide du modèle Monte-Carlo offre une meilleure description des estimations des contraintes à rupture dans le temps, surtout en ce qui concerne les premières durées de vieillissement.

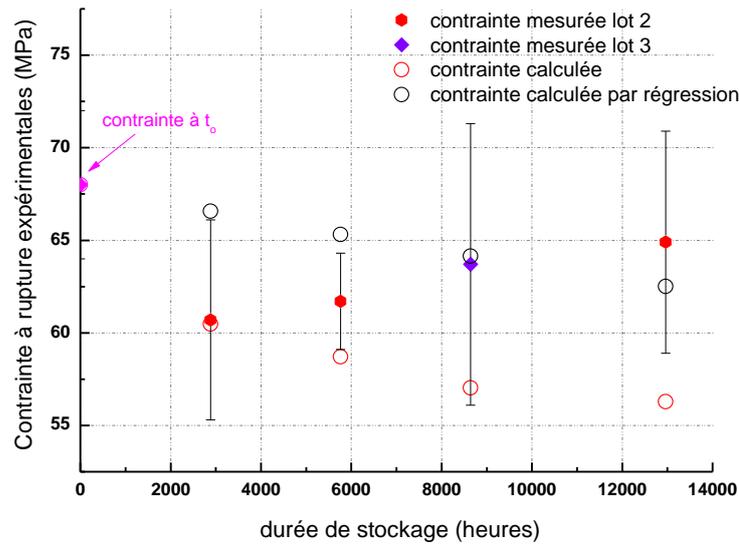


Figure a : enceinte 20°C – 55 % HR

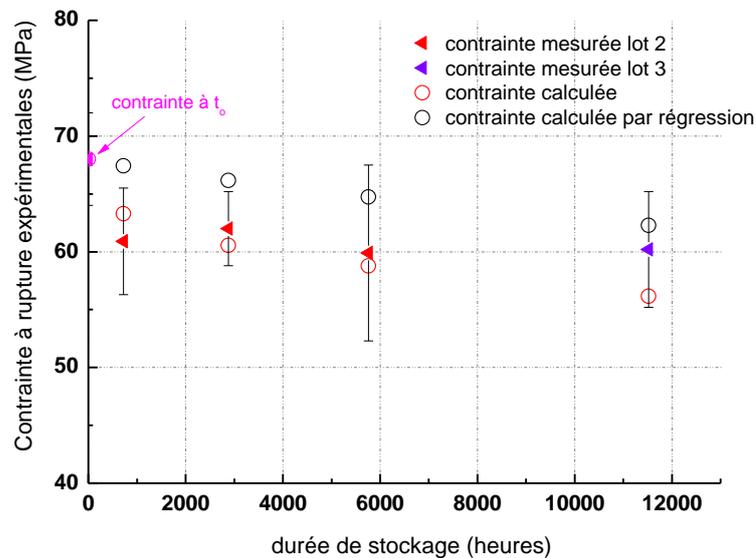


Figure b : enceinte 20°C – 87 % HR

Figures III- 14a et 14b: évolution des contraintes à ruptures pour les conditions à 20°C

## Bilan partiel

L'analyse statistique des contraintes à ruptures obtenues en flexion 3 points à température ambiante a été étudiée dans ce Chapitre III. Le modèle phénoménologique suggéré a permis de prédire le comportement mécanique du matériau dans des conditions de stockage basse température, soit à 20°C. Le modèle prévisionnel du vieillissement de la YSZ prend en compte 5 voire 7 paramètres, selon l'approche statistique adoptée. La différence se fait par l'utilisation des contraintes seuils, considérées comme indépendante (5 paramètres) du lot de projection dans un premier temps puis dans l'autre cas dépendante (7 paramètres).

Les résultats des tirages aléatoires (méthode Monte-Carlo) se sont avérés plus appropriés pour rendre compte des mesures expérimentales obtenues en flexion, contrairement à la méthode de régression linéaire effectuée dans la première partie de ce Chapitre.

Les indicateurs retenus pour la fiabilité et l'optimisation des paramètres du modèle sont le  $\chi^2$  et le  $R_w$ , qui ont pour but d'être minimisés simultanément. Dans le meilleur des cas, les valeurs sont respectivement évaluées à 23,43 et 38 %.

L'intégralité des résultats de ce chapitre sont reportés dans le Tableau III- 5. Il résume l'ensemble des paramètres affinés pour chacune des conditions de vieillissement accélérées ou bien naturelles.

L'optimisation des paramètres met en évidence une augmentation exponentielle du paramètre  $n$  avec la quantité d'eau dans le milieu environnant, contrairement aux résultats fournis par la méthode de régression.

<b>Méthode de régression linéaire</b>			
<b>Conditions de vieillissement</b>	<b>Paramètres <math>n_{reg}</math></b>	<b>Paramètres <math>b_{reg}</math> (Hz)</b>	$\chi^2 = 55,96$ $R_w = 32\%$ $\alpha_{reg} = -0,0389$ $\beta_{reg} = 0,289$ $Ea_{reg} = 66,5$ $\ln b_0 = 24,13$ $\sigma_s = 32,95$
60°C-55 % HR	0,378	$7,620.10^{-8}$	
60°C-80 % HR	0,343	$1,152.10^{-7}$	
90°C-55 % HR	0,347	$4,228.10^{-7}$	
134°C-100 % HR	0,247	$7,933.10^{-6}$	
<b>Méthode Monte Carlo à 5 paramètres</b>			
<b>Conditions de vieillissement</b>	<b>Paramètres <math>n_{reg}</math></b>	<b>Paramètres <math>b_{reg}</math> (Hz)</b>	$\chi^2 = 45,31$ $R_w = 53\%$ $\alpha_{opt} = -0,104$ $\beta_{opt} = 0,353$ $Ea_{opt} = 57,9$ $\ln b_0 = 21,93$ $\sigma_s = 37,29$
60°C-55 % HR	0,565	$2,140.10^{-7}$	
60°C-80 % HR	0,526		
90°C-55 % HR	0,453	$1,205.10^{-6}$	
134°C-100 % HR	0,239	$9,589.10^{-6}$	
<b>Méthode Monte Carlo à 7 paramètres</b>			
<b>Conditions de vieillissement</b>	<b>Paramètres <math>n_{reg}</math></b>	<b>Paramètres <math>b_{reg}</math> (Hz)</b>	$\chi^2 = 23,43$ $R_w = 38\%$ $\alpha_{opt} = 0,00890$ $\beta_{opt} = 0,414$ $Ea_{opt} = 75,73$ $\ln b_0 = 28,45$ $\sigma_{s1} = 34,38$ $\sigma_{s2} = 42,10$ $\sigma_{s3} = 40,82$
60°C-55 % HR	0,395	$6,445.10^{-11}$	
60°C-80 % HR	0,398		
90°C-55 % HR	0,405	$6,179.10^{-10}$	
134°C-100 % HR	0,423	$9,313.10^{-9}$	
<b>Paramètres à 20°C (7 paramètres)</b>			
<b>Conditions de vieillissement</b>	<b>Paramètres <math>n_{reg}</math></b>	<b>Paramètres <math>b_{reg}</math> (Hz)</b>	$5,547.10^{-9}$
20°C-55 % HR	0,374		
20°C-87 % HR	0,379		

Tableau III- 5 : résumé des paramètres optimisés en fonction de l'approche statistique utilisée

# Bilan et perspectives

## Bilan de l'étude

Ce travail visait à mettre en évidence et caractériser le vieillissement thermo-hydrique de la zircone yttrée projetée plasma (YSZ) afin de pouvoir prédire le comportement du matériau dans des conditions de stockage basses températures (inférieures à 150 °C). *Le vieillissement se traduit par une dégradation des propriétés mécaniques du matériau dans le temps lorsque celui-ci est soumis à un environnement humide (couple température/hygrométrie).*

En s'appuyant sur les mécanismes de dégradation bien connus dans le cas de la 3Y-TZP, et plus particulièrement de l'énergie d'activation associée, un programme de vieillissement pour la YSZ a été établi. L'objectif de ce travail était donc l'identification d'indicateurs de vieillissement, permettant le suivi de la structure, de la microstructure mais aussi du comportement mécanique d'échantillons d'épaisseur 500  $\mu\text{m}$  autoportés au cours du temps. La corrélation de l'étude de ces paramètres nous a permis d'obtenir des informations aidant à la compréhension des mécanismes de dégradation. Ce mémoire traite, d'une part *la sensibilité de la YSZ au vieillissement* et d'autre part *les mécanismes de dégradation* participant à son vieillissement.

Dans un premier temps, nous avons effectué une description fine du matériau dans son état initial, juste après élaboration, afin d'obtenir un état de référence  $t_0$ . Différentes géométries adaptées aux essais mécaniques retenus (essais monotones instrumentés, essais de traction, double torsion) ont été présentées dans le premier Chapitre. La comparaison des résultats obtenus par les différents moyens de caractérisation n'est pas triviale. Dans le cadre du vieillissement du matériau, l'utilisation de la même méthode est nécessaire pour être comparatif.

En raison du caractère non linéaire et endommageable de la YSZ, le module d'élasticité s'est avéré être un paramètre délicat à quantifier rendant la comparaison difficile entre les épaisseurs utilisées. Par ailleurs, le comportement en traction-compression dissymétrique (négligeable pour une déformation mesurée inférieure à 0,05 %) du matériau a pu être observé, induisant une erreur systématique sur le calcul des contraintes à rupture par l'utilisation des relations de la mécanique linéaire élastique. La confrontation des essais de flexion et de traction monotones montre un écart non négligeable sur l'évaluation de ce paramètre d'environ 40 %. Cette erreur est constante avec le vieillissement du matériau.

La majorité des essais a été réalisée en flexion 3 points à température ambiante, sur 3 lots de projection, tous considérés comme identiques. L'analyse statistique de Weibull des données à rupture témoigne du comportement peu dispersif de la YSZ 500  $\mu\text{m}$ , ce qui nous a permis de fixer un nombre de 10 échantillons par condition de traitement. Du point de vue structural, la phase attendue quadratique métastable « t' » a été détectée par diffraction des rayons X (DRX), avec une infime quantité de phase monoclinique. L'analyse chimique locale dans la tranche des éprouvettes polies de 500  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, a montré une forte dispersion de l'oxyde d'yttrium dans la matrice de zircone.

Le matériau présente une microstructure lamellaire multi-fissurée en raison du procédé d'élaboration utilisée (contraintes résiduelles fortement abaissées par microfissuration). Les fissures peuvent se propager de manière lente sous application d'une contrainte extérieure, c'est pourquoi il est apparu intéressant de se consacrer à l'étude du taux de fissure initial. Ainsi, des micrographies

ont été acquises au microscope électronique à balayage (MEB) dans la tranche des dépôts et ont servi à la quantification du taux de fissure de la YSZ 500 µm et 2 mm par traitement d'images.

Les évolutions du comportement mécanique et des mécanismes de fissuration ont été établis dans le cadre du programme de vieillissement pour des éprouvettes d'épaisseur 500 µm stockées dans trois enceintes climatiques disponibles au laboratoire (60°C-55% HR, 60°C-80% HR, 90-55% HR) et une autoclave (134°C-100% HR). Les traitements hydriques compris entre 3 jours et 18 mois selon les conditions de stockage, conduisent à une décroissance exponentielle de la contrainte à rupture (40% - 50%) et du module d'élasticité (30% - 40%) dans le temps. Les cinétiques de dégradation sont plus rapides lorsque la température et l'hygrométrie sont élevées. Quelles que soient les conditions de traitement, la contrainte évolue vers un plateau, contrainte seuil  $\sigma_s$ , identifiée comme dépendante du lot de projection. Les évolutions du module d'élasticité restent moins marquées que celles constatées pour les contraintes à rupture. Pour les durées de traitement plus longues, le module d'élasticité augmente légèrement et progressivement ; ces observations étant moins évidentes pour les variations des contraintes à rupture.

A partir des valeurs de contraintes à la rupture, un modèle prévisionnel du vieillissement de la YSZ autoportée 500 µm a pu être proposé en tenant compte des observations suivantes :

- tous les lots de projection possèdent une valeur de contrainte initiale identique notée  $\sigma_0$ ,
- pour les temps de traitement les plus longs, la contrainte à la rupture tend vers une valeur limite définie comme étant la contrainte seuil  $\sigma_s$ ,
- la cinétique de décroissance exponentielle est plus rapide avec l'augmentation de la température de traitement laissant envisager un phénomène thermiquement activé (paramètre b),
- la comparaison des cinétiques obtenues pour la condition à 60°C montre que la décroissance est sensible à l'environnement hydrique du milieu (paramètre n).

