



HAL
open science

Fonctionnalisation de barrières thermiques aéronautiques YSZ issues de la voie sol-gel : mesure de température et diagnostic de l'endommagement par fluorescence

Etienne Copin

► **To cite this version:**

Etienne Copin. Fonctionnalisation de barrières thermiques aéronautiques YSZ issues de la voie sol-gel : mesure de température et diagnostic de l'endommagement par fluorescence. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. Ecole des Mines d'Albi-Carmaux, 2015. Français. NNT : 2015EMAC0011 . tel-01304767

HAL Id: tel-01304767

<https://theses.hal.science/tel-01304767>

Submitted on 20 Apr 2016

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

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

École Nationale Supérieure des Mines d'Albi-Carmaux conjointement avec l'INP Toulouse

Présentée et soutenue par :

Étienne Copin

le jeudi 10 décembre 2015

Titre :

Fonctionnalisation de barrières thermiques aéronautiques YSZ issues de la voie sol-gel : mesure de température et diagnostic de l'endommagement par fluorescence

École doctorale et discipline ou spécialité :

ED MEGEP : Génie mécanique, mécanique des matériaux

Unité de recherche :

Institut Clément Ader - FRE CNRS 3687, site de l'École des Mines d'Albi-Carmaux

Directeur/trice(s) de Thèse :

Yannick Le Maout

Philippe Lours

Jury :

Alain Garcia (Chargé de recherches), Université de Bordeaux, Rapporteur

John R. Nicholls (Professeur), Université de Cranfield, Rapporteur

Florence Ansart (Professeur), Université de Toulouse III, Président

Jean-Christophe Batsale (Professeur), Université de Bordeaux, Examineur

Nicole Frety (Professeur), Université de Montpellier, Examineur

Yannick Le Maout (Professeur), École des Mines d'Albi-Carmaux, Directeur

Philippe Lours (Professeur), École des Mines d'Albi-Carmaux, Co-directeur

Thierry Sentenac (Maître assistant HDR), École des Mines d'Albi-Carmaux, Encadrant

À ma famille

Remerciements

Avant toutes choses, je tiens à remercier mes encadrants, Yannick, Philippe et Thierry, pour m'avoir permis de réaliser cette thèse et pour leur encadrement durant ces trois années. Je leur suis particulièrement reconnaissant de la liberté et la confiance qu'ils m'ont accordée pour mener ces travaux.

Je souhaite remercier mes rapporteurs Alain Garcia et le professeur John Nicholls, ainsi que tous les membres du jury, le professeur Florence Ansart, le professeur Nicole Frety et le professeur Jean-Christophe Batsale, pour avoir accepté d'évaluer mon travail.

Je souhaite également dire un grand merci à Fabien Blas sans lequel je n'aurais pu aller bien loin au CIRIMAT, et pour son aide tout au long de la thèse, et à Stéphane Amiel, qui n'a pas été de trop pour m'aider à finaliser le banc de mesure au cours de la dernière année. Je pense également à Xavier Massol et Thran thi Haoi Giang pour leurs contributions à ces travaux au travers de leurs stages respectifs.

Je remercie aussi l'ensemble du personnel du laboratoire ICA pour leur accueil, leur sympathie et leur aide. Je pense tout particulièrement à Rémi, Didier, Jean-Michel, Serge, Karim, Aurélien, Esther et Cathy. Je n'oublie pas non plus l'aide apportée par de nombreuses personnes du CIRIMAT, et en particulier celle de Guillaume Pujol, de Florence Ansart et de Sandrine Duluard.

Enfin je tiens à remercier les nombreuses personnes qui ont eu la gentillesse de consacrer un peu de leur temps à mes recherches et mes requêtes parfois inhabituelles, dont notamment Nathalie Rocher de l'ICA-Toulouse, Sophie Gouy et Philippe de Parseval du Centre de Microcaractérisation Raymond Castaing, Sylvain Derick, Christophe Furger Jean-François Veneau et Laurent Massol de Led Engineering Development, Jacques Rouquette de l'Institut de Technologies Avancées en sciences du Vivant, et Bruno Caillier du centre Universitaire Jean-François Champollion.

*Sur le plan personnel, je remercie ma famille et mon épouse Yijing pour leur soutien. Je remercie bien entendu tous mes collègues du bureau des c***** pour l'ambiance cordiale de ces trois années propice à se sortir la tête de la thèse, Jérèm, Paul, André, Minou, Ludo, Petitou, Quentin, Patou, Théo et Jérémy, ainsi que l'ensemble des doctorants et post-doctorants du laboratoire pour la super ambiance.*

Liste des abréviations

BT	Barrière thermique
CCD	<i>Charge-coupled device</i>
CET	Coefficient d'expansion thermique
CIRIMAT	Centre Inter-Universitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux de l'université de Toulouse
CMAS	Composés de calcium-magnésium-aluminium-silicium
CMOS	<i>Complementarity metal-oxide-semiconductor</i>
CND	Contrôle non destructif
CNRS	Centre national de la recherche scientifique
CTS	État de transfert de charge
DRX	Diffraction des rayons X
DTEB	Différence de température équivalente de bruit
Dy	Dysprosium
EB-PVD	Procédé de dépôt par évaporation sous vide sous faisceau d'électrons
EDS	Spectromètre à dispersion d'énergie des rayons X
Er	Erbium
Eu	Europium
EVE	Étude vidéométrique de l'écaillage
FOD	<i>Foreign object damage</i>
FRF	Fonction de réponse à une fente
FWHM	Largeur à mi-hauteur
ICA	Institut Clément Ader
ICCS	<i>International center for diffraction data</i>
ICP	Spectrométrie de masse avec couplage à effet inductif
IR	Infrarouge
LAAS	Laboratoire d'analyse et d'architecture des systèmes de Toulouse
LED	Diode électroluminescente
MAO	Modulateur acousto-optique
MEB	Microscope électronique à balayage
MPR	Relaxation multi-phonons
NR	Non radiatif
PM	Photomultiplicateur silicium
PMT	Tube photomultiplicateur
PS	Procédé de dépôt par projection plasma
PVP	Polyvinylpyrrolidone
RF	Radiofréquence
Sm	Samarium
SPS	Procédé de frittage flash (<i>Spark Plasma Sintering</i>)

TET	<i>Turbine entry temperature</i>
TGO	<i>Thermally Grown Oxide</i>
Tm	Thulium
T_Q	Température de <i>quenching</i>
TRF	<i>Time resolved fluorescence</i>
UV	Ultraviolet
YAG	Grenat d'aluminium yttrium (Y ₃ Al ₅ O ₁₂)
YSZ	Zircone partiellement stabilisée à l'yttrine

Table des matières

Remerciements	3
Liste des abréviations	5
Table des matières	7
Introduction générale	13
Chapitre 1 : Potentiel des méthodes de photoluminescence pour diagnostiquer l'endommagement et mesurer les températures dans les barrières thermiques aéronautiques YSZ (zircone stabilisée à l'yttrine)	17
Contexte de l'étude	21
1. Les Barrières Thermiques (BT) : Généralités et problématiques associées	21
1.1 Les systèmes métal/BT	21
1.1.1 Principe et structure des systèmes de BT aéronautiques.....	21
1.1.2 Matériaux constitutifs standard.....	24
1.1.3 Procédés d'élaboration de la couche supérieure et microstructures associées	26
1.2 Dégradation en service des BT aéronautiques	32
1.2.1 Principaux modes d'endommagement	32
1.2.2 Importance des variations de température et des gradients de température dans les processus d'endommagement.....	36
1.2.3 Limites des méthodes de mesure de température conventionnelles	36
2. Mesure de température par fluorescence	38
2.1 Rappels sur le phénomène de photoluminescence	38
2.1.1 Définition, mécanismes et manifestations.....	38
2.1.2 Matériaux fluorescents inorganiques	40
2.1.3 Influence de la température.....	42
2.1.4 Autres facteurs d'influence	45
2.2 Mesure de température par fluorescence : Méthodes principales	47
2.2.1 Principe	47
2.2.2 Méthodes temporelles	48
2.2.3 Méthodes intensimétriques	51

3. Application des méthodes de fluorescence à la mesure de température dans le volume et au contrôle non destructif de l'endommagement de systèmes de BT.....	56
3.1 Concept de BT fonctionnalisées.....	56
3.1.1 Spécificités de la matrice YSZ.....	56
3.1.2 BT capteur	57
3.2 État de l'art de l'utilisation de luminophores dans les systèmes de BT ..	58
3.2.1 Mesure de la température.....	58
3.2.2 Contrôle non destructif de l'endommagement de BT.....	67
Bilan du chapitre	73

Chapitre 2 : Matériaux, protocoles expérimentaux et moyens d'essais et de caractérisation de BT YSZ photo-luminescentes déposées par voie sol-gel....

Contexte.....	79
1. Élaboration des systèmes YSZ:Ln³⁺ photoluminescents	79
1.1 Synthèse par voie sol-gel de poudres de zircone fonctionnalisées	79
1.1.1 Principe de la synthèse d'oxydes par voie sol-gel.....	79
1.1.2 Synthèse de gels de zircone YSZ:Ln ³⁺	82
1.1.3 Synthèse de poudres d'aérogel	84
1.1.4 Synthèse de poudres de xérogel.....	84
1.1.5 Traitement thermique additionnel	85
1.2 Élaboration de pastilles par frittage flash (SPS)	86
1.3 Dépôt des BT fonctionnalisées par trempage-retrait.....	87
1.3.1 Préparation des substrats.....	88
1.3.2 Formulation et préparation des sol-chargés.....	89
1.3.3 Dépôt des revêtements par trempage-retrait	90
1.3.4 Conditions de frittage.....	91
1.3.5 Recyclage des poudres d'aérogel	91
2. Caractérisation des systèmes YSZ:Ln³⁺	92
2.1 Analyse par diffraction des rayons X.....	92
2.1.1 Détermination des phases cristallines.....	92
2.1.2 Détermination des paramètres de maille cristalline.....	93

2.2	Caractérisations morphologiques et chimiques	93
2.2.1	Détermination des épaisseurs et des états de surface	93
2.2.2	Microscopie électronique à balayage.....	94
2.2.3	Analyses chimiques par microsonde	94
2.3	Mesure de la conductivité thermique de zircons YSZ:Ln³⁺	94
2.4	Transmission optique dans le domaine UV visible	95
3.	Évaluation des propriétés de photo-luminescence – Moyens d’essais ...	97
3.1	Conception d’un banc d’essai polyvalent pour l’application des méthodes de fluorescence aux systèmes de BT sol-gel.....	97
3.1.1	Rappels des objectifs	97
3.1.2	Présentation du moyen d’essai.....	98
3.2	Évaluation des propriétés de fluorescence	102
3.2.1	Spectres d’excitation	102
3.2.2	Spectres d’émission.....	103
3.2.3	Temps de vie.....	104
	Bilan du chapitre	105
	Chapitre 3 : Synthèse de poudres de zircone YSZ:Ln³⁺ pour le dépôt par voie sol-gel de systèmes de BT capteurs.....	107
	Contexte de l’étude.....	111
1.	Synthèse des poudres de YSZ:Ln³⁺	111
1.1	Sélection des marqueurs photoluminescents.....	111
1.2	Faisabilité de la synthèse par voie sol-gel	113
1.3	Comparaison des poudres issues des voies xérogel et aérogel.....	117
2.	Effets de la concentration en marqueurs sur les propriétés de fluorescence et microstructurales des poudres de YSZ:Ln³⁺	120
2.1	Objectifs de l’étude.....	120
2.2	Impact sur l’intensité de fluorescence	121
2.3	Impact sur le temps de vie de fluorescence	125
2.4	Impact sur la structure cristalline	127