La contrainte à rupture évolue selon le modèle proposé ci-dessous :

$$\sigma(t) = \sigma_s + (\sigma_0 - \sigma_s) e^{-(bt)^n}$$

L'analyse statistique des données à rupture s'est effectuée selon une approche par régression linéaire, permettant d'estimer les paramètres moyens du modèle, et une approche Monte-Carlo (méthode aléatoire). Les résultats de cette étude sont basés sur la minimisation simultanée des deux paramètres statistiques, le  $\chi^2$  et le  $R_w$ , tenant compte dans le deuxième cas, des écart-type liées à chaque contrainte expérimentale issue des essais de flexion 3 points à température ambiante. La comparaison de ces deux approches d'analyse montre que sur les 46 mesures de contrainte moyenne obtenues, la méthode Monte Carlo était plus appropriée pour rendre compte des résultats expérimentaux. De plus, en considérant la contrainte seuil dépendante du lot de projection (modèle à 7 paramètres), les valeurs du  $\chi^2$  du  $R_w$  étaient nettement abaissées.

Le modèle a été confronté à l'évolution des contraintes à ruptures obtenues pour deux conditions de stockage basse température en enceinte à 20°C-55% HR et 20°C-87% HR, qui n'avaient pas été utilisées pour l'identification des paramètres. Les prévisions des contraintes à rupture se sont avérées proches des mesures de flexion, des temps plus long valideraient entièrement ce modèle.

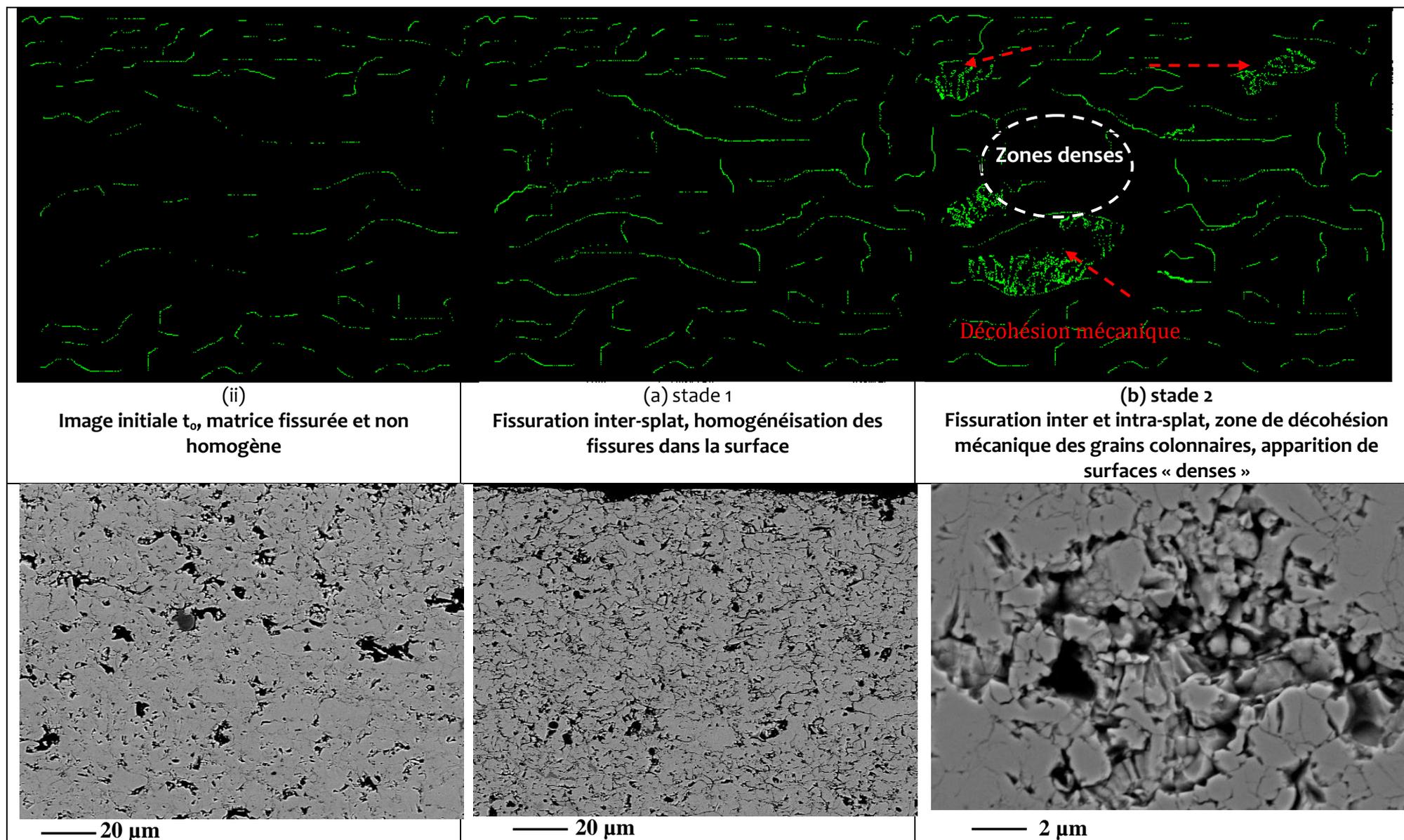
La loi de fissuration a été déterminée par double torsion (courbes V-K<sub>I</sub>) en fonction du vieillissement, en particulier pour la condition en enceinte la plus sévère (90°C-55% HR). La ténacité du matériau, en lien avec les évolutions des contraintes à rupture, diminue jusqu'à atteindre une valeur seuil, 27 % plus faible que sa valeur initiale. Les observations MEB des plaques de double torsion témoignent des phénomènes de ramification des fissures, conduisant à

des longueurs de défauts critiques calculées bien plus importantes que les épaisseurs des revêtements. Les limites de l'utilisation des relations de la mécanique linéaire de la rupture sont alors mises en évidence pour ce matériau.

Les études structurales et microstructurales ont été menées en parallèle des essais mécaniques. Une très faible évolution des phases cristallographiques a été identifiée avec l'apparition d'une phase monoclinique dans le temps. Par ailleurs, une modification importante de la microstructure a pu être observée avec une augmentation significative du taux de fissures du matériau. En ce qui concerne la modification du réseau de ces fissures, plusieurs phases sont observées directement par observation des micrographies MEB :

- Le stade 1 montre une ramification des fissures préexistantes avec une diffusion de la surface vers le cœur du dépôt, généralement observée pour les plus courtes durées de traitement. Pour les durées de stockage plus longues, la tranche du dépôt apparaît fissurée et homogène dans l'épaisseur. Ce stade peut être résumé comme étant de la fissuration inter-splat ( Figures C- 1a).
- Au stade 2, une fissuration associée à la décohésion mécanique des grains colonnaires ( Figures C- 1b) est observée. Aux alentours de ces zones fortement affectées, il est possible de distinguer des surfaces plus « denses ». Le microscope électronique à balayage ne permet pas de conclure quant à l'existence d'une nouvelle zone réellement plus dense, ou simplement en une zone où les fissures se seraient refermées. Ce second stade peut être interprété comme étant de la fissuration inter-splat et intra-splat.

Les analyses d'images MEB ne permettent pas de fournir avec précision la quantité de fissures réellement existantes dans le matériau en fonction du temps. Cette méthode fournit toutefois une bonne indication sur les évolutions microstructurales.



Figures C- 1 : schématisation et micrographies MEB de l'état de surface des revêtements de YSZ avec le vieillissement

## Perspectives

Un certain nombre de perspectives découlent de ce travail, notamment en ce qui concerne la caractérisation mécanique et microstructurale du revêtement.

L'influence de l'épaisseur des dépôts sur les propriétés élastiques restent à approfondir. Nous avons en effet pu remarquer que la méthode de flexion 3 points couplée aux autres techniques non destructives de type DMA (flexion dynamique) ne conduisait pas aux mêmes évolutions. Il faudrait donc adapter la dimension des éprouvettes de flexion afin de solliciter les dépôts dans les mêmes conditions de flexion quelle que soit la technique utilisée.

Le module d'élasticité semble augmenter pour les longues durées de traitement pendant que la contrainte à rupture semble globalement évoluer vers une valeur limite.

Cette évolution du module a pu être vérifiée par un premier essai « Grindo » (technique vibratoire), sur un même échantillon à  $t_0$  et après vieillissement.

Concernant les variations des contraintes, il faudrait envisager un programme de vieillissement complémentaire sur unique lot de projection, et de plus longues durées de stockage, afin de s'affranchir de la dispersion des contraintes due à l'effet du lot.

Sachant que une augmentation du module peut se justifier soit, par une densification du matériau soit, par l'apparition d'une phase cristallographique aux joints de grains difficilement détectable par DRX, il serait intéressant d'approfondir ces hypothèses en les corrélant aux phases dites plus « denses » observées par MEB (renforcement du matériau ?).

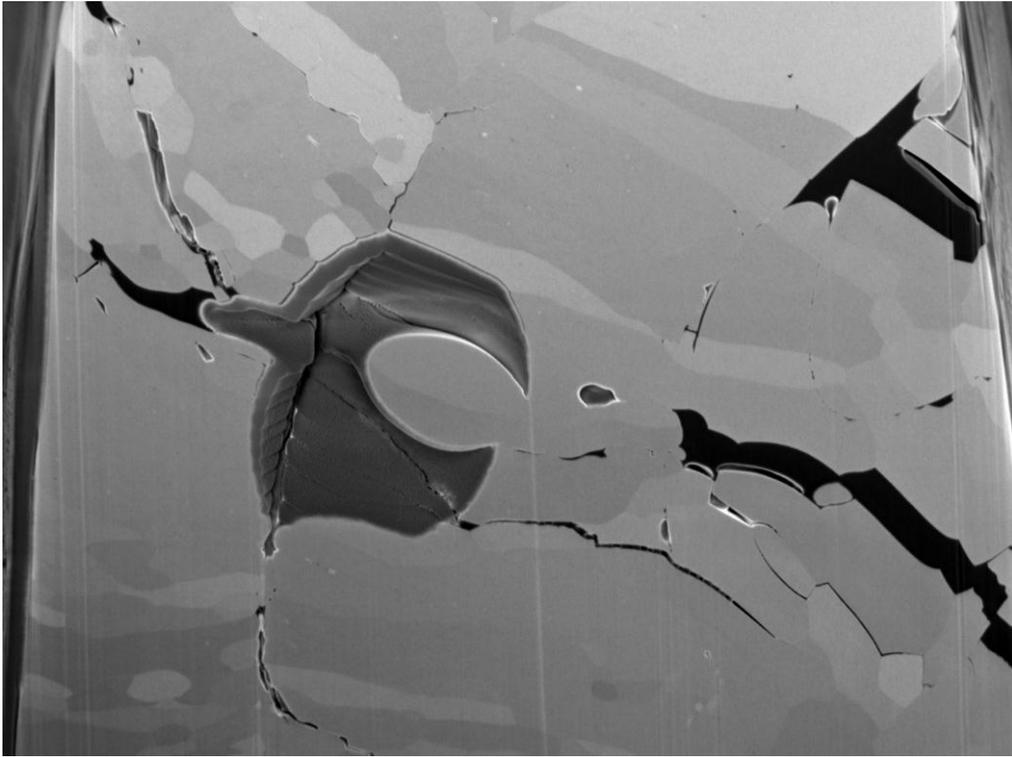
Du point de vue microstructural, la quantification du taux de fissures par analyse d'images 2D reste encore trop imprécise. Elle permet d'obtenir à partir d'une statistique élevée des informations sur les évolutions mais ne conduit à une évaluation absolue du taux de fissure. A ce jour, le laboratoire Microstructure et au Comportement au CEA, travaille également sur ce réseau de fissures par tomographie X, afin d'obtenir une représentativité tridimensionnelle.