3. Optimisation des compositions des luminophores YSZ:Ln³⁺	130
3.1 Approche : substitution partielle des ions Y ³⁺	130
3.2 Effets de la substitution sur la structure cristalline de la zircone YSZ:Eu ³⁺	131
3.3 Effets de la substitution sur les propriétés de fluorescence de YSZ:Eu ³⁺	132
3.4 Proposition de compositions optimisées	133
4. Propriétés thermiques des luminophores YSZ:Ln³⁺	135
4.1 Conductivité et diffusivité thermique	135
4.2 Stabilité thermique à 1150°C	138
Bilan du chapitre	142

Chapitre 4 : Élaboration de barrières thermiques sol-gel multicouches photoluminescentes.....145

Contexte de l'étude.....149

1. Dimensionnement de systèmes de BT fonctionnalisées

1.1 Objectifs..... 149

1.2 Points clés du dimensionnement de BT capteurs..... 150

1.2.1 Compatibilité des dopants avec la matrice hôte et sa fonction primaire..... 150

1.2.2 Rapport signal sur bruit du signal de fluorescence..... 150

1.2.3 BT arc-en-ciel ou multi-longueurs d'ondes

1.2.4 Performances de la mesure de la température

1.2.5 Plage de variation du temps de vie pour les phénomènes transitoires rapides et les pièces en mouvement

1.2.6 Compromis entre les différents points clés..... 156

1.3 Dimensionnement d'architectures de BT capteurs sol-gel

1.3.1 Compatibilité des activateurs Ln³⁺

1.3.2 Agencement des couches dopées

1.3.3 Épaisseur des couches fonctionnalisées

1.3.4 Propositions de structures de BT capteurs..... 165

2. Étude de prototypes de BT multicouches fonctionnalisées déposées par voie sol-gel	167
2.1 Objectifs de l'étude.....	167
2.2 Faisabilité de la fabrication d'un prototype de BT capteur multi-longueurs d'onde sol-gel.....	167
2.2.1 Architecture prototype de BT arc-en-ciel.....	167
2.2.2 Caractérisations morphologiques et microstructurales	168
2.2.3 Caractérisation de l'architecture multicouches	171
2.2.4 Conclusions.....	175
2.3 Validation du potentiel pour le sondage dans l'épaisseur des propriétés de fluorescence.....	176
2.3.1 Images de l'intensité de fluorescence.....	176
2.3.2 Spectres de fluorescence.....	177
2.3.3 Temps de vie de fluorescence.....	179
Bilan du chapitre	180

Chapitre 5 : Application des méthodes de fluorescence aux systèmes YSZ:Ln³⁺ : diagnostic précoce de l'écaillage de BT sol-gel et détermination de l'histoire thermique183

Contexte de l'étude.....	187
1. Comparaison d'une méthode de thermographie IR et de fluorescence pour le diagnostic précoce de l'écaillage de BT sol-gel	187
1.1 Contexte & Objectifs.....	187
1.2 Diagnostic précoce de l'écaillage de BT sol-gel	188
1.2.1 Défauts de délamination dans les BT sol-gel.....	188
1.2.2 Contrôle non destructif des zones délaminées.....	189
1.3 Dépôt de BT avec un défaut pré-calibré.....	191
1.3.1 Préparation des échantillons.....	191
1.3.2 Caractérisations microstructurales et morphologiques	192
1.4 CND de BT sol-gel par thermographie IR	194
1.4.1 Modèle thermique simple de systèmes de BT endommagés.....	194
1.4.2 Résultats expérimentaux	199

1.5	CND par fluorescence.....	201
1.5.1	Dispositif expérimental.....	201
1.5.2	Résultats.....	202
1.6	Comparaison des méthodes et conclusions	205
2.	Étude du potentiel du luminophore YSZ:Er³⁺ en tant que marqueur de l'histoire thermique.....	208
2.1	Contexte et objectifs	208
2.2	Potentiel des luminophores YSZ:Ln³⁺ en tant que marqueurs de l'histoire thermique.....	208
2.2.1	Principe des marqueurs de l'histoire thermique fluorescents basés sur l'évolution du degré de cristallinité.....	208
2.2.2	Potentiel des luminophores YSZ:Ln ³⁺ synthétisés par voie sol-gel.....	210
2.3	Étude de la cinétique des variations microstructurales et d'intensité de fluorescence à haute température du luminophore YSZ:Er³⁺	213
2.3.1	Évolution de la microstructure et de l'intensité de fluorescence	214
2.3.2	Définition de la durée de traitement thermique.....	216
2.4	Étude de la sensibilité à la température du luminophore YSZ:Er³⁺	217
2.4.1	Effets de la température sur la structure cristalline.....	217
2.4.2	Effet de la température sur l'intensité de fluorescence.....	218
2.4.3	Effet de la température sur le temps de vie.....	220
2.4.4	Conclusion	221
2.5	Vers un capteur de l'histoire thermique fluorescent base YSZ.....	222
2.5.1	Définition d'un paramètre intensimétrique de mesure robuste : méthode de ratio d'intensité.....	222
2.5.2	Validation du concept	223
2.5.3	Revêtement marqueur de l'histoire thermique fluorescent.....	225
	Bilan du chapitre	226
	Conclusions générales et perspectives	229
	Références bibliographiques	237
	Annexes.....	253
	Table des illustrations.....	259
	Table des tableaux.....	269

Introduction générale

Depuis l'apparition des premiers turboréacteurs dans les années 1940, les performances et l'efficacité des moteurs n'ont cessé de croître, avec pour conséquence une augmentation importante de la température dans les zones chaudes des turbines [1,2]. À l'heure actuelle, les températures d'entrée des turbines ou T.E.T. (1300-1500°C en phase de décollage [1,2]) excèdent les capacités de résistance des pièces en superalliages base nickel les constituant ($T_f \approx 1380^\circ\text{C}$ [1]). L'utilisation combinée de systèmes de refroidissement actifs et de **barrières thermiques (BT)** permet de résister à ces températures dans un environnement malgré tout très agressif. Ces BT sont des revêtements complexes multicouches et multi-matériaux de quelques centaines de micromètres à quelques millimètres d'épaisseur qui isolent thermiquement les pièces constitutives des parties chaudes des turboréacteurs et les protègent contre l'oxydation. Le revêtement, constitué d'une couche inférieure d'intermétalliques alumino-formeurs sur lequel croît une fine couche d'oxyde d'aluminium jouant le rôle de barrière de diffusion (*Thermally Grown Oxide* ou TGO), et d'une couche supérieure en **zircone partiellement stabilisée à l'yttrine** ou **YSZ** jouant le rôle d'isolant thermique ($\text{ZrO}_2 + 6-11 \text{ m\% Y}_2\text{O}_3$), contribue à réduire la température des composants métalliques de plus d'une centaine de degrés celsius [1,3]. Selon les composants concernés, la réduction de température dans l'épaisseur de la couche de zircone varie entre **0.5 °C/μm et 0.8 °C/μm** [4].

Industriellement, les BT sont déposées par projection plasma (*plasma spray*, PS) ou évaporation sous vide sous faisceau d'électrons (*electron beam physical vapour deposition*, EB-PVD). La projection plasma est utilisée pour revêtir les composants de chambre de combustion afin de tirer profit de la faible conductivité thermique générée par la microstructure lamellaire obtenue. Le procédé EB-PVD est quant à lui plus adapté aux pièces sollicitées mécaniquement, comme les aubes de turbine, grâce à la structure colonnaire qu'il produit, moins isolante mais plus tolérante aux déformations latérales. Depuis une dizaine d'années, à l'université de Toulouse, le Centre Inter-Universitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (**CIRIMAT**) développe, en collaboration avec l'Institut Clément Ader (**ICA**), un **procédé alternatif** basé sur la technique par **voie sol-gel de trempage-retrait** (*dip-coating*) [5–10]. Cette méthode de dépôt par voie liquide à température ambiante présente l'avantage d'être moins complexe et coûteuse que les procédés standards, et produit une microstructure poreuse isotrope présentant un excellent compromis en termes de performances thermiques et mécaniques.

Les BT sont soumises en service à un environnement thermique et mécanique particulièrement sévère, à l'origine de **nombreux mécanismes de dégradation** (oxydation, écaillage, vieillissement, érosion etc.). La plupart de ces mécanismes sont localisés dans des zones précises du **volume de la BT** et dépendent fortement de la **température**, comme par exemple le phénomène d'écaillage. Celui-ci, résultant de l'amorçage et la propagation

de fissures au niveau de la couche de TGO, est généré par les différences de coefficient de dilatation thermique entre les couches métalliques et céramiques du revêtement. Cependant, les températures dans le volume des BT, et en particulier le **gradient thermique** important qui y règne, ne peuvent être mesurés directement à l'aide de méthodes conventionnelles (thermocouples, peintures thermique et thermographie IR), en raison notamment de l'accessibilité limitée aux zones d'intérêt (ex. à l'interface métal/céramique). Cette **méconnaissance du gradient thermique dans l'épaisseur des BT** limite ainsi la fiabilité des modèles de prédiction de durée de vie disponibles, et entraîne l'instauration de marges de sécurité conservatrices des fréquences de remplacement des composants revêtus.

Une des solutions développée depuis une quinzaine d'année repose sur les méthodes de **thermométrie par fluorescence**, qui sont par ailleurs utilisées pour la mesure de température depuis la fin des années 1930 [11,12]. Ces méthodes exploitent la dépendance à la température de l'**intensité** ou du **temps de vie des émissions de fluorescence** visibles produites en réponse à une excitation lumineuse (typiquement dans l'UV ou le visible) par de faibles quantités d'activateurs photoluminescents présents dans une matrice inorganique. La zircone a la particularité d'accepter aisément dans sa structure cristalline de petites quantités d'**ions lanthanides trivalents photoluminescents Ln^{3+}** , ce qui rend possible l'application directe des méthodes de thermométrie par fluorescence pour **mesurer la température de manière non intrusive**. Par ailleurs, la zircone présente l'avantage d'être **semi-transparente aux longueurs d'onde d'émission et d'excitation visibles** de ces activateurs, ce qui permet la transmission du signal émis par une couche fluorescente à travers toute l'épaisseur d'une BT [13]. Ces propriétés sont à l'origine du concept de BT « **capteur** » [14–16], qui consiste à fonctionnaliser localement des couches du revêtement de zircone YSZ de quelques micromètres d'épaisseur avec des activateurs lanthanides fluorescents de longueurs d'onde d'émission distinctes (BT « **arc-en-ciel** »). Ces couches peuvent être par la suite interrogées optiquement de manière séparée afin, par exemple, de déterminer le **gradient thermique dans l'épaisseur** de la BT.

La **fonctionnalisation** avec des ions lanthanides, tels que les ions europium **Eu^{3+}** ou dysprosium **Dy^{3+}** , de BT en zircone YSZ déposés par **PS** et **EB-PVD** permet ainsi la mesure de la **température** de manière non intrusive **en surface** [17–20], mais surtout au niveau de l'**interface sous-couche/zircone** [21,22] en laboratoire ou sur un banc d'essai moteur [23,24] grâce à des méthodes de thermométrie par fluorescence. Certaines études ont également mis en évidence la possibilité d'utiliser les informations contenues dans le signal de fluorescence en provenance de couches inférieures fonctionnalisées pour réaliser l'**évaluation non destructive** de certains mécanismes d'endommagement difficiles à détecter à partir de simples observations de la surface, tels que certains **processus précurseurs de l'écaillage** [25–27] ou encore **d'érosion** [28,29]. Enfin, les travaux de thèse de Lisa Pin portant sur les revêtements sol-gel ont démontré la faisabilité de la fabrication de poudres de zircone YSZ fonctionnalisées avec des ions erbium **Er^{3+}** et samarium **Sm^{3+}** , ainsi que le dépôt par trempage-retrait à partir de ces poudres, de revêtements multicouches pour la mesure de température [8,30].

Le concept de **BT capteur « arc-en-ciel »** aurait ainsi idéalement le potentiel pour permettre la **mesure 3D de la température et du gradient thermique dans tout le volume de la couche céramique supérieure**, grâce à la fonctionnalisation de plusieurs couches réparties dans l'épaisseur et à l'application des méthodes de mesure de champ de température par thermométrie par fluorescence. À l'heure actuelle, la réalisation d'une telle architecture multicouche uniquement constituée de zircon n'a pas encore été reportée. Par ailleurs, les exemples de mesure de température dans l'épaisseur disponibles dans la littérature ne concernent que la mesure ponctuelle par analyse des temps de vie. Cette méthode est difficile à étendre à la mesure de champs de températures à cause des limitations technologiques des caméras en terme de résolution temporelle vis-à-vis des temps de vie extrêmement courts à haute température ($\ll 1 \mu\text{s}$). Les méthodes intensimétriques de mesure de champs de températures par fluorescence n'ont encore quant à elles jamais été appliquées à la mesure de la température de couches inférieures des revêtements, bien qu'il ait été démontré la possibilité d'obtenir des cartes d'intensité de fluorescence en provenance d'une couche située au niveau de l'interface avec le substrat [25,27]. Enfin, les travaux préliminaires de Lisa Pin [8,30] portant sur la fonctionnalisation des revêtements sol-gel ne concernent que le samarium et l'erbium, qui ne font pas partie des activateurs les plus performants pour la mesure de température au-delà de 1000°C . De nouvelles compositions, incluant éventuellement des activateurs qui n'ont pas ou peu été étudiés dans la zircon, sont ainsi nécessaires au **développement de BT arc-en-ciel permettant la mesure de température dans tout le volume**, qui reste donc une **problématique scientifique ouverte**.

L'objectif de ces travaux de thèse de doctorat est de **développer** et d'**étudier** des **systèmes fonctionnalisés de BT multicouches « capteurs » déposés par trempage-retrait**, et dédiés d'une part à la **mesure du gradient thermique** par des méthodes de **thermométrie par fluorescence**, et d'autre part au **suiti des mécanismes d'endommagement dans l'épaisseur**. Plusieurs problématiques amont y sont abordées. Il est en effet nécessaire d'identifier dans un premier temps de nouveaux activateurs photoluminescents, et de s'assurer que les nouvelles compositions puissent être fabriquées par voie sol-gel et qu'elles conservent les propriétés de la zircon YSZ initiale en tant que matériaux de BT. La mise en pratique du concept d'architecture de BT arc-en-ciel par trempage-retrait fait aussi partie des aspects novateurs du projet. Enfin, le développement au laboratoire ICA de cette thématique a également nécessité la conception d'un moyen de mesure des propriétés de fluorescence, devant permettre à long terme la détermination de champs de gradients thermiques dans l'épaisseur et la détection précoce *in situ* des mécanismes précurseurs de l'écaillage.

Les résultats des travaux présentés dans ce manuscrit sont regroupés en cinq chapitres. Après avoir présenté le contexte et la problématique liée à l'importance de la thermique sur la durabilité des BT, le **chapitre 1** introduit les méthodes de thermométrie par fluorescence et dresse un état de l'art de l'application du concept de BT capteur pour la mesure de température dans le volume et le diagnostic non destructif de l'endommagement des revêtements.

Le **chapitre 2** détaille ensuite l'ensemble des méthodes et des moyens de caractérisation utilisés, notamment les méthodes de synthèse des poudres de zircon fonctionnalisée avec les ions lanthanides trivalents Ln^{3+} retenus (**Ln=Sm, Eu, Dy, Er et Tm**). Les étapes du dépôt des revêtements multicouches par la méthode de trempage-retrait sont également détaillées. Enfin, il décrit le banc de mesure développé pour la caractérisation des propriétés de fluorescence.

L'étude des poudres de zircon YSZ:Ln^{3+} synthétisées est présentée au **chapitre 3**. Les effets de la fonctionnalisation sur les propriétés cristallographiques, thermiques et de fluorescence sont notamment étudiés. Des **compositions optimisées** sont proposées, qui permettent de minimiser l'impact de l'introduction des activateurs sur la structure tout en maximisant l'intensité du signal de fluorescence.

Le **chapitre 4** présente le dimensionnement d'une architecture de **BT arc-en-ciel** contenant trois couches fonctionnalisées, distribuées dans l'épaisseur pour de futures applications de mesure du gradient thermique. Il présente également la caractérisation de revêtements prototypes dopés $\text{Eu}^{3+}\text{-Er}^{3+}\text{-Dy}^{3+}$, déposés par trempage-retrait, afin de valider la faisabilité de la fabrication de ce type d'architecture par ce procédé d'une part, et de confirmer leur potentiel pour le sondage dans l'épaisseur des propriétés de fluorescence d'autre part.

Le **chapitre 5** présente deux exemples simples d'application de ces systèmes fluorescents YSZ:Ln^{3+} . Le premier concerne la comparaison d'une méthode de **thermographie Infrarouge (IR)** simple et d'une **méthode par fluorescence** pour le **contrôle non destructif (CND)** des mécanismes précurseurs de l'écaillage sur des revêtements fonctionnalisés contenant un défaut de décohésion localisé et pré-calibré. Le second a pour objet l'étude du potentiel de la poudre d'aérogel de zircon **YSZ:Er³⁺** en tant que **marqueur fluorescent de l'histoire thermique**, une solution alternative aux peintures thermiques utilisées pour déterminer les températures des composants de turbines lors de tests à haute température en conditions stationnaires.

Enfin, une dernière partie résume les **conclusions générales** de l'étude concernant la pertinence des systèmes de zircon YSZ:Ln^{3+} développés pour la mesure sans contact de la température dans le volume et le diagnostic de l'endommagement de BT. Les perspectives à l'échelle du laboratoire mais également au niveau industriel de ces systèmes et des moyens expérimentaux mis au point y sont notamment présentées.

Chapitre 1

Potentiel des méthodes de photoluminescence pour diagnostiquer l'endommagement et mesurer les températures dans les barrières thermiques aéronautiques YSZ (zircone stabilisée à l'yttrine)

Chapitre 1 : Potentiel des méthodes de photoluminescence pour diagnostiquer l'endommagement et mesurer les températures dans les barrières thermiques aéronautiques YSZ (zircone stabilisée à l'yttrine)

Contexte de l'étude.....	21
1. Les Barrières Thermiques (BT) : Généralités et problématiques associées.....	21
1.1 Les systèmes métal/BT	21
1.1.1 Principe et structure des systèmes de BT aéronautiques.....	21
1.1.2 Matériaux constitutifs standard.....	24
1.1.3 Procédés d'élaboration de la couche supérieure et microstructures associées	26
1.2 Dégradation en service des BT aéronautiques.....	32
1.2.1 Principaux modes d'endommagement	32
1.2.2 Importance des variations de température et des gradients de température dans les processus d'endommagement.....	36
1.2.3 Limites des méthodes de mesure de température conventionnelles	36
2. Mesure de température par fluorescence	38
2.1 Rappels sur le phénomène de photoluminescence	38
2.1.1 Définition, mécanismes et manifestations.....	38
2.1.2 Matériaux fluorescents inorganiques	40
2.1.3 Influence de la température	42
2.1.4 Autres facteurs d'influence	45
2.2 Mesure de température par fluorescence : Méthodes principales	47
2.2.1 Principe	47
2.2.2 Méthodes temporelles	48
2.2.3 Méthodes intensimétriques	51
3. Application des méthodes de fluorescence à la mesure de température dans le volume et au contrôle non destructif de l'endommagement de systèmes de BT.....	56
3.1 Concept de BT fonctionnalisées.....	56
3.1.1 Spécificités de la matrice YSZ.....	56
3.1.2 BT capteur	57
3.2 État de l'art de l'utilisation de luminophores dans les systèmes de BT ..	58
3.2.1 Mesure de la température.....	58
3.2.2 Contrôle non destructif de l'endommagement de BT.....	67
Bilan du chapitre	73

Contexte de l'étude

Les barrières thermiques (BT) sont des revêtements complexes multi-matériaux de quelques centaines de micromètres d'épaisseur qui isolent thermiquement et protègent les superalliages constituant les parties chaudes des turboréacteurs d'aéronefs. Les températures maximales atteintes, les variations de température lors des cycles de fonctionnement et les gradients thermiques qui siègent dans le volume de la couche supérieure des BT en zircon partiellement stabilisé à l'yttrine ($ZrO_2 + 6-11 \text{ m\% } Y_2O_3$, YSZ) jouent un rôle prépondérant dans les mécanismes d'endommagement des BT. Malheureusement, elles ne peuvent pas être mesurées directement par les méthodes conventionnelles du fait notamment des limitations liées à l'accessibilité des zones de mesure (ex. au niveau de l'interface métal/céramique). Ce chapitre a pour but d'illustrer l'intérêt des méthodes de fluorescence comme réponse à certaines problématiques de suivi de l'endommagement et de mesure de température dans le volume de systèmes de BT base YSZ. Il se divise en 3 parties:

- présentation des systèmes de BT, des problématiques associées à leur endommagement, leurs liens avec la température et les difficultés à la déterminer dans le volume,
- définition du phénomène de photoluminescence et présentation des méthodes principales de mesure de température par fluorescence,
- présentation du concept de BT « capteur » et état de l'art de l'application des méthodes de fluorescence pour le diagnostic thermique et de l'endommagement.

1. Les Barrières Thermiques (BT) : Généralités et problématiques associées

1.1 Les systèmes métal/BT

1.1.1 Principe et structure des systèmes de BT aéronautiques

Les **zones chaudes des turbines aéronautiques** constituent des environnements hostiles où règnent des **températures largement supérieures à 1000°C**. Les composants de tels systèmes, majoritairement de nature métallique, sont alors susceptibles d'être affectés par de nombreux phénomènes préjudiciables pour leur durabilité : oxydation, fluage, corrosion, fatigue thermique etc. Les performances en termes de rendement et de durabilité des premières générations de turbines ont ainsi été rapidement limitées par la température de fusion des **superalliages base nickel** utilisés dans la fabrication des différents composants tels que les aubes de turbine [1].