Par ailleurs, afin de conclure quant à un réel mécanisme de corrosion sous contrainte, les observations MEB apparaissent insuffisantes pour s'assurer de la diffusion de l'eau dans le matériau de sa surface vers le cœur. Des investigations par Infrarouge et Raman seraient alors souhaitables pour suivre l'oxygène de l'eau sous sa forme  $O_{18}$  dans l'épaisseur.

Enfin, une dernière étude de vieillissement sur un système bi-couche (métal / YSZ) serait très intéressante pour prendre en compte les phénomènes d'interface. En effet, les dépôts plasma servent à recouvrir des pièces de taille importante et de formes variées. L'interface métal / YSZ doit probablement avoir une influence sur les cinétiques obtenues dans le cadre des échantillons autoportés. Ce programme complémentaire pourrait être confronté aux résultats de ce mémoire. Un décalage des courbes contraintes à rupture dans le temps est attendu au regard de la diffusion possible de l'eau dans le matériau, qui n'aurait cette fois-ci qu'une seule face en contact avec l'atmosphère environnante.

# Annexe 1

Images FIB de la YSZ 500  $\mu\text{m}$  à  $t_0$



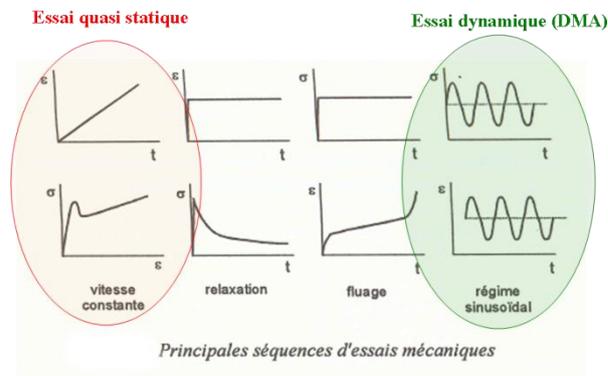
**10  $\mu\text{m}$**

## Annexe 2

### La DMA

Le principe de base de l'instrument est d'appliquer à un échantillon une excitation dynamique d'amplitude et de fréquence connue (restant dans le cadre de la viscoélasticité linéaire).

La mesure des déformations et des efforts dynamiques permet dans un premier temps d'obtenir la raideur de l'échantillon puis dans un second temps de déduire les caractéristiques mécaniques telles que le module  $M'$  et l'angle de perte du matériau  $\delta$ .



La DMA peut imposer à l'échantillon différents paramètres d'analyse à savoir :

- ☒ Une amplitude de déformation (ou déplacement) dynamique de la forme  $\boldsymbol{\varepsilon}(t) = \boldsymbol{\varepsilon}_0 \sin(\omega t)$
- ☒ Une amplitude de contrainte (ou force) dynamique, déphasée d'un angle  $\delta$ , de la forme  $\boldsymbol{\sigma}(t) = \boldsymbol{\sigma}_0 \sin(\omega t + \delta)$

Les conditions limites sont celles du solide idéalement élastique pour lequel  $\delta=0$  et du liquide newtonien pour lequel  $\delta=\pi/2$ .

- ☒ Une fréquence d'excitation
- ☒ Un niveau de déformation (ou déplacement) statique
- ☒ Un niveau de contrainte (ou force) statique
- ☒ Une température de conditionnement

L'équation de la contrainte dynamique peut encore s'écrire comme étant :

$$\boldsymbol{\sigma}(t) = \boldsymbol{\sigma}_0 \cos\delta \sin(\omega t) + \boldsymbol{\sigma}_0 \sin\delta \cos(\omega t) = \boldsymbol{\sigma}_0 \cos\delta \sin(\omega t) + \boldsymbol{\sigma}_0 \sin\delta \sin(\omega t + \pi/2)$$

$$\boldsymbol{\sigma}(t) = \boldsymbol{\varepsilon}_0 M' \sin(\omega t) + \boldsymbol{\varepsilon}_0 M'' \cos(\omega t) \text{ avec } M' = \boldsymbol{\sigma}_0 / \boldsymbol{\varepsilon}_0 \cos\delta \text{ et } M'' = \boldsymbol{\sigma}_0 / \boldsymbol{\varepsilon}_0 \sin\delta$$

$M'$  le module de conservation représentant la composante élastique

$M''$  le module de perte représentant la composante visqueuse proportionnelle à l'énergie dissipée

Le rapport de  $M''/M'$  définit  $\tan \delta$  l'amortissement du système viscoélastique représentant la capacité d'un système à dissiper l'énergie mécanique sous forme de chaleur

Le formalisme des nombres complexes conduit aux écritures suivantes :

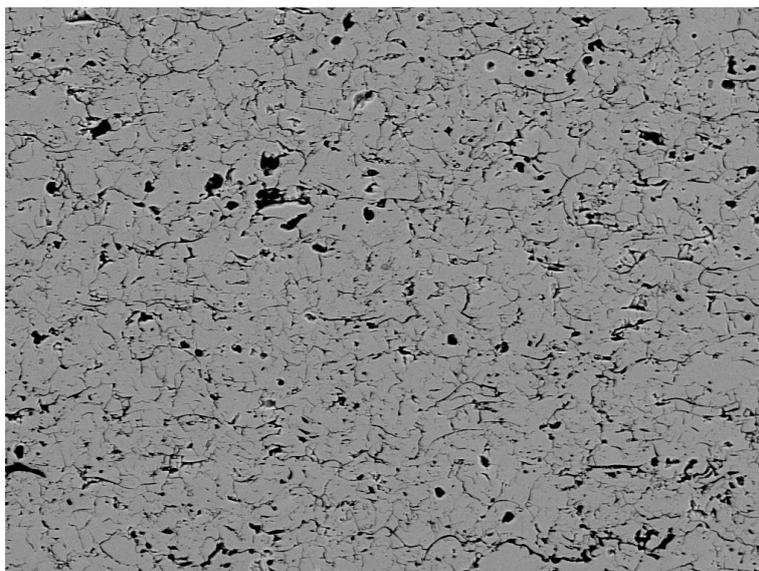
$$\boldsymbol{\varepsilon}(t) = \boldsymbol{\varepsilon}_0 \exp(i\omega t) \text{ et } \boldsymbol{\sigma}(t) = \boldsymbol{\sigma}_0 \exp[i(\omega t + \delta)]$$

$$\text{d'où } M^* = \boldsymbol{\sigma}(t) / \boldsymbol{\varepsilon}(t) = \boldsymbol{\sigma}_0 / \boldsymbol{\varepsilon}_0 \exp(i\delta) = \boldsymbol{\sigma}_0 / \boldsymbol{\varepsilon}_0 (\cos \delta + i \sin \delta) = M' + i M''$$

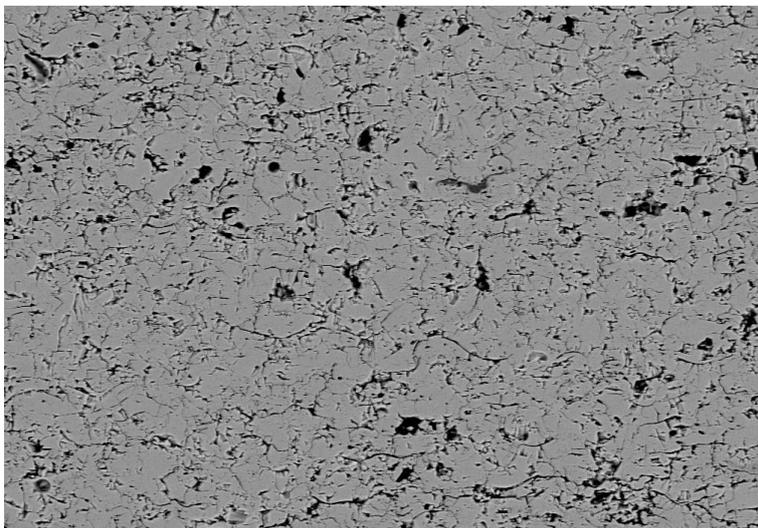
avec  $M^*$  le module complexe

## Annexe 3

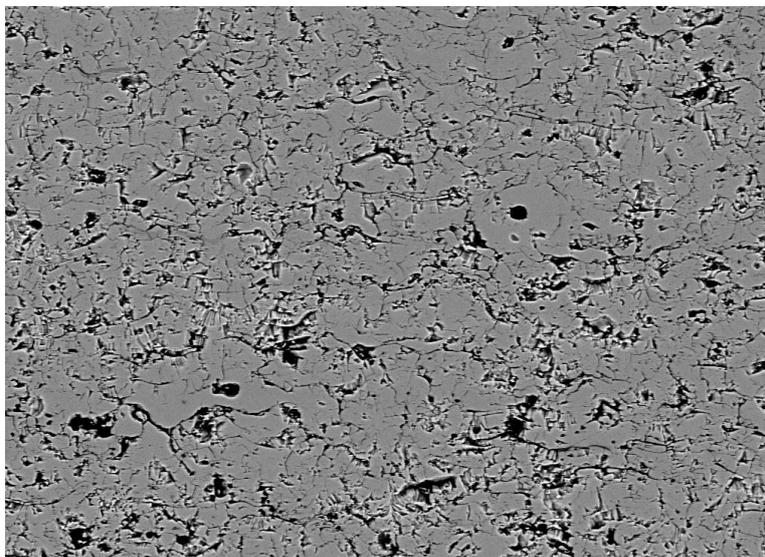
Micrographies MEB d'échantillons vieillis autoporté 500  $\mu\text{m}$