Ces alliages, originellement sélectionnés pour leurs bonnes caractéristiques mécaniques à hautes températures ($T_f \approx 1380^\circ\text{C}$ pour un alliage de super-nickel typique [1,31]),

maintiennent intactes leur propriétés mécaniques jusqu'à 80% de leur température de fusion. À l'heure actuelle, les températures d'entrée de turbine (typiquement 1480°C en phase de décollage [1,31]) sont telles que ces pièces en l'état ne survivraient pas à plus de quelques heures d'exposition [32]. Cet accroissement des températures de fonctionnement des moteurs a été en grande partie rendu possible grâce à l'utilisation de **Barrières Thermiques (BT)** afin de protéger les composants sensibles à la chaleur. Dans le cas des systèmes métal/BT, il s'agit d'un revêtement de quelques centaines de micromètres à quelques millimètres d'épaisseur dont la fonction est de réduire le flux de chaleur transmis par l'environnement aux composants métalliques qu'il recouvre (Figure 1.1). Par conséquent la température chute significativement dans l'épaisseur de la BT, réduisant la température vue par la surface du métal [1,3]. Comme indiqué sur la Figure 1.1 (b) il est nécessaire d'associer à la BT un système de refroidissement par flux d'air afin de maintenir le gradient thermique entre les deux faces de la BT.

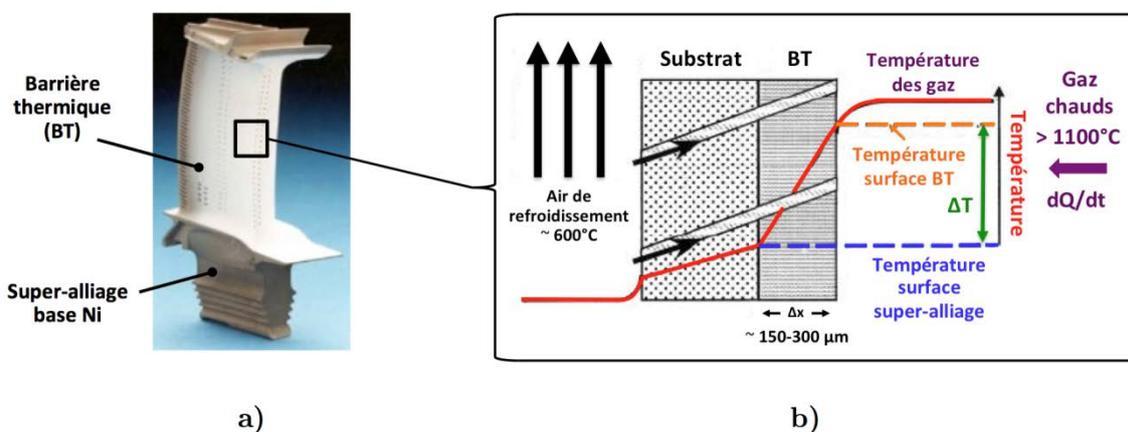


Figure 1.1: (a) Aube de turbine revêtue d'une Barrière Thermique (BT) [33], (b) vue en coupe schématique illustrant le mécanisme par lequel une BT limite la transmission du flux de chaleur au substrat métallique [3].

L'amplitude de la réduction de température est fonction de l'épaisseur de la BT et de l'inverse de la conductivité thermique du matériau qui la constitue [1,3]. À titre d'exemple, les BT standards déposées sur les aubes de turbine de moteurs d'avion permettent une réduction de la température de l'ordre de 120-130°C pour une épaisseur totale d'environ 250 μm [4,31]. Selon le type de composant et de revêtement la **réduction de température** peut atteindre des valeurs de **0.5 -1°C/ μm** [4,20].

La complexité des sollicitations thermiques, mécaniques et chimiques générées par un environnement de turbine nécessite de la part d'une BT de posséder un nombre important de propriétés essentielles, impossibles à réunir dans un matériau unique. Les BT aéronautiques sont donc des **systèmes multicouches et multi-matériaux**. La structure d'un système classique utilisé sur les aubes de turbines est illustrée sur la Figure 1.2. Celle-ci se compose d'une **sous-couche** (*Bond Coat*) en contact avec le substrat et d'une **couche supérieure isolante** (*Top Coat*) séparées par une **couche d'oxyde dont la croissance est thermiquement activée** (*Thermally Grown Oxide* ou **TGO**).

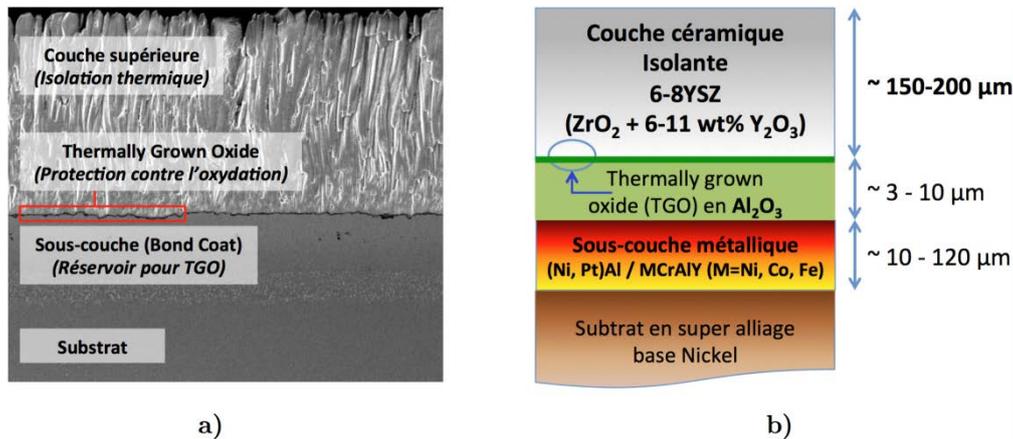


Figure 1.2: (a) Micrographie de la section d'une BT déposée par évaporation sous vide sous faisceau d'électrons (EBPVD), (b) représentation schématique de la structure d'une BT[33,34].

Le terme de barrière thermique au sens strict fait référence à la combinaison de la couche de céramique et de la sous-couche. Chacune de ces couches remplit un rôle spécifique:

i. **Couche supérieure (*Top Coat*)** [3,33]

Cette couche directement exposée à l'environnement contribue à l'**isolation thermique** du substrat. L'épaisseur de cette couche peut varier de 100 µm à quelques millimètres selon les applications. En plus d'une faible conductivité thermique et d'une certaine résistance à l'érosion et à l'exposition à des températures élevées, cette couche doit aussi posséder une certaine tolérance à la déformation et un coefficient de dilatation thermique élevé pour limiter les contraintes pendant les phases de chauffage et de refroidissement. Les couches supérieures sont ainsi généralement des **oxydes réfractaires**, ces derniers offrant en général le meilleur compromis entre performances thermiques et mécaniques.

ii. **Sous couche (*Bond Coat*)** [3,33]

Cette sous-couche ajoute au système les fonctions de **barrière environnementale** (protection du substrat contre l'oxydation) et assure une meilleure adhésion de la couche réfractaire isolante en permettant la croissance d'une couche d'oxyde stable à sa surface. Il s'agit en général d'une couche d'**intermétalliques alumino-formeurs** de 10 à 120 µm d'épaisseur. Son caractère métallique lui permet ainsi d'accommoder par fluage les contraintes liées aux différences de coefficients de dilatation thermique entre les couches supérieures et le substrat [1,3].

iii. ***Thermally Grown Oxide (TGO)*** [3,33]

Cette **couche d'oxyde** qui sépare la sous-couche et la couche supérieure résulte de l'oxydation thermo-activée de la sous-couche. En tant qu'oxyde stable à cinétique de croissance lente de type parabolique, son rôle est d'assurer une **protection contre**

l'oxydation en limitant la diffusion d'oxygène vers le substrat. Sa nature d'oxyde accroît également la compatibilité et donc l'adhérence avec la couche supérieure.

1.1.2 Matériaux constitutifs standard

Les nombreuses recherches menées aux cours des dernières décennies ont abouti à une combinaison standard de matériaux pour l'industrie aéronautique que l'on retrouve sur la majorité des systèmes.

i. Couche supérieure: zircone yttriée (YSZ)

Le choix d'un matériau céramique pour la couche supérieure découle naturellement des excellentes propriétés réfractaires de cette classe de matériaux dont les principaux avantages résident dans leurs très hauts points de fusion et leurs faibles conductivités thermiques. Le choix s'est rapidement porté sur les céramiques à base de zircone (ZrO_2) qui présentent l'avantage de combiner de bonnes propriétés mécaniques avec une conductivité thermique faible ($2.17 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à 1000°C pour la zircone pure [35]) peu dépendantes de la température dans la plage de fonctionnement des turbines [1]. En particulier, leur coefficient de dilatation thermique (env. $10\text{-}15\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [35,36]) et leur ténacité (env. $6\text{-}30 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ [36]) élevés permettent la réalisation de couples céramique/sous-couche métallique avec des propriétés mécaniques adaptées à une utilisation sur des composants de turbines. Les standards actuels sont les **zircones partiellement stabilisées avec 6 à 11 % en masse d'yttrine Y_2O_3 (6-11 Yttria Stabilized Zirconia ou 6-11YSZ)** qui ont démontrées les meilleures propriétés thermomécaniques parmi les matériaux commercialement disponibles pour la fabrication de BT [1,3,35,37]. La composition la plus commune correspond à une zircone partiellement stabilisée avec **7 % en masse de Y_2O_3 (4 % molaire)**, identifiée comme celle conférant les **meilleures durées de vie en oxydation cyclique à haute température** [38] (Figure 1.3 (a)).

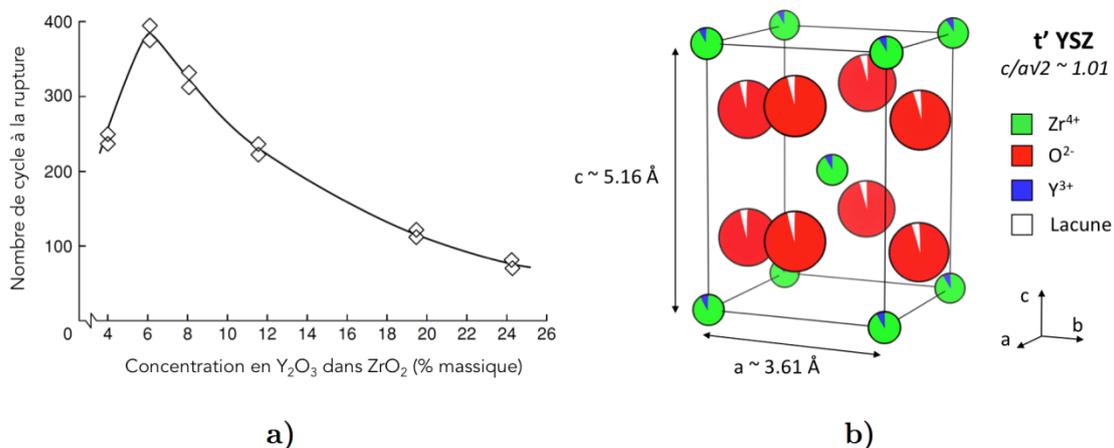


Figure 1.3: (a) Résultats de tests de tenue en oxydation cyclique (9 min de chauffe – 1h à 1100°C – 1h de refroidissement jusqu'à 300°C) de BT en YSZ confirmant l'optimum de concentration en Y_2O_3 dans la zircone ZrO_2 [1,39], (b) Représentation schématique de la maille cristalline primitive de la phase quadratique métastable t' de la zircone 7-YSZ [36,40].

Monoclinique m à température ambiante, la zircone présente un polymorphisme de phase à haute température, cristallisant dans une structure quadratique t à partir d'environ 1100°C [3,36,37], et cubique c au-delà de 2350°C [36], chacune dérivées de la structure fluorine CaF_2 . L'alliage de la zircone à 6-11 % en masse de Y_2O_3 stabilise une **phase quadratique métastable** de la zircone semblable à la phase quadratique haute température (mais de tétragonalité légèrement moindre [41]) en **inhibant la transformation vers une phase monoclinique** ($t' \rightarrow m$) ayant lieu vers 950-1170°C [3,37] (Figure 1.3 (b)). Cette dernière provoque dans la zircone pure un changement de volume de la maille cristalline de l'ordre de 4-4.5% [1,36], entraînant de possibles fissurations à l'origine des faibles performances en cyclage thermique du matériau. La phase quadratique t' présente également de **meilleures performances thermomécaniques** (tenue en oxydation cyclique et ténacité $K_{IC}(t') = 7,7 \text{ MPa.m}^{1/2} > K_{IC}(c) = 2,4 \text{ MPa.m}^{1/2}$ [42]) que la zircone complètement stabilisée dans la structure cubique c obtenue pour des concentrations en Y_2O_3 supérieures à 12-15 % en masse [7,42], comme illustré sur la Figure 1.3 (a).

L'ajout d'ions yttrium qui se substituent aux ions Zr^{4+} dans le réseau cristallin introduit un grand nombre de défauts ponctuels sous forme de **lacunes d'oxygène** pour compenser la charge des ions Y^{3+} [43]. En plus de contribuer à la **stabilisation de la phase t'** , ces dernières fournissent des **sources efficaces de dispersion des phonons**. Le matériau résultant possède ainsi une conductivité thermique plus faible et indépendante de la température, en particulier lorsque celle-ci est élevée [44–46] ($1.32 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à 1000°C [35]). La zircone peut également accueillir dans sa structure cristalline des ions métalliques de nature différente ayant pour effet de stabiliser la phase t' et/ou de réduire davantage la conductivité thermique. En particulier la substitution de tout ou partie des atomes d'yttrium par de petites quantités d'**éléments de la famille des lanthanides** (ou ions terre rares), de rayon ionique proche mais de masse beaucoup plus importante, tels que le praséodyme (Pr^{3+})[45,47], le néodyme (Nd^{3+})[45,47], le gadolinium (Gd^{3+})[45,47–49], le dysprosium (Dy^{3+})[50], l'erbium (Er^{3+})[45,47] ou l'ytterbium (Yb^{3+})[45,47,50] permet de réduire significativement la conductivité thermique de ZrO_2 (>40%) tout en stabilisant la phase quadratique t' ou cubique. Le développement de ce nouveau type de composition constitue l'une des pistes à l'étude pour l'amélioration des performances des BT base zircone actuelles ; cette amélioration étant motivée par le souhait des acteurs du secteur d'accroître la durabilité et les performances des moteurs [45–48,51–53]. Par ailleurs, la plupart de ces dopants confèrent également des **propriétés de fluorescence** au matériau, qui peuvent alors être exploitées pour déterminer la température ou le degré d'endommagement du revêtement (cf. section 3 p. 56).

ii. Couche d'oxyde (TGO) : Alumine α ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)

La couche de TGO consiste en une couche d'alumine α ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) de quelques micromètres d'épaisseur produite par l'oxydation de la sous-couche. Du fait de sa cinétique de croissance lente de type parabolique, l'alumine est l'un des oxydes les plus stables. Elle protège ainsi mieux le substrat de l'oxydation induite par la diffusion aisée des ions O^{2-} au

travers de la couche de YSZ contenant un grand nombre de lacunes d'oxygène [3]. Elle possède également l'avantage d'être compatible avec la zircone yttrée, jouant ainsi un rôle important dans l'adhérence de cette dernière [3].

iii. Sous-couche (*Bond Coat*) : MCrAlY ou (Ni, Pt)Al

Selon les cas, deux types d'intermétalliques alumino-formeurs sont utilisés industriellement pour la fabrication de BT aéronautiques : les MCrAlY et les aluminures de nickel stabilisés avec du platine (Ni, Pt)Al. Dans le premier cas, il s'agit d'un intermétallique de formule générale MCrAlY où le M peut être du Ni et/ou du Co ou du Fe. La présence de chrome augmente la réparabilité de la sous-couche en accroissant l'activité de l'aluminium, ce qui lui permet de diffuser plus rapidement [1,31,54]. L'yttrium améliore quant à lui l'adhérence de la couche d'alumine en fixant les atomes de soufre diffusant depuis le substrat [55]. L'autre alternative consiste en une couche de NiAl créée par diffusion d'aluminium à la surface du superalliage de nickel, et stabilisée avec du platine. Le dépôt d'une fine couche d'environ 8 μm platine avant la diffusion d'aluminium permet d'augmenter la stabilité du revêtement au-delà de 1000°C en stoppant l'interdiffusion entre la sous-couche et le substrat [31]. Les sous-couches en MCrAlY possèdent de meilleures propriétés mécaniques que les (Ni, Pt)Al mais sont moins stables thermodynamiquement [1,31].

1.1.3 Procédés d'élaboration de la couche supérieure YSZ et microstructures associées

Deux procédés de dépôt ont émergé au cours de la deuxième moitié du XX siècle, chacun conduisant à une structure de revêtement bien spécifique : le procédé de projection plasma (PS) et le procédé d'évaporation sous vide sous faisceau d'électrons (EB-PVD).

i. Dépôt par Spray Plasma (PS) [3,56]

Historiquement, la méthode de PS fut la première utilisée industriellement pour déposer des BT en YSZ. Le matériau à déposer est introduit sous la forme d'une poudre ou d'un fil dans une torche plasma qui va jouer le rôle d'un spray. La chaleur générée par le plasma provoque la fusion ou l'amollissement du matériau qui est projeté sous forme de fines gouttelettes sur le substrat (Figure 1.4). La projection plasma génère une **microstructure lamellaire** qui présente un réseau de fissures parallèles à la surface du substrat (Figure 1.4 (b)). Cette microstructure présente une porosité élevée et contient également de nombreuses impuretés sous forme de produits d'oxydation. La quantité de ces derniers peut être réduite en utilisant une version du procédé sous atmosphère contrôlée ou sous vide partiel (*Vacuum Assisted Plasma Spray, Low pressure Plasma Spray* etc.). La configuration de ces fissures et pores augmente la dispersion des phonons [3,45], réduisant ainsi la conductivité thermique par rapport à la zircone yttrée dense (0.8 W.m⁻¹.K⁻¹ [31]), mais entraînant en contrepartie une diminution de la résistance à l'érosion.

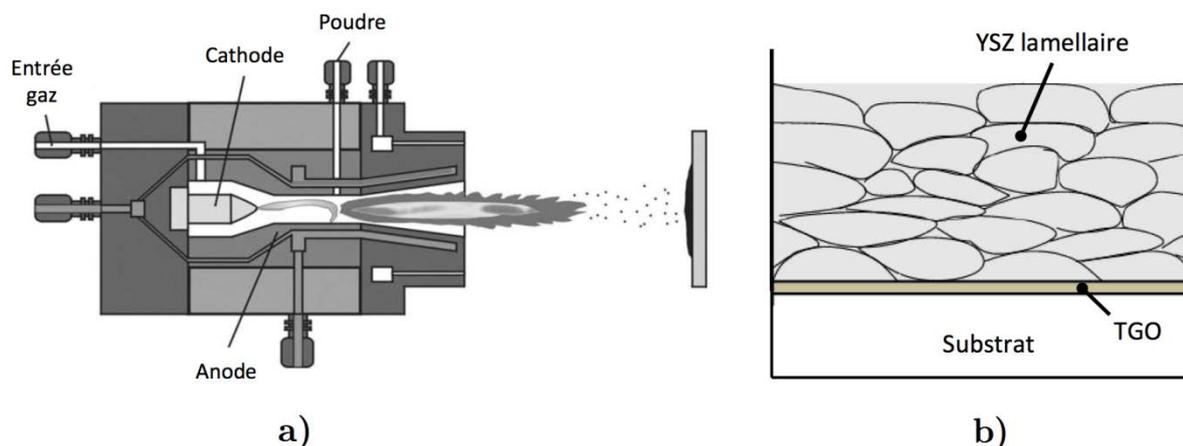


Figure 1.4: (a) Section d'une torche de spray plasma [1], (b) microstructure d'une BT en YSZ déposée par le procédé de spray plasma [33].

Le procédé est assez flexible et permet de recouvrir rapidement de larges surfaces avec des épaisseurs importantes (typiquement 4 à 9 kg/h [56]). Il est donc principalement utilisé pour protéger de grandes pièces non sollicitées mécaniquement mais soumises à des températures extrêmes (ex. parois de chambre de combustion).

ii. Dépôt par EB-PVD [3,33]

Le dépôt de BT par EB-PVD (Figure 1.5) est plus récent. La pièce à revêtir est placée dans une chambre sous un vide secondaire (typiquement 10^{-7} mbar). Un faisceau d'électrons est focalisé sur le matériau à déposer (matériau cible) qui est sous forme de lingots cylindriques ou de pastilles. La chaleur intense produite entraîne la fusion du matériau cible et la formation d'une vapeur d'atomes qui vont alors se déposer sur la pièce à revêtir placée au-dessus du matériau cible. Cette méthode génère la croissance d'une structure de grains en colonnes perpendiculaires de 5 à 30 μm de diamètre à la surface du substrat (Figure 1.5).

Cette **microstructure colonnaire** présente l'avantage de mieux accommoder les contraintes mécaniques de tension parallèles à la surface car les colonnes peuvent s'ouvrir légèrement (CET de $16 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ contre $10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour une BT PS [31,35]). Les BT déposées par EB-PVD sont également statistiquement plus fiables et possèdent une plus grande résistance à l'érosion et à la fatigue thermique [37,43,57] ; utilisées sur des aubes de turbine, les BT EB-PVD présentent des durées de vie 10 fois supérieures à celles de BT déposées par PS [51]. De plus l'état de surface final très lisse rend inutile tout ré-usinage à des fins d'amélioration de l'aérodynamisme.