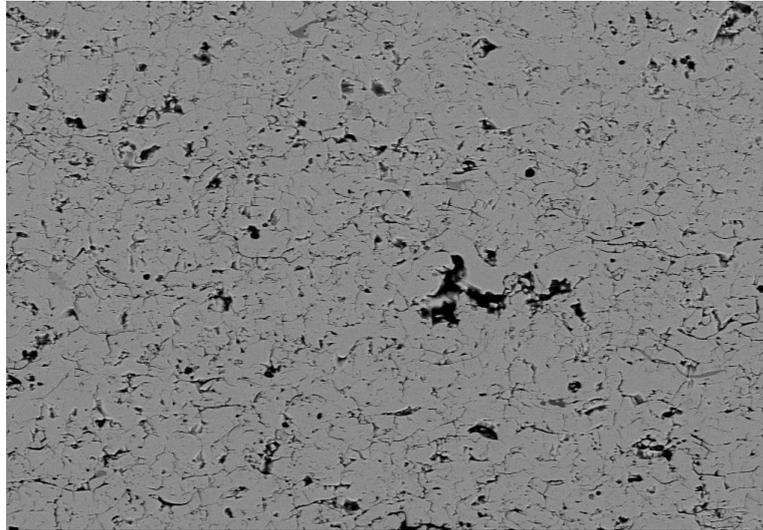
60°C-55% HR 2 semaines



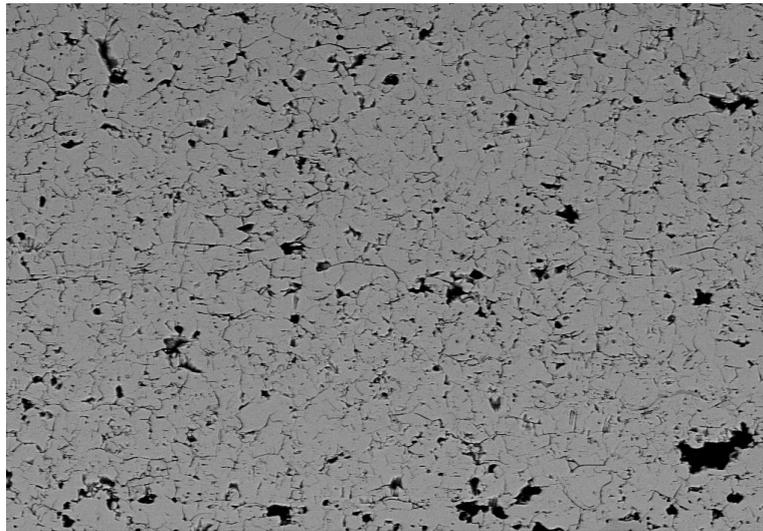
60°C-55% HR 4 mois



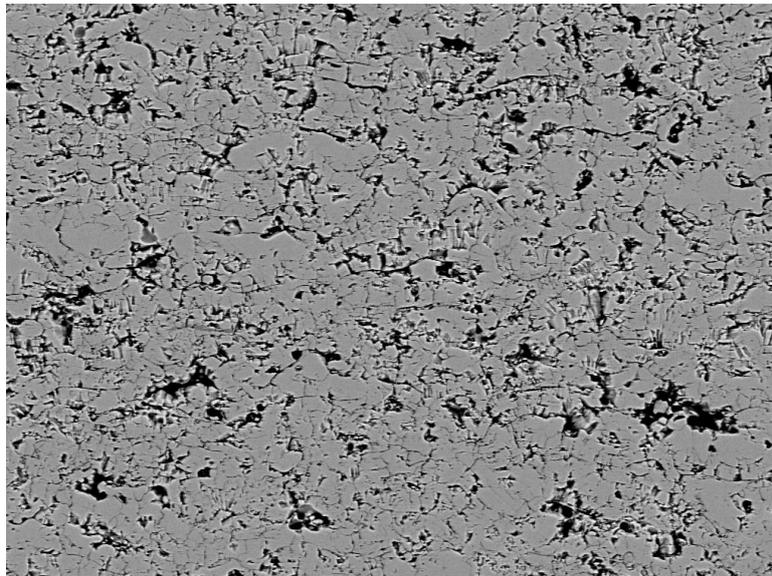
60°C-55% HR 16 mois



60°C-80% HR 2 semaines



60°C-80% HR 4 mois



60°C-80% HR 16 mois

## Annexe 4

Evolution des modules et des contraintes à rupture

<u>Condition de stockage</u>	<u>Durées de vieillissement (heures)</u>	<u>Module E ± ΔE (GPa)</u>
60° C - 55 % HR	0	22,5 ± 2,3
	336 (2 semaines)	17,0 ± 1,1
	336	22,9 ± 1,5
	720 (1 mois)	22,4 ± 1,0
	720	16,8 ± 0,6
	1440 (2 mois)	15,2 ± 0,8
	1440	15,5 ± 0,6
	2880 (4 mois)	17,2 ± 1,0
	2880	16,1 ± 0,7
	5760 (8 mois)	17,9 ± 1,0
	8640 (1 ans)	15,8 ± 1,7
	11520 (16 mois)	17,4 ± 1,4
17280 (24 mois)	21,2 ± 1,3	

Tableau a

<u>Condition de stockage</u>	<u>Durées de vieillissement (heures)</u>	<u>Module E ± ΔE (GPa)</u>
60° C - 80 % HR	288 (12 jours)	22,0 ± 1,9
	720	19,5 ± 0,9
	720	25,2 ± 2,5
	720	18,8 ± 1,0
	1440	17,5 ± 0,9
	1440	19,0 ± 0,8
	2880	17,9 ± 1,2
	2880	14,3 ± 1,2
	5760	13,3 ± 0,7
	8640	15,4 ± 1,8
	11520	17,4 ± 0,7
	17280	20,1 ± 1,9

Tableau b

<u>Condition de stockage</u>	<u>Durées de vieillissement (heures)</u>	<u>Module E ± ΔE (GPa)</u>
134°C- 100 % HR	1	18,4 ± 1,5
	2	18,5 ± 2,0
	10	17,0 ± 0,8
	20	16,6 ± 1,1
	50	16,8 ± 0,8
	143	18,5 ± 1,2
	250	17,8 ± 1,4

Tableau c

<u>Condition de stockage</u>	<u>Durées de vieillissement (heures)</u>	<u>Module E ± ΔE (GPa)</u>
90° C - 55 % HR	72 (3 jours)	20,2± 1,2
	168 (1 semaine)	20,9± 2,3
	288	20,5± 1,8
	720	17,3± 1,2
	1440	16,6± 0,7
	2880	14,5± 1,3
	2880	14,2± 0,9
	2880	18,5± 1,3
	5760	17,6± 2,0
	5760	19,6± 1,5
	5760	14,8± 1,4
	5760	22,8± 1,1
	8640	16,2± 0,6
	11520	18,9± 1,2
11520	16,8± 1,6	

Tableau d

Tableau II- 14a à 8d : valeurs des modules d'élasticité obtenus en flexion 3 points avec le vieillissement

<u>Condition de stockage</u>	<u>Durées de vieillissement (heures)</u>	<u>Force à rupture (N)</u>	<u>Flèche corrigée (mm)</u>	<u>Contrainte à rupture <math>\sigma_r \pm \Delta\sigma_r</math> (MPa)</u>
60° C - 55 % HR	0	0	0	68± 4
	336	4,1	0,53	60,7± 3,0
	336	3,7	0,49	51,9± 2,0
	720	4,1	0,58	61,1± 2,1
	720	3,5	0,49	46,0± 1,2
	1440	3,5	0,47	48,3± 2,5
	1440	3,4	0,50	49,7± 1,9
	2880	3,2	0,50	43,9± 1,2
	2880	3,1	0,48	43,0± 1,6
	5760	3,2	0,49	43,5± 1,3
	8640	2,8	0,46	40,4± 2,4
	11520	2,9	0,48	41,1± 1,6
	17280	3,3	0,5	43,6± 1,6

Tableau a

<u>Condition de stockage</u>	<u>Durées de vieillissement (heures)</u>	<u>Force à rupture (N)</u>	<u>Flèche corrigée (mm)</u>	<u>Contrainte à rupture <math>\sigma_r \pm \Delta\sigma_r</math> (MPa)</u>
60°C-80 % HR	288	4,5	0,51	58,2± 3,4
	720	3,4	0,47	48,3± 4,0
	720	3,7	0,35	51,8± 2,9
	720	3,5	0,45	48,6± 2,8
	1440	3,6	0,52	49,9± 3,0
	1440	3,6	0,57	51,5± 2,1
	2880	3,3	0,5	46,3± 1,8
	2880	2,8	0,53	39,4± 1,0
	5760	2,5	0,49	35,6± 2,0
	8640	2,8	0,48	39,3± 2,1
	11520	2,9	0,49	40,7± 2,6
	17280	3,2	0,5	44,7± 2,3

Tableau b

<u>Condition de stockage</u>	<u>Durées de vieillissement (heures)</u>	<u>Force à rupture (N)</u>	<u>Flèche corrigée (mm)</u>	<u>Contrainte à rupture <math>\sigma_r \pm \Delta\sigma_r</math> (MPa)</u>
134°C-100 % HR	1	4,0	0,45	56,0± 2,8
	2	3,8	0,46	55,2± 2,3
	10	3,6	0,44	48,8± 4,7
	20	3,3	0,44	46,0± 1,2
	50	3,3	0,42	46,7± 2,5
	143	2,9	0,26	41,3± 2,6
	250	3,1	0,43	42,5± 1,9

Tableau c

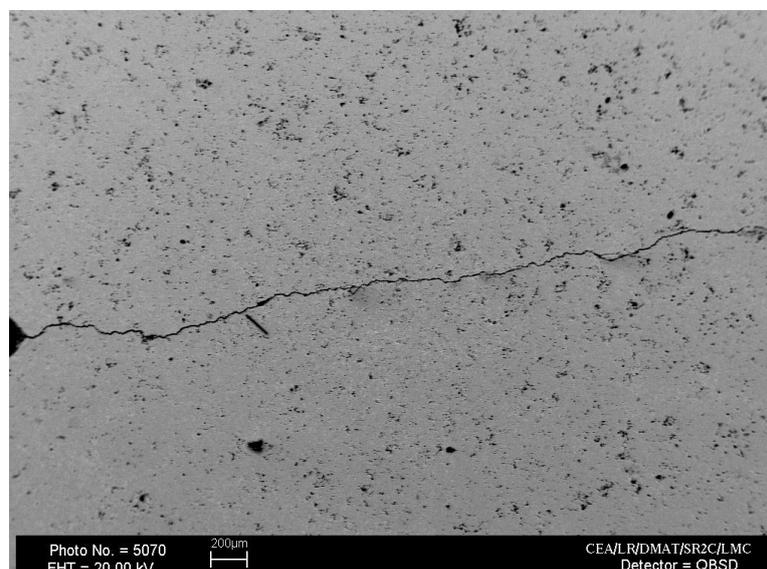
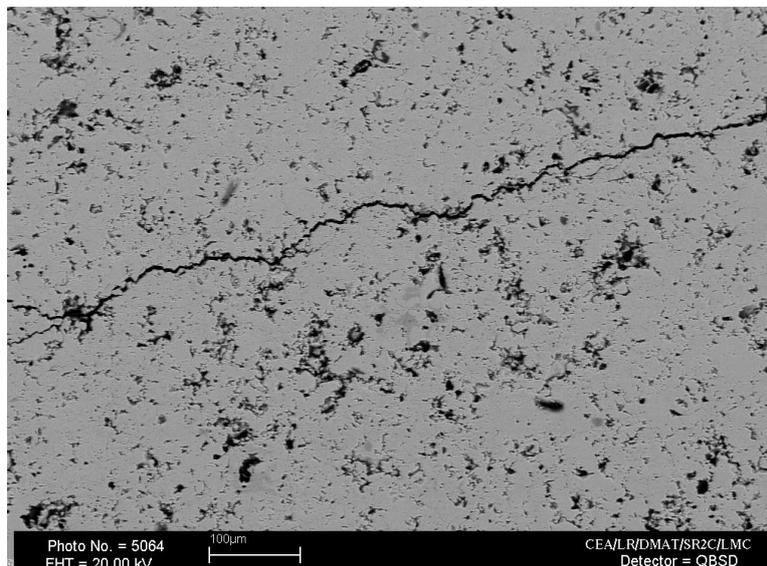
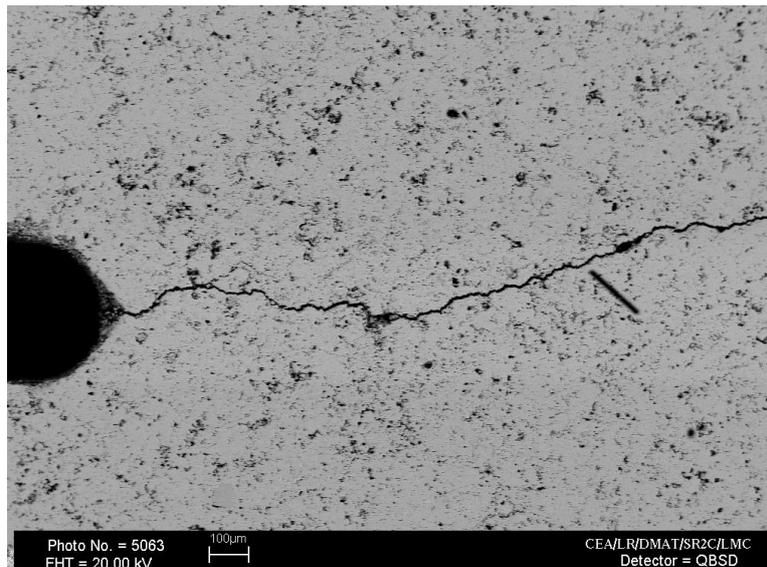
<u>Condition de stockage</u>	<u>Durées de vieillissement (heures)</u>	<u>Force à rupture (N)</u>	<u>Flèche corrigée (mm)</u>	<u>Contrainte à rupture <math>\sigma_r \pm \Delta\sigma_r</math> (MPa)</u>
90°C-55 % HR	72	3,6	0,53	57,9± 2,9
	168	3,5	0,50	53,7± 1,3
	288	3,2	0,51	48,6± 1,7
	720	3,1	0,46	46,4± 1,6
	1440	2,8	0,49	40,9± 2,5
	2880	2,5	0,49	33,2± 2,9
	2880	2,3	0,44	33,3± 1,4
	2880	3,4	0,45	45,0± 1,4
	5760	2,4	0,46	35,4± 2,7
	5760	3,2	0,40	42,6± 2,6
	5760	3,0	0,43	44,7± 2,5
	5760	2,4	0,46	34,2± 1,1
	8640	2,7	0,46	38,9± 1,0
	11520	3,0	0,43	40,4± 2,8
11520	2,6	0,46	35,4± 1,1	

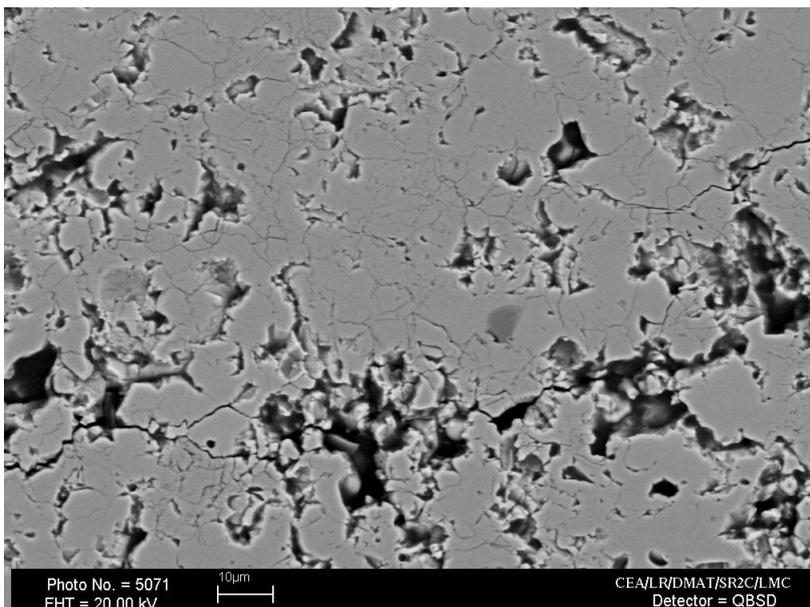
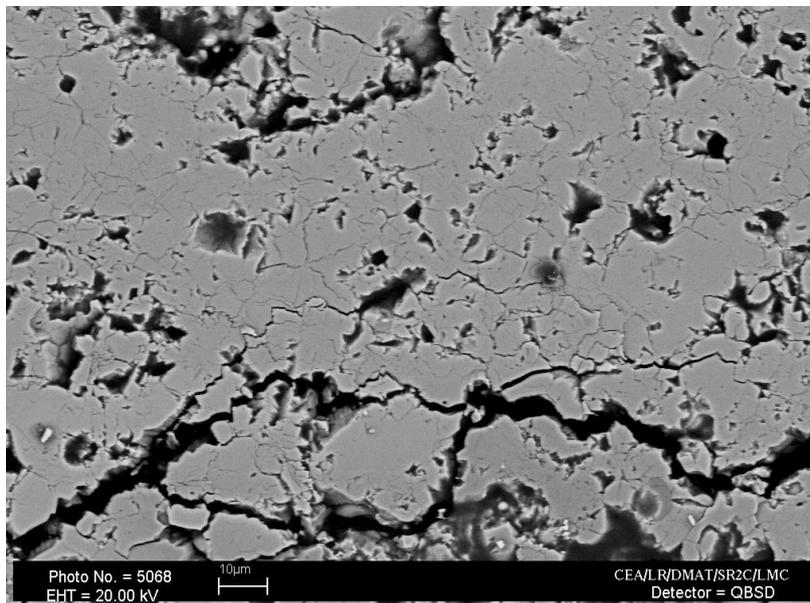
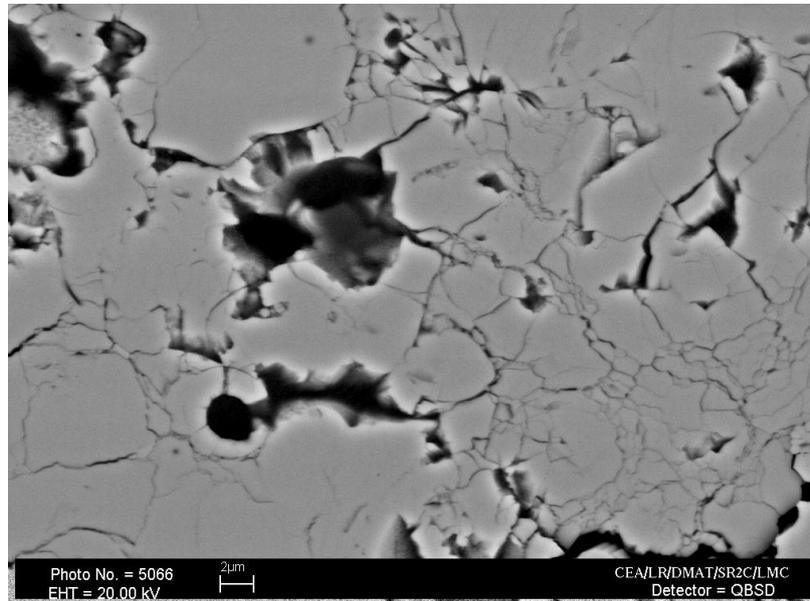
Tableau d

Tableaux II- 15a, b, c et d : valeurs des contraintes à rupture obtenues en flexion 3 points avec le vieillissement

## Annexe 5

Micrographies MEB de la plaque de double torsion vieilles, après essais de relaxation





## Annexe 6

Evolution des temps à rupture des dépôts fins de 500  $\mu\text{m}$  à 90% de leur charge à rupture.

<b>Temps à rupture en heures (Etat initial)</b>	<b>Temps à rupture en heures Après stockage à 90°C-55% HR, 4 mois</b>
<b>Lot FE2</b>	<b>Lot FE2</b>
288	0,2
360	0,2
288	0,2
48-72	4 -21
24 à 48	0,42
12 à 24	1,5
456	0,42
12 à 24	1,5
12 à 24	3 - 4
<b>Lot FE3</b>	4 -21
264	0,2
96	-
12 à 24	-
120	-
96	-

## Références bibliographiques

- [1] **Gremillard L.** Relation microstructure-durabilité dans une zircone biomédicale. 2002, INSA de Lyon, 173 p.
- [2] **Ruff O., Ebert F.** Ceramics of highly refractory materials:I. *Z.anorg.all.Chem.*, Vol.180, n°1, 1929, pp 19-41
- [3] **Liang B., Ding C., Liao H.** Phase composition and stability of nanostructured 4,7 wt% yttria-stabilized zirconia coating deposited by atmospheric plasma spraying. *Surface and Coatings Technology*, 2006, Vol.200, pp 4549-4556
- [4] **French R.H., Glass S.J., Ohuchi F.S.** Experimental and theoretical determination of the electronic structure and optical properties of the three phases of  $ZrO_2$ . *Physical Review B*, 1994, Vol.49, n° 8, pp 5133-5141
- [5] **Kisi E.H., Howard C.J., Hill R.J.** Crystal Structure of orthorhombic zirconia in partially stabilized zirconia. *Journal of the American Ceramic Society*, 1989, Vol 72, n°9, pp 1757-1760
- [6] **Hirata T, Asari E., Kitajima M.** Infrared and raman spectroscopic studies of  $ZrO_2 Y_2O_3$ . *Journal of Solid State Chemistry*, 1994, Vol.110, n°2, pp 201-207
- [7] **Haines J., Leger J., Atouf A.** Crystal structure and equation of state of Cotunnite-type zirconia. *Journal of the American Ceramic Society*, 1995, Vol.78, n°2, pp 445-448
- [8] **Piconi C., Maccaoro G.** Zirconia as a ceramic biomaterial. *Biomatériaux*, 1999, Vol.20, pp 1-25
- [9] **Chevalier J.** Etude de la propagation des fissures dans une 3Y-TPZ pour applications biomédicales. 1996, INSA de Lyon, 152 p
- [10] **Benzaid R.** Comportement thermomécanique de céramiques nanostructurées. 2009, INSA de Lyon, 146 p
- [11] **El Attaoui H.** Influence du renforcement sur le comportement en fatigue statique et cyclique des céramiques monolithiques de type alumine et zircone. 2003, INSA de Lyon, 134 p
- [12] **Sato T, Ohtaki S, Endo T. et al.** Improvement to the thermal stability of Yttria doped tetragonal zirconia polycrystal by alloying with various oxides. *Journal of the American Ceramic Society*, 1986, Vol. 2, n°3, pp 167-177
- [13] Traité des matériaux "céramiques et verres", 2005, Vol. 16,
- [14] **Sorensen B.F and Kumar A.N.** Crystal Fracture resistance of 8 mol% yttria stabilized zirconia. *Bulletin of Materials Science*, 2001, Vol.24, n°2, pp 111-116
- [15] **Scott H.G.** Phase relationships in the zirconia-yttria system. *Journal of Materials Science*, 1975, Vol.10, pp 1527-1535
- [16] **Kisi E.H., Howard C.J.** Crystal structures of zirconia phases and their inter-relation. *Key Engineering Materials*, 1998, Vol. 153-154, pp 1-36

- [17] **Hamacha R., Dionnet B., Grimaud A., et al.** Residual stress evolution during the thermal cycling of plasma-sprayed zirconia coatings. *Surface and Coatings Technology*, 1996, Vol.80, pp 295-302
- [18] **Viazzi C.** Elaboration par le procédé sol-gel de revêtements de zircone sur substrats métalliques pour l'application barrière thermique. 2007, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 136 p
- [19] **Chen D., Gell M., Jordan E.H., et al.** Thermal stability of air plasma spray and solution precursor plasma spray thermal barrier coatings. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, Vol.90, n°10, pp 3160-3166
- [20] **Lange F.F., Dunlop G.L., Davis B.I.** Degradation during aging transformation-toughened  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  materials at 250°C. *Journal of the American Ceramic Society*, 1986, Vol.69, n°3, pp 237-240
- [21] **Zhu W.Z. and Yan M.** Effect of grain size on the kinetics of isothermal tetragonal to monoclinic transformation in  $ZrO_2$  ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 1997, Vol.17, pp 1729-1739
- [22] **Lawson S.** Environmental degradation of zirconia ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 1995, Vol.15, pp 485-502
- [23] **Tsukuma K., Kubota Y., Tsukidate T.** "Thermal and mechanical properties of  $Y_2O_3$ -stabilized zirconia polycrystals", *Advances in Ceramics* Vol. 12, 1984, pp 382
- [24] **Yashima M., Kakihana M., Yoshimura M.** Metastable-stable phase diagrams in the zirconia-containing systems utilized in solid-oxide fuel cell application. *Solid State Ionics*, 1196, Vol.86-88, pp 1131-1149
- [25] **McClellan K.J., Xiao S.Q., Lagerlof K.P.D., et al.** Determination of the structure of the cubic phase in high- $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  alloys by convergent-beam electron diffraction. *Philosophical Magazine A*, 1994, Vol.70, n°1, pp 185-200,
- [26] **Kobayashi K., Kuwajima H., Masaki T.** Phase change and mechanical properties of  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  solid electrolyte after ageing. *Solid State Ionics*, 1981, Vol. 3-4, pp 489-493
- [27] **Deville.S** Etude des mécanismes de renforcement et de dégradation des céramiques biomédicales à base de zircone : du macroscopique au nanoscopique. 2004, INSA de Lyon, 199 p
- [28] **Chongmin W., Xiaoli Z., Hongtu Z.** The critical density of microcracks in microcrack toughening of ceramics. *Journal of Materials Science Letters*, 1988, Vol.7, pp 621-622
- [29] **McMeeking R.M., Evans A.G.** Mechanics of transformation-toughening in brittle materials. *Journal of the American Ceramic Society*, 1982, Vol.65, n°5, pp 242-246
- [30] **Kim D.J., Jung H.J., Cho D-H.** Phase transformations of  $Y_2O_3$  and  $Nb_2O_5$  doped tetragonal zirconia during low temperature aging in air. *Solid State Ionics*, 1995, Vol.80, pp 67-73
- [31] **Sato T, Ohtaki S, Endo T. Shimada M.** "Changes in crystalline phase and microstructure on the surface of yttria-doped tetragonal zirconia polycrystals (Y-TZP) by annealing in humid conditions", *Advances in ceramics*, Vol.24, 1986, pp 501-508
- [32] **Guo X.** Property degradation of tetragonal zirconia induced by low temperature defect reaction with water molecules. *American Chemical Society, Reviews*, 2004, Vol.16, n°21, pp 3988-994