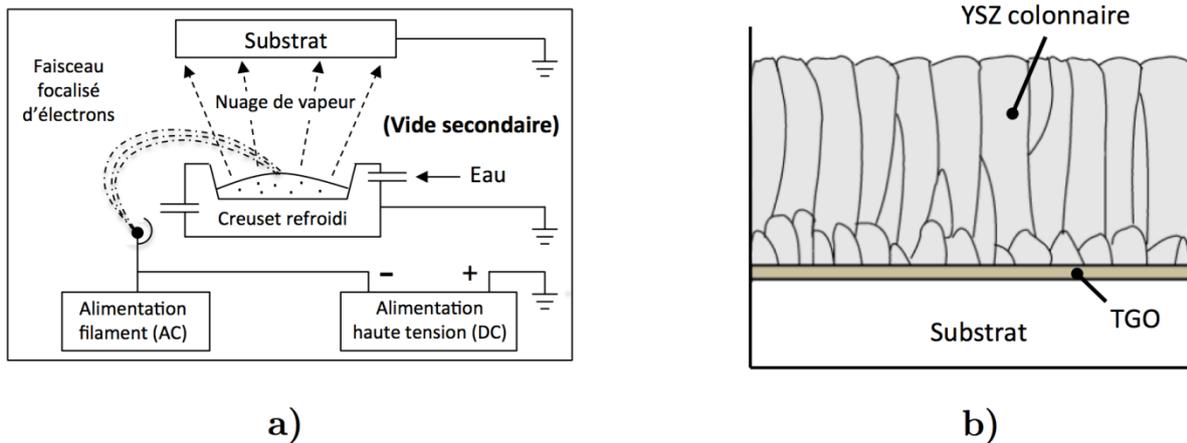


Figure 1.5: (a) Représentation schématique du principe de l'évaporation sous vide sous faisceau d'électrons (EB-PVD) [58], (b) vue en coupe schématique de la structure d'une BT déposée par EB-PVD [33].

En revanche, la conductivité thermique de ces revêtements est supérieure du fait de la porosité ouverte inter-colonne ($1.6 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ contre $0.8 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ [31]). D'autre part, les vitesses de dépôt sont largement inférieures pour un coût de revient et une complexité plus importants (typiquement $25 \mu\text{m}/\text{min}$ [33]). À cela s'ajoute la difficulté de revêtir des pièces complexes du fait de la directionnalité du procédé lié au déplacement en ligne droite des atomes dans le vide. Ce procédé est donc en général réservé au revêtement de petites pièces sollicitées mécaniquement telles que les aubes de turbines.

iii. Nouveau procédé alternatif : dépôt par voie sol-gel [8–10]

La PS et l'EB-PVD, procédés bien connus mais complexes et coûteux dans leur mise en œuvre, permettent d'obtenir des microstructures spécifiques dont les avantages et les inconvénients sont en grande partie liés à leur directionnalité. De nombreuses recherches ont été menées et sont toujours en cours pour tenter de mettre au point de nouvelles méthodes de dépôt moins onéreuses et plus simples qui permettraient d'obtenir des microstructures plus isotropes. Les travaux menés au cours des dernières années au Centre Inter-Universitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (institut Carnot CIRIMAT) ont abouti au développement d'une méthode de **dépôt de BT type YSZ par voie sol-gel selon le procédé de trempage-retrait ou *dip coating*** [6–10,42,59] (Figure 1.6). L'Institut Clément Ader, associé à ces recherches, a démontré la tenue en oxydation cyclique de ce nouveau type de revêtement [5,8,59–61].

Ce **procédé de chimie douce par voie liquide** consiste à tremper les pièces à revêtir dans un sol formé après l'hydrolyse et la polymérisation inorganique d'un alkoxyde de zirconium, et contenant une suspension de particules de YSZ elles-mêmes issues d'une synthèse par voie sol-gel. Lors du retrait de la pièce, une fine couche de sol chargé reste adhérente au substrat. L'épaisseur de la couche dépend principalement de la viscosité du sol, de la vitesse de trempage et de retrait ainsi que du temps d'immersion. Après évaporation du solvant, l'opération est répétée jusqu'à atteindre l'épaisseur totale désirée (typi-

quement 130-150 μm pour une dizaine de trempages). Un cycle de traitement thermique à 1100°C permet alors de fritter le revêtement pour obtenir la phase quadratique métastable t' -YSZ. Une description plus détaillée du procédé et des mécanismes mis en jeu est proposée au chapitre 2.

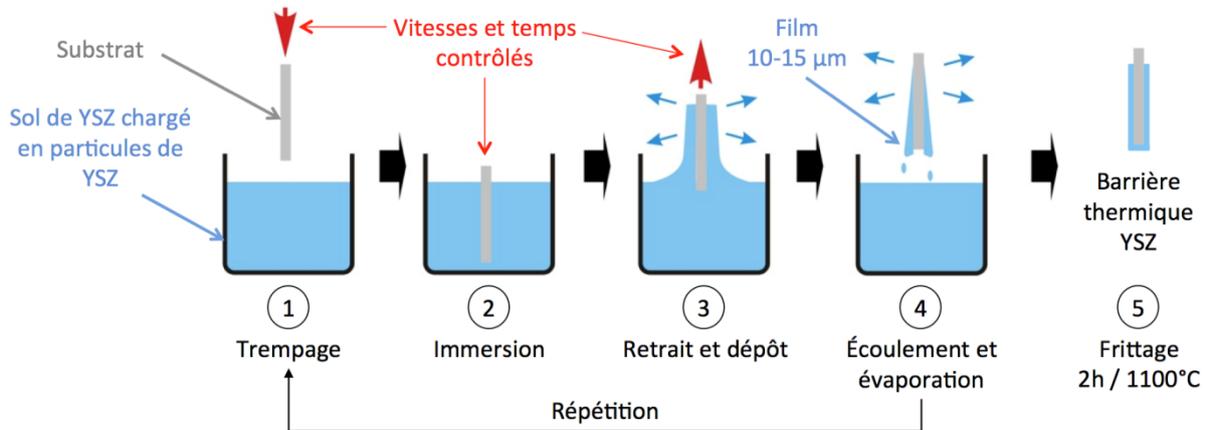


Figure 1.6: Illustration des étapes du procédé de trempage-retrait (*dip-coating*) pour le dépôt de BT en zircon YSZ [8].

Les proportions de cations dopants Y^{3+} et d'ions zirconyles introduits lors de la synthèse correspondent aux proportions finales dans la zircon dopée [9,36]. Initiée par un mélange homogène de précurseurs en phase liquide, la voie sol-gel permet donc un **contrôle aisé et précis de la composition** conduisant à l'obtention de revêtements de composition homogène de grande pureté. Le procédé offre ainsi une très grande flexibilité pour l'étude et l'optimisation de nouvelles compositions. Les travaux de Céline Viazzi [7,9] ont montré qu'une concentration minimale en $\text{YO}_{1.5}$ de 9.7 mol% garantit la cristallisation de la zircon YSZ produite par voie sol-gel dans la phase quadratique métastable t' désirée pour une application « barrière thermique » (rapport de tétragonalité $c/a\sqrt{2} = 1.010$). La microstructure du revêtement se présente sous la forme d'un réseau très poreux de particules de YSZ (entre <1 et $30 \mu\text{m}$) issues de la charge initiale, liées entre elles par le sol cristallisé (Figure 1.7 (a)). L'importante porosité équiaxe suggère que les propriétés thermiques et mécaniques de ce type de revêtement pourraient être intermédiaires entre celles des revêtements EB-PVD et PS.

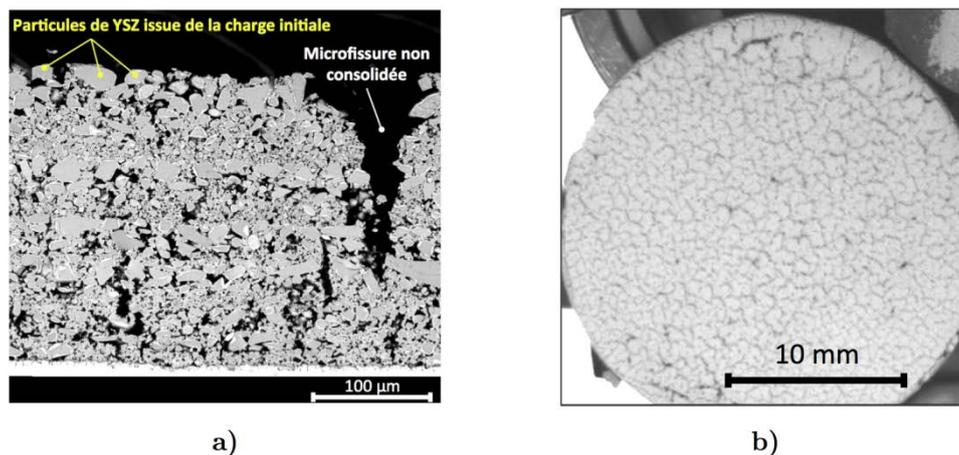


Figure 1.7: (a) Micrographie de la section d'une BT déposée par voie sol-gel, (b) image de la surface d'une BT par voie sol-gel après 1025 cycles d'une heure à 1100°C montrant le réseau de microfissures en surface caractéristique de ce type de revêtement [8].

La surface des revêtements présente un réseau stable de microfissures perpendiculaires au substrat généré lors du refroidissement post-densification par le relâchement des contraintes résiduelles dues aux différences de coefficient de dilatation thermique de YSZ et du substrat métallique. Les travaux récents de L. Pin [5,8,60] ont montré qu'après une étape de consolidation via le colmatage partiel des fissures par *spray-coating* d'une suspension de particules de YSZ suivi d'un nouveau cycle de frittage, ce type de BT présente une résistance à l'écaillage en oxydation cyclique équivalente à une BT standard EB-PVD (plus de 1000 cycles d'une heure à 1100°C suivi de 5 minutes de refroidissement jusqu'à 40°C sans endommagement notable). Il est par ailleurs estimé que la présence de ce réseau de microfissures permette une meilleure accommodation des contraintes thermomécaniques.

Indépendamment des avantages en termes de propriétés physiques des revêtements, le procédé sol-gel par trempage-retrait nécessite des budgets d'investissement et de fonctionnement très largement inférieurs à ceux requis pour les procédés PS et EB-PVD, en raison du faible coût et de la simplicité des équipements nécessaires à sa mise en œuvre (autoclave, *dip-coater*, four classique etc.) ainsi qu'aux conditions de dépôt favorables (température ambiante et pression atmosphérique). Le Tableau 1.1 ci-dessous dresse une liste non exhaustive des principaux avantages et inconvénients des 3 procédés.

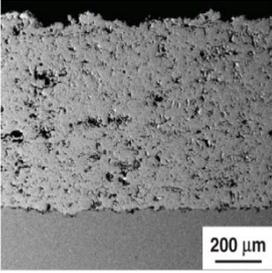
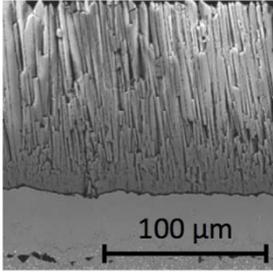
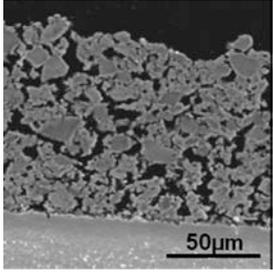
	Spray Plasma	EB-PVD	Trempage-retrait
Microstructure	 <p>Lamellaire</p>	 <p>Colonnaire</p>	 <p>Réseau poreux équiaxe</p>
Avantages	<p>Faible conductivité thermique ($0.8 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [31])</p> <p>Vitesses de dépôt élevées et grande capacité de recouvrement (4 à 9 kg/h [56])</p>	<p>Bonne accommodation des contraintes mécaniques latérales</p> <p>Bonne résistance à l'érosion</p> <p>Meilleure tenue en oxydation cyclique sur aubes</p>	<p>Homogénéité et contrôle précis et aisé des compositions</p> <p>Dépôt à T et P ambiante</p> <p>Compromis entre les propriétés thermiques et mécaniques des BT EB-PVD et PS ?</p>
Inconvénients	<p>Résistance à l'érosion moindre</p> <p>Accommodation des contraintes latérales faible</p> <p>Moins bonne tenue en oxydation cyclique</p>	<p>Structure moins isolante ($1.6 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) conduisant mieux le rayonnement</p> <p>Contrôle des compositions finales plus complexe</p> <p>Écaillage brutal sur de larges surfaces exposant le substrat</p>	<p>Procédé en développement (non testé en conditions industrielles)</p> <p>Procédé en deux étapes plus long (dépôt + frittage)</p> <p>Homogénéité des dépôts et contrôle des épaisseurs fortement sensibles aux conditions expérimentales</p>
Investissement	€€€€	€€€€€	€
Fonctionnement	€€€	€€€€€	€

Tableau 1.1: Éléments de comparaison des principaux avantages et inconvénients des procédés Spray Plasma, EB-PVD et trempage-retrait pour le dépôt de BT aéronautiques.