- [33] **Yoshimura M.** Phase stability of zirconia. *Journal of the American Ceramic Bulletin*, Vol.67, 1988, pp 1950-1955[
- [34] **Matsumoto R.L.** Strength recovery in degraded yttria-doped TZP. *Journal of the American Ceramic Society*, 1985, Vol.68, n°8, C-213
- [35] **Kröger F.A. et Vink J.H.** *Solid State Physics*, par Soitz et Turnbull D. Academic Press, New York, 1956, Vol.3, 307 p
- [36] **Livage J., Doi K., Mazières C.** Nature and thermal evolution of amorphous hydrated zirconium oxide. *Journal of the American Ceramic Society*, 1965, Vol.51, n°6, pp 349-353
- [37] **Kountouros P, Petzow G.** Defect chemistry, phase stability and properties of zirconia polycrystals. *Science and Technology of Zirconia V*, 1993, pp 30-48
- [38] **Watanabe M., Lio S., Fukuura I.** Ageing behaviour of Y-TZP. *Advances in Ceramics*, 1984, Vol.12, pp 391-398
- [39] **Schmauder S., Schubert H.** Significant of internal stresses for martensitic transformation in yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystals during degradation. *Journal of the European Ceramic Society*, 1986, Vol.69, n° 7, pp 534-540
- [40] **Chevalier J., Gremillard L., Vikar A.V. et al.** The tetragonal-monoclinic transformation in zirconia: Lessons learned and future trends. *Journal of the American Ceramic Society*, 2009, Vol.92, n°9, pp 1901-1920
- [41] **Benzaid R., Chevalier J., Saâdaoui M, et al.** Fracture toughness, strength and slow crack growth in a ceria stabilized zirconia-alumina nanocomposite for medical applications. *Biomaterials*, 2008, Vol. 29, pp 3636-3641
- [42] **Apel E., Ritzberger C., Courtois N., et al.** Introduction to a tough, strong and stable Ce-TZP/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composite for biomedical applications. *Journal of the European Ceramic Society*, 2012, Vol.32, pp 2697-2703
- [43] **Heimann R.B.** Applications of plasma sprayed ceramic coatings. *Key Engineering Materials*, 1996, Vol.122-124, pp 399-442
- [44] **Lelait L., Alpérine S., Diot C.** Microstructural investigations of EBPVD thermal barrier coatings. *Journal de physique IV*, 1993, C9, n°3, pp C9-645
- [45] **Renouard V.** Elaboration par projection plasma d'électrolytes de zircons yttrée denses et de faible épaisseur pour SOFC. 2004, Université de Limoges, 271 p
- [46] **Herman H.** Les revêtements par projection plasma, *Pour la science*, 1988, Vol.133, pp 48-55
- [47] **Bianchi L.** Projection par plasma d'arc et plasma inductif de dépôts céramiques : mécanismes de formation de la première couche et relation avec les propriétés des dépôts. 1995, Université de Limoges
- [48] **Vardelle A., Themelis N.J, Dussoubs B., et al.** Transport and chemical rate phenomena in plasma sprayed. *High Temperature Material Processes*, 1997, Vol.3, n°1

- [49] **Tariq F., Haswell R., Lee P.D., et al.** Characterization of hierarchical pore structures in ceramics using multiscale tomography. *Acta Materialia*, 2011, Vol.59, n°5, pp 2109-2109
- [50] **Cernuschi F., Bison P.G., Marinetti S., et al.** Thermophysical, mechanical and microstructural characterization of aged free-standing plasma sprayed zirconia coatings. *Acta Materialia*, 2008, Vol.56, pp 4477-4488
- [51] **Portinha A., Teixeira V., Carneiro J., et al.** Characterization of thermal barrier coatings with a gradient in porosity. *Surface and Coatings Technology*, 2005, Vol.195, pp 245-251
- [52] **Allen A.J., Ilavsky J., Long G.G, et al.** Microstructural characterization of yttria stabilized zirconia plasma sprayed deposits using multiple small-angle neutron scattering. *Acta Materialia*, 2001, Vol.49, pp 1661-1675
- [53] **Li, Y. Chi W., Sampath S., et al.** Process-controlled plasma-sprayed yttria stabilized zirconia coatings: new insights fr'om ultras-small-angle X-ray scattering. *Journal of the American Ceramic Society*, 2009, Vol. 92, n°2, pp 491-500
- [54] **Ansellem O.** Simulation 2D et 3D d'alumine projetée plasma pour l'étude de ses propriétés mécaniques et électriques. 2008, Ecole des Mines de Paris, 155 p
- [55] **Beauvais S.** Etude de l'influence de la porosité sur les propriétés électriques de dépôts réalisés par projection plasma. 2003, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 217 p
- [56] **Vivet N., Chupin S., Estrade E., et al.** Effect of Ni content in SOFC Ni-YSZ cermets: A three-dimensional study by FIB-SEM tomography. *Journal of Power Sources*, 2011, Vol.196, pp 9989-9997
- [57] **Bianchi L., Denoirjean A., Fauchais P. et al.** Generation of Alumina plasma sprayed coatings on alumina substances. *Thermal spray : Practical Solutions for Engineering Problems*, C.C. Berndt(ed) published by ASM international, ASM International, Materials Parks, Ohio-USA, 1996, pp 749-755
- [58] **Fataoui K.** «Développement de modèles thermomécaniques de construction de dépôts obtenus par projection thermique», (2007), Université de Limoges, 153 p
- [59] **Kuroda S., Clyne T.W.** The quenching stress in thermally sprayed coatings. *Thin Solid Films*, 1991, Vol.200, n°1, pp 49-66
- [60] **Bianchi L., Leger A.C., Vardelle M. et al.** Splat formation and cooling of plasma-sprayed zirconia. *Thin Solid Films*, 1997, Vol.1, n°305, pp 35-47
- [61] **Kuroda S, Fukushima T., Kitahara S.** Significant of quenching stress in the cohesion and adhesion of thermally sprayed coatings. *Journal of Thermal Spray Technology*, 1992, Vol.4, n°1, pp 325-332
- [62] **Pawlowski L.** *The science and engineering of thermal spray coating*, 2008, John Wiley & Sons
- [63] **Hobbs M.K., Reiter H.** Residual stress in  $ZrO_2-8 Y_2O_3$  plasma sprayed thermal barrier coatings. (Retroactive Coverage). *Thermal Spray: Advances in Coatings Technology*, 1987, pp 285-290
- [64] **Baradel N.** Etude de la génération des contraintes au sein de revêtements de zircone yttrée réalisés par projection plasma sur substrats métalliques. 1999, ENS Paris.

- [65] **Kuroda S., Dendo T., Kitahara S.** Quenching stress in plasma sprayed coatings and its correlation with the deposit microstructure. *Journal of Thermal Spray Technology*, 1995, Vol.4, pp 75-84
- [66] **Kucuk A., Berndt C.C., Senturk U., et al.** Influence of plasma spray on parameters on mechanical properties of yttria stabilized zirconia coatings II: acoustic emission response. *Materials Science and Engineering*, 2000, Vol.284, pp 41-50
- [67] **Kucuk A., Berndt C.C., Senturk U., et al.** Influence of plasma spray on parameters on mechanical properties of yttria stabilized zirconia coatings I: four point bending test. *Materials Science and Engineering*, 2000, Vol.284, pp 29-40
- [68] **Kim H-J., Kweon Y-G.** Elastic modulus of plasma sprayed coatings determined by indentation tests. *Thin Solid Films*, 1999, Vol.342, pp 201-206
- [69] **Choi S.R, Zhu D., Miller R.A.** Mechanical properties/database of plasma sprayed ZrO<sub>2</sub>-8wt% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thermal barrier coatings. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2004, Vol.4, n°1, pp 330-342
- [70] **Leigh S-H., Lin C-K., Berndt C.C.** Elastic response of thermal spray deposits under indentation tests. *Journal of the American Ceramic Society*, 1997, Vol.80, n°8 , pp 2093-2099
- [71] **Schwingel D., Taylor R., Haubold T., et al.** Mechanical and thermophysical properties of thick PYSZ thermal barrier coatings: correlation with microstructure and spraying parameters. *Surface and Coatings Technology*, 1998, Vol.108-109, pp 99-106
- [72] **Lima R.S., Kucuk A., Berndt C.C.** Evaluation of microhardness and elastic modulus of thermally sprayed nanostructured zirconia coatings. *Surface and Coatings Technology*, 2001, Vol.135, pp 166-172
- [73] **Zhu D. et Miller R.A.** Thermal conductivity and elastic modulus evolution of thermal barrier coatings under high heat flux conditions. *Journal of thermal Spray Technology, ASM International*, 2000, Vol.9, n°2, pp 175-180
- [74] **Racek O., Berndt C.C.** Mechanical property variations within thermal barrier coatings. *Surface and Coatings Technology*, 2007, Vol.202, pp 362-369
- [75] **Wallace J.S and Ilavsky J.** Elastic modulus measurements in plasma sprayed deposits. *Journal of thermal Spray Technology, ASM International*, 1998, Vol.7, n°4, pp 521-526
- [76] **Guo H., Kuroda S., Murakami H.** Microstructures and properties of plasma sprayed segmented thermal barrier coatings. , *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, Vol.89, n°4, pp 1432-1439
- [77] **Dwivedi G., Nakamura T., Sampath S.** Controlled introduction of anelasticity in plasma-sprayed ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2011, Vol.94, n° S1, pp S104-S111
- [78] **Arai M., Wu X., Fujimoto K.** Inelastic deformation of freestanding plasma-sprayed thermal barrier coatings, *Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering*, 2010, Vol.4, n°2, pp 221-234
- [79] **Tan Y., Shyam A., Choi W.B. et al.** Anisotropic elastic properties of thermal spray coatings determined via resonant ultrasound spectroscopy. *Acta Materialia*, 2010, Vol.58, pp 5305-5315

- [80] **Kroupa F, Plešek J.** Nonlinear elastic behaviour in compression of thermally sprayed materials. *Materials Science and Engineering*, 2002, Vol.328, pp 1-7
- [81] **Nakamura T. et Liu Y.** Determination of nonlinear properties of thermal sprayed ceramic coatings via inverse analysis. *Internationnal Journal of Solids and Structures*, 2007, Vol.44, pp 1990-2009
- [82] **Liu Y., Nakamura T., Srinivasan V., et al.** Non-linear elastic properties of plasma sprayed zirconia coatings and associated relationships with processing conditions. *Acta Materialia*, 2007, Vol.55, pp 4667-4678
- [83] **Liu Y., Nakamura T., Dwivedi D., et al.** Anelastic behaviour of plasma sprayed zirconia coatings. *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, Vol.91, n°12, pp 4036-4043
- [84] **Asghari S., Salimi M., Salehi M.** Modeling nonlinear elastic behaviour of plasma sprayed ceramics and its evolution with sintering. *Materials Science and Engineering*, 2010, Vol.527, pp 4241-4249
- [85] **Tsui Y.C, Clyne T.W.** An analytical model for predicting residual stresses in progressively deposited coatings : Part 1 : planar geometry, *Thin Solid Films*, 1997, Vol.306, pp 23-33
- [86] **Chi W., Sampath S., Wang H.** Microstructure-thermal conductivity relationships for plasma-sprayed yttria-stabilized zirconia coatings. *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, Vol.91, n°8, pp 2636-2645
- [87] **Kulkarni A., Vaidya A., Goland A. et al.** Processing effets on porosity-property correlations in plasma sprayed yttria-stabilized zirconia coatings. *Materials Science and Engineering*, 2003, Vol.359, pp 100-111
- [88] **Patru J.** Modélisation du Développement des Contraintes Résiduelles au Sein de Dépôts Plasma de Zircone et d'Acier. 2005, Université de Limoges, 176 p
- [89] **Inglis C.E.** *Stresses in a plate due to a presence of cracks and sharp corners.* *Trans.Nav.Arch.*, 1913, Vol.60, pp 219-241
- [90] **Irwin G.R.** Analysis of stresses and strains near the end of a crack traversing a plate. *Journal applied Mechanics.*, 1957, Vol.24, pp 361-364
- [91] **Chevalier J., Olagnon C., Fantozzi G.** Subcritical crack propagation in 3Y-TZP ceramics: Static and Cyclic Fatigue. *Journal of the American Ceramic Society*, 1999, Vol. 82, n°11, pp 3129-3138
- [92] **Wiederhorn S.M. et Bolz L.H.** Stress corrosion and static fatigue of glass. *Journal of the American Ceramic Society*, 1970, Vol.53, n°10, pp 543-548
- [93] **Wiederhorn S.M.** Moisture assisted crack growth in ceramics. *The International Journal of Fracture Mechanics*, 1968, Vol.4, n°2, pp 171-177
- [94] **Wiederhorn S.M. et Johnson H.** Effect of electrolyte pH on crack propagation in glass. *Journal of the American Ceramic Society*, 1973, Vol.56, n°4, pp 192-197
- [95] **Charles R.J. et Hillig W.B.** The kinetics of glass failure by stress corrosion. In : *Symposium sur la mécanique du verre et les moyens de l'améliorer*, 1962, p 511-527