1.2 Dégradation en service des BT aéronautiques

1.2.1 Principaux modes d'endommagement

Les BT sont utilisées pour protéger des composants dans des environnements particulièrement hostiles et sont par conséquent elles-mêmes sujettes à l'endommagement. Leur dégradation découle des évolutions des structures et des compositions liées aux interactions avec un environnement oxydant à hautes températures. Celles-ci se combinent aux fortes contraintes mécaniques (ex. force centrifuge) et thermomécaniques (ex. contraintes dues à la différence des coefficients de dilatation thermique de chacune des couches de la BT) et aux éventuelles agressions extérieures (ex. impact de particules) subies pour provoquer la déformation, la fissuration et finalement la rupture de tout ou partie des BT.

i. Oxydation cyclique de la sous-couche [10,62–65]

Les sous-couches en aluminure de nickel sont affectées par un phénomène appelé « *rumpling* », qui se traduit par l'augmentation graduelle de la rugosité de leur surface au cours du temps passé à haute température (Figure 1.8). Ce phénomène se produit principalement lors de l'oxydation cyclique, quand la température varie de manière répétée de la température ambiante à la température de service ($> 1100^\circ\text{C}$).

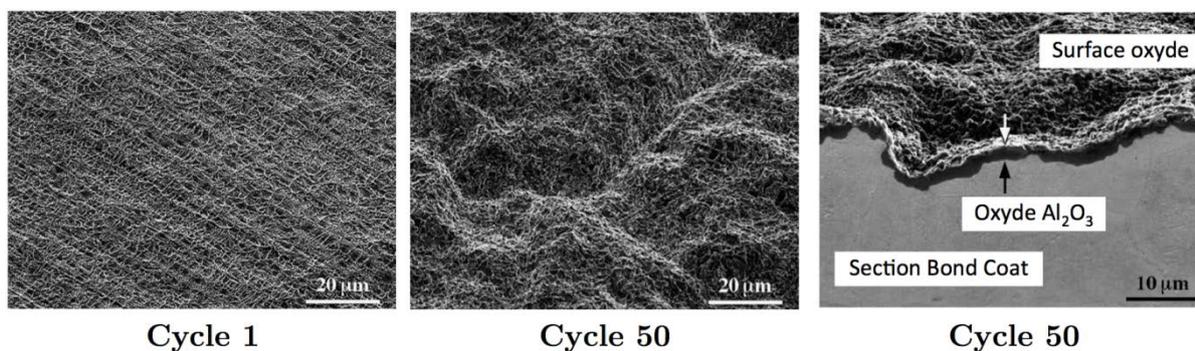


Figure 1.8: Illustration du phénomène de *rumpling* d'une couche de liaison type $(\text{Ni}, \text{Pt})\text{Al}$ entre le 1^{er} et le 50^{ème} cycle d'une heure à 1200°C [65].

Les origines possibles du *rumpling* sont multiples. Par exemple, la relaxation des contraintes élastiques de compression à l'intérieur de la couche de TGO, provenant de sa croissance et des différences de CET entre ces deux couches, peut provoquer la déformation plastique de la surface de la sous-couche [8,10,64]. D'autres travaux suggèrent que des transformations de phases dans la sous-couche, causées par l'appauvrissement en Al résultant de la formation de la couche de TGO et de la diffusion vers le substrat, jouent également un rôle dans le développement des déformations. Enfin, le mode d'oxydation et dans une moindre mesure l'état de surface initial ont également une influence sur le « *rumpling* » des sous-couches de type $\beta(\text{Ni}, \text{Pt})\text{Al}$. Les ondulations de la surface alors provoquées (Figure 1.8) favorisent la décohésion de la couche de TGO et la formation de fissures en son sein pouvant conduire par la suite à l'écaillage de la BT.

ii. Écaillage des BT [8,66,67]

L'écaillage des BT intervient au refroidissement lors des cycles thermiques. Il se manifeste par la propagation rapide de fissures, le plus souvent au niveau de la couche de TGO. Ces fissures conduisent à la perte d'une partie voire de l'ensemble du revêtement céramique isolant dans les cas les plus extrêmes, laissant ainsi le substrat exposé (Figure 1.9).

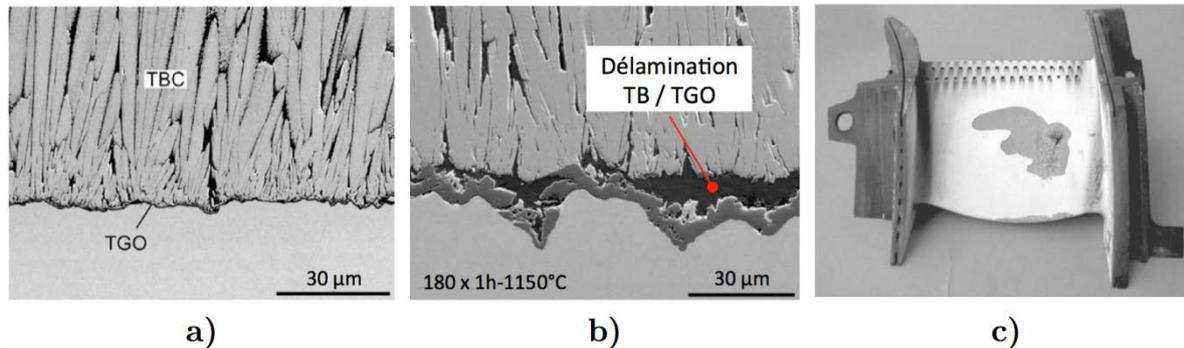


Figure 1.9 : Illustration du phénomène de l'écaillage de BT: micrographie de l'interface d'une BT EB-PVD (a) à l'état initial, (b) après 180 cycles de 1h à 1150°C montrant la propagation de zone de délamination à l'interface avec le TGO, le rumpling de la couche de liaison et la croissance de la couche de TGO [26] ; (c) photographie d'une BT EB-PVD écaillée sur une aube de turbine issue d'une zone de hautes pressions [1,68].

La création et la propagation des fissures sont initiées par des mécanismes complexes qui font intervenir la présence de défauts initiaux (ex. microfissures générées lors du dépôt [26]), les phénomènes d'oxydation, ainsi que les évolutions des champs de contraintes et des propriétés d'adhésion de la BT. En particulier, la croissance de la couche de TGO et la **différence des coefficients de dilatation thermique** entre cette dernière et la sous-couche (respectivement de $8-9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ et $10-16 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [1,35]) génèrent des **contraintes de compression importantes** (env. 4 GPa [69]) **au niveau de la couche d'oxyde lors du refroidissement** depuis les températures de service ($> 1000^\circ\text{C}$) jusqu'à la température ambiante. Le relâchement de l'énergie élastique alors stockée constitue la force motrice du processus d'écaillage. On distingue deux mécanismes principaux:

- **Le flambage** (Figure 1.10 (a)): Il est prépondérant dans les zones de faible adhérence dans lesquelles peut s'amorcer une fissure interfaciale, comme par exemple dans les zones déjà fragilisées par le phénomène de « *rumpling* ». Les contraintes de compression dans la couche d'oxyde conduisent alors au flambage de la couche localement délaminée, causant la formation d'une **cloque**. Dans le cas où l'adhérence de la couche d'oxyde dans les zones voisines reste suffisamment importante, la rupture a lieu à terme dans la couche d'oxyde (Figure 1.10 (a) 5 et 6). En revanche dans le cas contraire la propagation des fissures à l'interface conduit à l'augmentation de la surface de la zone de flambage (Figure 1.10 (a) 3 et 4). Ce mécanisme concerne les revêtements fins ou de grande longueur de décohérence tels que les BT EB-PVD. Les zones écaillées sont ainsi en général importantes, pouvant même concerner l'ensemble de la BT par coalescence des zones de flambage.

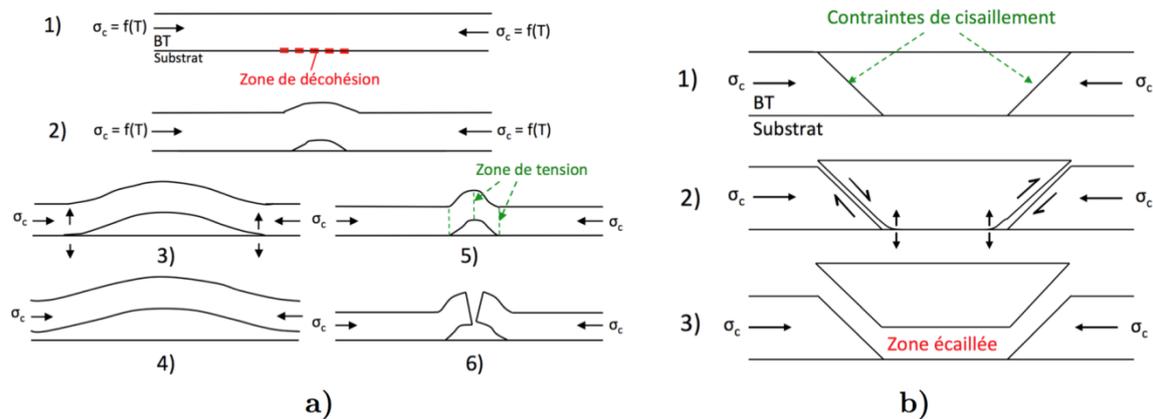


Figure 1.10: Illustration des mécanismes d'écaillage d'une BT [67] :

(a) par flambage, (b) par effet de coin .

- **Effet de coin** (Figure 1.10 (b)): l'écaillage par effet de coin est observé lorsque l'énergie d'adhésion du revêtement est supérieure à son énergie de rupture. Dans ce cas les contraintes thermiques de compression dans la couche d'oxyde provoquent préférentiellement la fissuration de celle-ci par cisaillement. Par la suite le développement et la propagation de fissures à l'interface provoquent l'écaillage. Les zones écaillées par effet de coin sont en général de petite surface et sont localisées dans des endroits isolés.