- [96] **Charles R.J.** A review of glass strength. *Progress in ceramic science*, 1961, Vol.1, pp 1-38
- [97] **Chevalier J., Gremillard L.** The tetragonal-monoclinic transformation in zirconia: Lessons learned and future trends. *Journal of the American Ceramic Society*, 2009, Vol.92, n°9, pp 1901-1920
- [98] **Romero de la Osa M.** Modélisation de la fissuration lente d'une céramique de type ferrite. 2009, INSA de Lyon, 155 p
- [99] **Lawn B.R.** Diffusion-controlled subcritical crack growth in the presence of a dilute gas environment. *Materials Science and Engineering*, 1974, Vol.13, n°3, pp 277-283
- [100] **Wan K-T, Lathabai S., Lawn B.R.** Crack velocity functions and threshold in brittle solids. *Journal of the American Ceramic Society*, 1990, Vol.6, n°4, pp 259-268
- [101] **Zhurkov S.N.** Kinetic concept of the strength of solids. *International Journal of Fracture Mechanics*, 1965, Vol.1, pp 311-323
- [102] **De Aza A.H., Chevalier J, Fantozzi G., et al.** Slow crack growth behavior of zirconia toughened alumina ceramics. Processed by different methods. *Journal of the American Ceramic Society*, 2003, Vol.86, n°1, pp 115-120
- [103] **Beshish G.K., Florey C.W., Worzala F.J., et al.** Fracture toughness of thermal spray ceramic coatings determined by indentation technique. *Journal of Thermal Spray Technology, ASM International*, 1993, Vol.2, n°1, pp 35-38
- [104] **Ruste J., Grillon F. Roussel F., et al.** Microscopie électronique à balayage et microanalyses. EDP Sciences, Les Ulis, Brisset F., 2008, 872 p, ISBN 978-2-7598-0082-7
- [105] **AFNOR.** Propriétés mécaniques des céramiques composites à température ambiante. Partie 3 : Détermination de la résistance en flexion. NF EN 658-3. Paris : AFNOR, 2002, 10 p
- [106] **Weibull W.** A statistical distribution function of wide applicability. *Journal of applied Mechanics*, 1951, Vol.18, pp 293-297
- [107] **Trustrum A. et Jayatilaka S.** On estimating the Weibull modulus for a brittle material. *Journal of Materials Science*, 1979, Vol.14, pp 1080-1084
- [108] **Chevalier J., Saadaoui M., Olgnon C., et al.** Double torsion testing a 3Y-TZP ceramic. *Ceramics International*, 1996, Vol.22, pp 171-177
- [109] **Chevalier J.** Etude de la propagation des fissures dans une zircone 3Y-TZP pour applications biomédicales, 1996, INSA de Lyon, 152 p
- [110] **Debout V.** Contribution à l'étude des propriétés optiques de dépôts plasma de zircone Yttriée : Influences de leurs caractéristiques microstructurales et physico-chimiques. 2007, Université de Limoges, 251 p
- [111] **Lauriat J-P., Muller C., Isnard O., et al.** Neutrons et matériaux. EDP Sciences, Les Ulis, Paulus W. et Meinel J., 2002, Vol.103, ISBN 2-86883-656-9
- [112] **Dwivedi G.** Effect of microstructure on the fracture toughness of plasma sprayed thermal barrier coatings. ICACC 37<sup>th</sup>, Daytona, Janvier 2013

[113] **Porod G.**, *Colloid and Polymer science*, 1951, Vol.124, n°2, pp 83-114

[114] **Klein H.** Méthodes numériques pour la physique. [en ligne]. Luminy. Disponible sur :<<http://www.cinam.univmrs.fr/klein/teach/mip/numeriq/numeriq.pdf>>(consulté le 07.08.2013)

# Liste des Figures

## Partie A

Figure 1 : évolution du diagramme de phase zircon-yttrine de 1974 à 1991 [18] .....	15
Figure 2 : diagramme zircon-yttrine adapté de Scott [15].....	15
Figure 3 : représentation schématique de l'évolution de la quantité de phase monoclinique dans le temps en fonction des paramètres « grains » et « dopant » [20].....	16
Figure 4 : Evolution du pourcentage de la phase monoclinique en fonction de la taille des grains de la Y-TZP d'après Tsukuma et al. [23].....	16
Figure 5 : correspondance entre les transformations de phases du diagramme binaire $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ et les énergies libres de Gibbs [20].....	17
Figure 6 : représentation des structures de la zircon-yttrine [24] .....	18
Figure 7 : déplacement des atomes d'oxygène selon l'axe c en fonction du pourcentage molaire en yttrine [20] .....	18
Figure 8 : effet du renforcement sur la propagation de fissure : mise en compression par les grains transformés [27].....	19
Figure 9 : schéma du mécanisme proposé par Yoshimura [33] .....	20
Figure 10 : ténacité obtenues par Lange et al., d'après Piconi en 1999 [8] .....	21
Figure 11 : principe de la projection par plasma d'arc soufflé [45] .....	22
Figure 12 : schématisation de la microstructure des dépôts plasma [46].....	23
Figure 13 : micrographie MEB d'une coupe transversale polie d'un dépôt fin de YSZ.....	23
Figure 14 : particule de zircon recueillie sur un substrat de zircon chauffé à 75°C [47] .....	24
Figure 15 : particule de zircon recueillie sur un substrat de zircon chauffé à 300°C [47] .....	24
Figure 16 : capacité de résolution de quelques techniques d'analyse d'images 2D et 3D [49]. .....	24
Figure 17 : isolation du taux de fissures dans un revêtement d'alumine projetée plasma. ....	25
Figure 18 : représentation de la distribution des contraintes de trempe au sein d'une splat adapté par [59] .....	26
Figure 19 : représentation de la flexion d'un assemblage métal-céramique dans le cas où $\alpha_d > \alpha_s$ . ....	27
Figure 20 : évolution des contraintes thermiques, de trempes et résiduelles en fonction de la température du substrat dans le cas où le coefficient de dilatation du dépôt est inférieur à celui du substrat d'après Kuroda en 1991 [59] .....	27
Figure 21 : schéma d'une barrière thermique (TBC) .....	29
Figure 22: configuration de divers essais mécaniques [69].....	33
Figure 23 : schéma des évolutions des jauges de traction et compression lors d'un essai de flexion 4 points .....	34
Figure 24 : représentation des modules parallèle et transverse à travers un essai d'indentation .....	34
Figure 25 : schéma du comportement non linéaire et dissymétrique d'un dépôt plasma [79] .....	35
Figure 26 : principe des essais de cyclage en température [81].....	36
Figure 27 : courbe expérimentale déviation-température sur un bi-matériau de type alumine/YSZ [81]..	36
Figure 28 : corrélation entre la granulométrie d'une poudre de type « HOSP » et les propriétés élastiques des dépôts de YSZ [84] .....	37
Figures 29a et 30b : à gauche, schématisation de la position de l'injecteur durant la projection pour un angle de 90 °C. A droite, influence de la position et de l'angle de l'injecteur sur le module d'Young de la YSZ 8 % massique d'Young [87] .....	37
Figure 30 : systèmes de coordonnées polaires au voisinage d'une fissure .....	38
Figure 31 : les 3 stades de la fissuration dans les céramiques [96].....	39
Figure 32 : évolution des courbes V-K <sub>I</sub> dans la zircon : influence du milieu environnant [97].....	39
Figure 33 : configurations pour un essai de double torsion.....	40
Figure 34 : configuration d'un essai SENB.....	41

## Partie B

Figure B- 1 : enceinte climatique utilisée pour une condition de vieillissement accéléré.....	44
Figure B- 2 : portoirs pour le vieillissement de la YSZ.....	44
Figure B- 3 : diffractomètre (à gauche), échantillons massif et broyé (à droite) .....	45
Figure B- 4 : illustration des étapes de quantification du taux de fissures.....	47

Figure B- 5 : machine électromécanique MTS .....	48
Figure B- 6 : dimensions et géométrie des éprouvettes plates de traction.....	48
Figure B- 7 : instrumentation de l'essai de traction .....	48
Figure B- 8: configuration des essais de flexion 3 points .....	50
Figure B- 9 : montage de DT sur le dispositif Zwick.....	52
Figure B- 10 : dimension des plaques de DT.....	52
Figure B- 11 : plaque polie sur la face en traction (à gauche), indentation et pré-fissure en fond d'entaille sur une plaque de YSZ (à droite) .....	52
Figure B- 12 : montages de flexion statique 4 points pour les dépôts de 2 mm (à gauche) et 500 $\mu\text{m}$ (à droite) .....	54
Figure B- 13 : courbes de calibration de l'acier 500 $\mu\text{m}$ (à gauche), instrumentation d'une éprouvette (à droite) .....	55

## Chapitre I

Figure I- 1 : micrographie électronique (mode SE) de la poudre commerciale de YSZ.....	58
Figure I- 2: micrographies électroniques (mode BSE) de la poudre et cartographie X de l'élément yttrium .....	58
Figure I- 3 : image BSE (Microsonde de Castaing) dans la tranche polie d'un échantillon de YSZ 500 $\mu\text{m}$ .....	59
Figure I- 4 : micrographies MEB d'un dépôt de YSZ (non usiné).....	60
Figure I- 5 : mise en évidence des pores dans la YSZ par MEB .....	61
Figure I- 6 : mise en évidence des fissures intra et inter splat sur la tranche polie d'un échantillon de YSZ .....	61
Figure I- 7 : faciès de rupture de la YSZ.....	61
Figure I- 8: Image EBSD acquise par T.Douillard [INSA Lyon] sur un échantillon de YSZ .....	62
Figure I- 9 : impact de l'usinage sur la couleur de la YSZ .....	62
Figure I- 10 : diagramme de diffraction des neutrons à $t_0$ ( $\lambda = 1,2251 \text{ \AA}$ ) .....	63
Figure I- 11: diagrammes DRX de la poudre de projection et de la YSZ (massif et broyée) à $t_0$ .....	64
Figure I- 12 : courbes contrainte-déformation de traction monotone .....	65
Figure I- 13 : rupture dans un congé d'une éprouvette de traction.....	65
Figure I- 14 : déformations transverse et axiale moyennes (jauges).....	66
Figure I- 15 : courbes monotones en flexion 4 points (lot V2) .....	66
Figure I- 16 : courbes contrainte-déformation estimées en flexion 4 points .....	67
Figure I- 17: essai instrumenté en flexion 4 points (échantillon du lot V2) .....	67
Figure I- 18: évolutions des déformations (jauges) avec l'épaisseur de dépôt .....	68
Figure I- 19 : influence de l'épaisseur sur le comportement en flexion 3 points.....	68
Figure I- 20 : cyclage des éprouvettes de 500 $\mu\text{m}$ et 2 mm à $t_0$ .....	69
Figure I- 21 : comparaison d'un essai de traction et flexion .....	70
Figure I- 22: essais de micro-indentation Knoop réalisés sur des dépôts de 500 $\mu\text{m}$ (FE2 <sub>1</sub> , FE2 <sub>2</sub> , FE2 <sub>3</sub> )....	72
Figure I- 23a et 21b: probabilité de rupture en flexion 3 points .....	74
Figure I- 24a, b et c : endommagement de la YSZ en DT sur une plaque à $t_0$ .....	76
Figure I- 25 : complaisances $C$ et $C_{entaille}$ .....	77
Figure I- 26 : courbes V-K <sub>I</sub> des plaque PF2 et PF3. ....	78
Figure I- 27 : courbes V-K <sub>I</sub> de la plaque PF2 <sub>1</sub> . Influence de $C_{matériau}$ .....	80

## Chapitre II

Figure II- 1: schématisation du diagramme de l'air humide.....	83
Figure II- 2 : thermogramme de la YSZ 0,5 mm d'épaisseur à $t_0$ .....	84
Figure II- 3 : micrographie de l'échantillon analysé par microsonde de Castaing ( <i>Jean Louis Longuet</i> )... 85	85
Figure II- 4 : diffractogramme d'échantillons massifs vieillis à 134°C-100 % HR ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ).....	85
Figure II- 5 : diffractogrammes d'échantillons massifs et broyés ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) .....	86
Figure II- 6: évolution du diagramme de diffraction des neutrons ( $\lambda = 1,2251 \text{ \AA}$ ) .....	86
Figure II- 7 : schématisation du mécanisme de fissuration .....	92
Figure II- 8 : évolution de l'intensité diffusée avec le vieillissement de la YSZ .....	93
Figure II- 9 : détermination du bruit de fond.....	93

Figure II- 10 : évolution des courbes de traction monotones avec le vieillissement .....	95
Figure II- 11 : comportement mécanique des éprouvettes vieilles de flexion 1 mm .....	96
Figure II- 12 : comportement dissymétrique d'un dépôt de 1 mm vieilli à 90°C -55 % HR .....	96
Figure II- 13: comparaison traction/flexion avec le vieillissement de la YSZ .....	97
Figures II- 14 : évolution du module d'élasticité à 60°C .....	98
Figures II- 15 : évolution du module d'élasticité à 90°C à gauche, superposition des conditions à droite..	99
Figure II- 16 : évolution du module d'élasticité à l'autoclave .....	100
Figure II- 17 : évolution des modules de flexion en fonction de l'épaisseur des dépôts .....	101
Figures II- 18a et b : évolution des contraintes à rupture à 60°C. ....	103
Figures II- 19a et b : évolution des contraintes à rupture à 90°C (à gauche), résumé des évolutions (à droite) .....	104
Figure II- 20 : évolution de la contrainte à rupture en autoclave .....	105
Figures II- 21 : évolution des contraintes à rupture à 90°C-55 % HR (programme de fissuration, lot FE2) .....	106
Figure II- 22 : évolution du module d'élasticité à partir d'essai de DT .....	107
Figure II- 23 : loi de fissuration de la YSZ vieilles .....	108
Figure II- 24 : évolution des propriétés mécaniques en flexion et double torsion .....	109
Figure II- 25 : recuit à 134°C sous vide : évolution du module de flexion.....	110
Figure II- 26 : recuit à 134°C sous vide et traitement sous eau : évolution de la contrainte à rupture .....	110

## Chapitre III

Figure III- 1: vieillissement accéléré de la YSZ .....	114
Figure III- 2 : régressions linéaires obtenues pour les 4 conditions de vieillissement .....	115
Figure III- 3: représentation de $n_{reg}$ en fonction du rapport $P_{vapeur} / P_{Atmosphérique}$ .....	116
Figure III- 4: estimation de l'énergie d'activation moyenne .....	117
Figure III- 5: évolution du $\chi^2$ en fonction de la contrainte seuil.....	117
Figures III- 6a et 6b: évolution du $\chi^2$ (a) et du $R_w$ (b) en fonction de l'énergie d'activation $E_a$ (kJ.mol <sup>-1</sup> ) .	118
Figures III- 7: évolution des paramètres $b_0$ (a), $\sigma_s$ uniforme (b), $\alpha$ (c) et $\beta$ (d) en fonction de l'énergie d'activation $E_a$ (kJ.mol <sup>-1</sup> ) .....	119
Figures III- 8a et 7b: Evolution du $\chi^2$ (a) et du $R_w$ (b) en fonction de l'énergie d'activation $E_a$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	120
Figures III- 9: évolution des paramètres $b_0$ (a), $\sigma_s$ uniforme (b), $\alpha$ (c) et $\beta$ (d) en fonction de l'énergie d'activation $E_a$ (kJ.mol <sup>-1</sup> ) .....	121
Figure III- 10: évolution de $\chi^2$ en fonction de l'énergie d'activation $E_a$ (kJ.mol <sup>-1</sup> ) .....	122
Figure III- 11: pertinence des résultats en fonction du modèle utilisé.....	122
Figure III- 12: comparaison des trois modèles pour chaque lot d'éprouvette .....	123
Figures III- 13a, b, c et d: évolution des contraintes à ruptures à partir d'un modèle optimisé à 7 paramètres pour les conditions de vieillissement accélérées en enceinte (a, b, c) et autoclave (d) ...	124
Figures III- 14a et 13b: évolution des contraintes à ruptures pour les conditions à 20°C .....	126

## Références bibliographiques

Figures C- 1 : schématisation et micrographies MEB de l'état de surface des revêtements de YSZ avec le vieillissement .....	131
---	-----

# Liste des Tableaux

## Partie A

Tableau 1a : Structures cristallographiques stables de la zircono .....	12
Tableau 2 : propriétés mécaniques de la 3Y-TZP en fonction de différents ajouts de dopants .....	13
Tableau 3 : résumé des techniques destructives et non destructives pour la mesure des contraintes résiduelles [58] .....	25
Tableau 4 : conditions de projection étudiées et caractérisées en flexion 4 points à température ambiante [67] .....	30
Tableau 5 : contraintes résiduelles obtenues par Baradel sur un substrat en acier. Les contraintes sont en compression dans dépôt de YSZ [64] .....	31
Tableau 6 : synthèse des propriétés mécaniques de la YSZ 7- 8 % massique autoportée .....	33
Tableau 7 : paramètres de la loi de comportement pour une YSZ d'environ 600 $\mu\text{m}$ d'épaisseur [81] .....	35
Tableau 8 : évolution du taux de porosité (quantifié par différentes techniques) en fonction de la morphologie de la poudre de départ [86] .....	36
Tableau 9 : évolution du taux de porosité en fonction de la granulométrie de la poudre HOSP [87] .....	37
Tableau 10 : ténacité de la YSZ .....	41

## Partie B

Tableau B- 1: conditions de stockage en enceintes climatique .....	44
Tableau B- 2: complaisance INSTRON pour les cellules de 50 N et 500 N.....	50

## Chapitre I

Tableau I- 1 : paramètres de projection des dépôts de YSZ .....	59
Tableau I- 2 : planning des projections et nomenclature des lots associés .....	59
Tableau I- 3 : répartition du taux de défauts à dans la YSZ à $t_0$ .....	61
Tableau I- 4 : correspondance entre les Z éléments et les facteurs de diffusion en diffraction des neutrons [111] .....	63
Tableau I- 5 : bilan des essais de traction à $t_0$ .....	66
Tableau I- 6 : propriétés mécaniques des éprouvettes de flexion 4 points instrumentées .....	68
Tableau I- 7 : module d'élasticité pour différents lots et épaisseurs de dépôt .....	69
Tableau I- 8 : récapitulatif des modules de la YSZ sur des dépôts de 0,5 mm et 2 m .....	71
Tableau I- 9 : résumé des contraintes à rupture en flexion 3 points.....	73
Tableau I- 10 : paramètres de Weibull à $\sigma_s = 0$ .....	73
Tableau I- 11 : ténacité évaluée par SENB sur un revêtement de 2 mm.....	74
Tableau I- 12 : données expérimentales des relaxations (complaisance C).....	78
Tableau I- 13 : résumé des données expérimentales de DT .....	79
Tableau I- 14: paramètres A et n de la loi de propagation de la YSZ à $t_0$ .....	80

## Chapitre II

Tableau II- 1 : conditions et durées de stockage.....	84
Tableau II- 2 : quantification du taux de fissures avec le vieillissement accéléré de la YSZ en enceinte climatique .....	87
Tableau II- 3: quantification du taux de fissures après vieillissement accéléré en autoclave.....	88
Tableau II- 4 : micrographies MEB de la YSZ dans issues des traitements en enceinte à 90°C -55 % HR .....	89
Tableau II- 5 : micrographies MEB de la YSZ dans la conditions 134°C-100 % HR.....	90
Tableau II- 6 : concentrations relatives en hydrogène mesurées par DNPA .....	93
Tableau II- 7 : évolution du paramètre A avec le vieillissement par DNPA .....	94

Tableau II- 8 : valeurs de module issues du lot FE2 .....	100
Tableau II- 9 : évolution du module par DMA .....	101
Tableau II- 10 : résumé des évolutions du module en fonction de la technique de caractérisation sur les dépôts de 2 mm (Flexion, DMA, grindo) .....	102
Tableau II- 11 : paramètre B et élastiques en DT avec le vieillissement de la YSZ.....	107
Tableau II- 12 : paramètres de la loi de fissuration de la YSZ avec le vieillissement .....	108
Tableau II- 13 : tailles des défauts apparents .....	109
Tableau II- 14a à 8d : valeurs des modules d'élasticité obtenus en flexion 3 points avec le vieillissement	138
Tableaux II- 15a, b, c et d : valeurs des contraintes à rupture obtenus en flexion 3 points avec le vieillissement .....	139

### Chapitre III

Tableau III- 1: paramètres moyens $n_{reg}$ et $b_{reg}$ .....	116
Tableau III- 2 : pressions partielles en eau pour les différentes conditions de vieillissement .....	116
Tableau III- 3 : contraintes à ruptures en flexion 3 points obtenues à basse température.....	125
Tableau III- 4 : évolution du $\chi^2$ et du $R_w$ pour les conditions de vieillissement naturelles en fonction de la méthode d'analyse statistique .....	125
Tableau III- 5 : résumé des paramètres optimisés en onction de l'approche statistique utilisée .....	127

## FOLIO ADMINISTRATIF

### THESE SOUTENUE DEVANT L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON

NOM : Leclercq Thomas  
Prénoms : Gaëlle Gabrielle

DATE de SOUTENANCE : 10/01/2014

TITRE : Etude du comportement thermomécanique de la YSZ projetée plasma sous vieillissement hydrique

NATURE : Doctorat Génie des matériaux  
Ecole doctorale : Matériaux de Lyon

Numéro d'ordre : 2014ISAL0002

Spécialité : Microstructure, comportement mécanique et macroscopique des matériaux

#### ABSTRACT :

Yttria Stabilized Zirconia (YSZ) coatings, deposited by plasma sprayed process, are refractory ceramics mostly used as the Thermal Barrier Coating (TBC) applications. The low YSZ thermal conductivity associated to the good mechanical resistance ensures a high performances and efficiencies of these TBC. The structure and the complex microstructure are responsible for the mechanical properties and must be controlled.

Like brittle ceramic materials, the YSZ is affected by degradation at low temperature due to water vapor. Material ageing results from the progressive degradation of the mechanical properties (such as fracture strength and Young's modulus), which seem to decrease in time and accelerate by the temperature. In this study, the mechanical properties have been evaluated by means of three-point bending tests at room temperature. The observations of the structure and the microstructure are respectively investigated by X-ray diffraction and SEM-technique with material ageing. An analytical model is suggested in order to predict the evolution of the properties under humidity atmosphere. Material ageing can be explained by a significant microstructural modification of the cracks density. The activation energy of this phenomenon is about  $70 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

*KEYWORDS: YSZ, ageing, mechanic, slow crack growth*

#### RESUME :

La YSZ déposée par projection plasma est la céramique communément utilisée pour les applications de barrières thermiques (TBC : thermal barrier coating). Sa faible conductivité thermique associée à ces bonnes propriétés mécaniques lui assure de hautes performances et de bons rendements aux TBC. La structure et la microstructure complexe de ce matériau sont responsables de ces propriétés mécaniques et doivent être contrôlées par le procédé.

Tout comme les céramiques monolithiques, la YSZ se dégrade à basse température et sous vapeur d'eau. Le vieillissement résulte en une dégradation progressive des propriétés mécaniques (contrainte à rupture et module d'Young) qui semblent diminuer dans le temps et accélérée par la température. Dans cette étude, les propriétés mécaniques ont été évaluées par flexion 3 points à température ambiante. Les investigations structurales et microstructurales ont été déterminées dans le temps respectivement par diffraction des rayons X et au microscope électronique à balayage. Un modèle analytique a été proposé afin de pouvoir prédire l'évolution des propriétés mécaniques du matériau pour un stockage en atmosphère humide. Le vieillissement met également en évidence une modification importante du réseau de fissures du matériau. L'énergie d'activation moyenne de la dégradation est évaluée à environ  $70 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

*MOTS-CLES : YSZ, Vieillissement, mécanique, Fissuration lente*

Laboratoire (s) de recherche : Laboratoire microstructure et comportement

Directeurs de thèse: Chevalier J. et Lambert S.

Président de jury : Estevez R.

Composition du jury : Denoirjean A., Bertrand G., Olagnon C., Huchet G.