Les phénomènes d'écaillage sont particulièrement indésirables, car ils laissent potentiellement de larges zones du substrat exposées, mais sont également insidieux. La propagation du phénomène de flambage est difficilement détectable de manière non destructive et intervient souvent de manière soudaine par coalescence des zones endommagées. La prévention du phénomène d'écaillage conditionne en grande partie la mise en place de marges de sécurité conservatrices concernant les routines de remplacement des aubes de turbines.

iii. Vieillessement [22,70]

Une longue exposition de YSZ à des températures supérieures à 1300°C provoque la ségrégation des ions yttrium aux joints de grains [1]. Les zones ainsi appauvries en ions Y^{3+} peuvent alors subir une transformation de la phase tétragonale métastable t' vers un mélange de phase tétragonale stable et cubique. Au refroidissement, la phase tétragonale peut se transformer en phase monoclinique. Ce phénomène, appelé vieillissement, n'est que peu observé sur des pièces en service. Il reste malgré tout indésirable car cette transformation, qui s'accompagne d'un changement de volume de la maille cristalline, peut provoquer la formation de fissures qui dégradent les propriétés mécaniques de la BT.

iv. Infiltration de CMAS dans les BT [71,72]

L'attaque des BT par les composés CMAS (dépôts d'oxydes de Ca, Mg, Al, Si) a pour origine l'ingestion de particules par le moteur (poussières, sables, débris divers etc.) et les températures extrêmes qui y règnent. Lorsque la température de surface des composants dépasse 1240°C, elle provoque la fusion des CMAS qui y sont déposés. Du fait de ses

bonnes propriétés de mouillage, le liquide résultant est alors susceptible de s'infiltrer dans la BT via la porosité. Ce processus est particulièrement exacerbé dans le cas des BT EB-PVD pour lesquelles la porosité inter-colonne facilite l'infiltration par capillarité. La profondeur de pénétration des CMAS est fonction de leur température de fusion (1240°C) et du gradient thermique dans l'épaisseur de la BT. Au refroidissement la solidification des CMAS provoque une densification des régions infiltrées et donc la rigidification locale d'une couche supérieure du revêtement de zircone. Celle-ci entraîne la dégradation des propriétés thermomécaniques de la BT, en particulier sa tolérance à la déformation. Les contraintes thermiques élevées alors générées lors des phases de chauffage et de refroidissement du revêtement provoquent localement dans ce dernier l'amorçage de fissures parallèles au substrat pouvant conduire à terme à la délamination et l'écaillage de la BT.

v. Érosion des BT [73]

L'érosion est un processus d'endommagement des BT qui résulte de l'impact de petites particules de grande énergie cinétique ingérées par la turbine ou provenant de débris de la turbine elle-même. On distingue 3 mécanismes d'endommagement relatifs à l'érosion selon la morphologie des particules, leur énergie et le type de dégâts qu'elles occasionnent :

- **Erosion pure** (Figure 1.11 (a)): ce mécanisme correspond la détérioration graduelle localisée en surface (20-30 μm) de la couche de céramique YSZ par éjection de fragments suite à l'impact de petites particules de haute vitesse.
- **Dommages de compaction** (Figure 1.11 (b)): il s'agit d'une densification locale de la surface de la BT sans déformation et sans fissuration qui fait suite à l'impact de particules de taille moyenne.
- **Foreign Object Damage (FOD)**, (Figure 1.11 (c)) : l'impact de la BT par des particules de tailles importantes et de grande vitesse engendre la déformation plastique importante de la BT sur une large zone (parfois jusqu'à la sous-couche) qui s'accompagne d'une densification et de fissurations en cisaillement. La zone affectée est significativement plus large que le diamètre moyen des colonnes des BT EB-PVD.

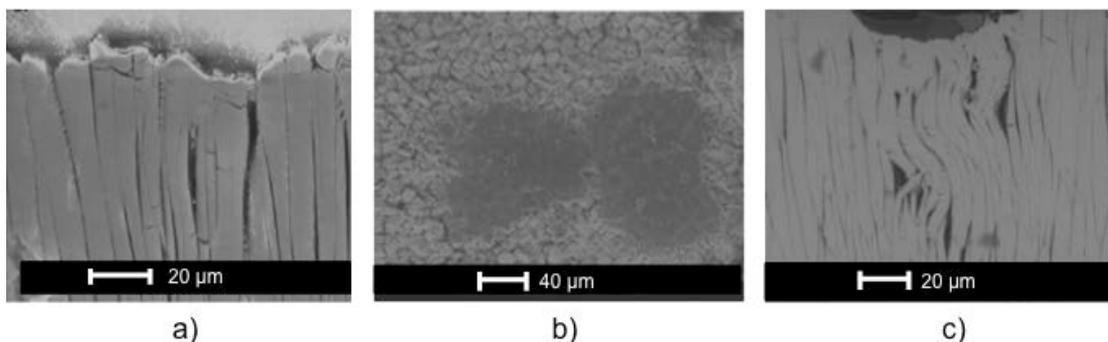


Figure 1.11: Illustration des différents mécanismes d'érosion d'une BT EB-PVD [73]:
(a) érosion, (b) dommages de compaction, (c) Foreign Object Damage.

Le degré d'endommagement généré par l'érosion dépend également de la microstructure des BT, qui détermine le mode de rupture induit par l'impact des particules. La mi-

crostructure colonnaire des BT EB-PVD, qui empêche la propagation de fissures d'une colonne à l'autre, leur confère une résistance à l'érosion plus importante que les BT PS, dont la microstructure lamellaire favorise l'éjection des lamelles faiblement liées.

1.2.2 Importance des variations de température et des gradients de température dans les processus d'endommagement

A l'exception de l'érosion, **la grande majorité des processus de dégradation des BT mais également des composants qu'elles protègent sont thermoactivés** (croissance de grains, diffusion, fluage, écaillage etc.). La température a en particulier un impact important sur la cinétique de croissance de la couche d'oxyde et les éventuels changements de phase de la zircone YSZ. De même, la température au niveau de l'interface couche de liaison/TGO/BT détermine le niveau de contraintes thermiques liées à la différence des coefficients de dilatation thermique entre ces couches, contraintes constituant la force motrice du processus d'écaillage.

Cette dépendance à la température est le plus souvent exponentielle, et de faibles accroissements de température peuvent avoir des conséquences importantes sur l'état de santé des BT. Ainsi, le simple passage de 1010°C à 1064°C multiplie par 3 la vitesse de croissance de la couche d'alumine Al_2O_3 à la surface de la sous-couche et accroît le risque d'endommagement prématuré de la BT [74]. Il a également été démontré qu'une augmentation de 10°C de la température du substrat a un impact de 100% sur les prédictions de durée de vie en fluage et de 30% sur la durée de vie d'oxydation [75]. Par conséquent, **la connaissance précise et le contrôle de la température des composants du système à tous les niveaux (i.e. dans les différentes couches) est un aspect critique, aussi bien lors des phases de dimensionnement et de développement de composants qu'en service.** C'est également un facteur clé pour le développement de modèles prédictifs fiables des différents processus d'endommagement.

1.2.3 Limites des méthodes de mesure de température conventionnelles [15,76,77]

La mesure *in situ* de la température dans les turbines aéronautiques est particulièrement difficile du fait des restrictions posées à l'instrumentation par l'hostilité de l'environnement et de l'accès limité aux zones de mesure, d'autant plus si l'on souhaite déterminer la température des couches présentes sous la surface de la BT. De fait, la plupart des méthodes conventionnelles ne sont pas ou peu adaptées.

Thermocouples : L'usage de thermocouples compte parmi les méthodes les plus répandues dans le secteur industriel. Peu chers, bien maîtrisés et bénéficiant d'une bonne reproductibilité, ils sont en revanche particulièrement intrusifs et manquent de flexibilité pour une utilisation *in situ* dans une turbine. Ils ne fournissent en effet que des informa-

tions ponctuelles à des endroits prédéterminés, et peuvent avoir un impact fort sur l'état thermique du système (phénomène de pont thermique). Par ailleurs, leur installation peut être délicate pour ne pas compromettre l'intégrité des systèmes, en particulier s'il s'agit de mesurer la température sur une aube de turbine en rotation. Enfin leur principe de fonctionnement (par contact) et leur dimension caractéristique ne permettent pas leur utilisation pour la mesure de la température dans l'épaisseur d'une BT (ex. à l'interface couche de liaison/TGO/YSZ).

Peintures thermiques [78–80]: Les peintures thermiques sont utilisées dans le domaine aéronautique en particulier pour le dimensionnement de chambres de combustion. Ces revêtements subissent des changements de couleur définitifs en fonction de la température à laquelle ils ont été soumis, résultats de différentes transformations chimiques et cristallographiques. Ainsi, après un temps fixé de fonctionnement d'une turbine en conditions stationnaires, elles permettent après désassemblage de révéler les champs de température vus par les pièces revêtues. Cependant, le faible nombre de virages disponibles (teintes différentes) et surtout leur caractère discret (7 à 10) limitent fortement la résolution à quelques dizaines voire centaines de degrés. Délicate et subjective (observateur, conditions d'éclairage etc.), l'interprétation des résultats nécessite un opérateur certifié et expérimenté, et seuls de larges changements de couleur peuvent être détectés avec fiabilité. Le caractère irréversible des changements de teintes limite leur domaine d'application à la détermination de l'histoire thermique en régime stationnaire pendant de courtes périodes. Enfin, leur domaine d'application se limite à la mesure de température en surface afin que les changements de teinte soient observables.

Thermographie IR : Les méthodes de thermographie IR ont l'avantage d'être complètement non intrusives. Les mesures sur la zircone sont généralement réalisées dans le domaine d'opacité de la zircone (8-15 μm) [81,82], mais dans ce cas ne concernent que la mesure de la température en surface. Les mesures dépendent de plus des caractéristiques spectrales et des variations d'émissivité de la surface des BT, dont les valeurs peuvent varier avec la température, ou dans le temps suite à la contamination des surfaces exposées par des suies et des poussières. Les approches couplées modèle/mesure basées sur l'inversion de l'équation du transfert radiatif permettent, dans le cas de matériaux homogène semi-transparent, de déterminer le profil de température dans l'épaisseur lorsque les paramètres optiques du matériau sont connus [83–85]. Cependant, l'application de ces méthodes au cas de matériaux hétérogènes diffusants tels que les BT YSZ est beaucoup plus complexe et constitue à l'heure actuelle un problème scientifique ouvert.

La recherche de méthodes alternatives adaptées aux mesures de la température dans l'environnement des turbines et/ou donnant accès aux températures dans le volume des BT constitue donc un enjeu industriel majeur. À l'heure actuelle, l'adaptation des méthodes de thermométrie par fluorescence aux systèmes de BT constitue une alternative prometteuse pour répondre aux deux aspects de cette problématique, i.e. la détermination de la température dans le volume des BT et le diagnostic non destructif de l'endommagement.

2. Mesure de température par fluorescence

2.1 Rappels sur le phénomène de photoluminescence

2.1.1 Définition, mécanismes et manifestations [86–91]

La photoluminescence correspond au phénomène d'émission de lumière par un corps qui fait suite à l'absorption d'énergie lumineuse (photons), et qui englobe les phénomènes de **fluorescence** et de **phosphorescence**. Cette émission est le résultat de **transitions électroniques radiatives** entre états d'énergie excités de la structure électronique des atomes concernés. La Figure 1.12 montre le diagramme de Jablonski général d'une molécule photoluminescente sur lequel sont représentés ses différents états électroniques sous la forme d'une combinaison d'orbitales (états singulets S_0 , S_1 , S_2 etc.) et d'orientations de spin (états triplets T_1 , T_2), eux-mêmes divisés en un certain nombre d'états d'énergie vibrationnelle.

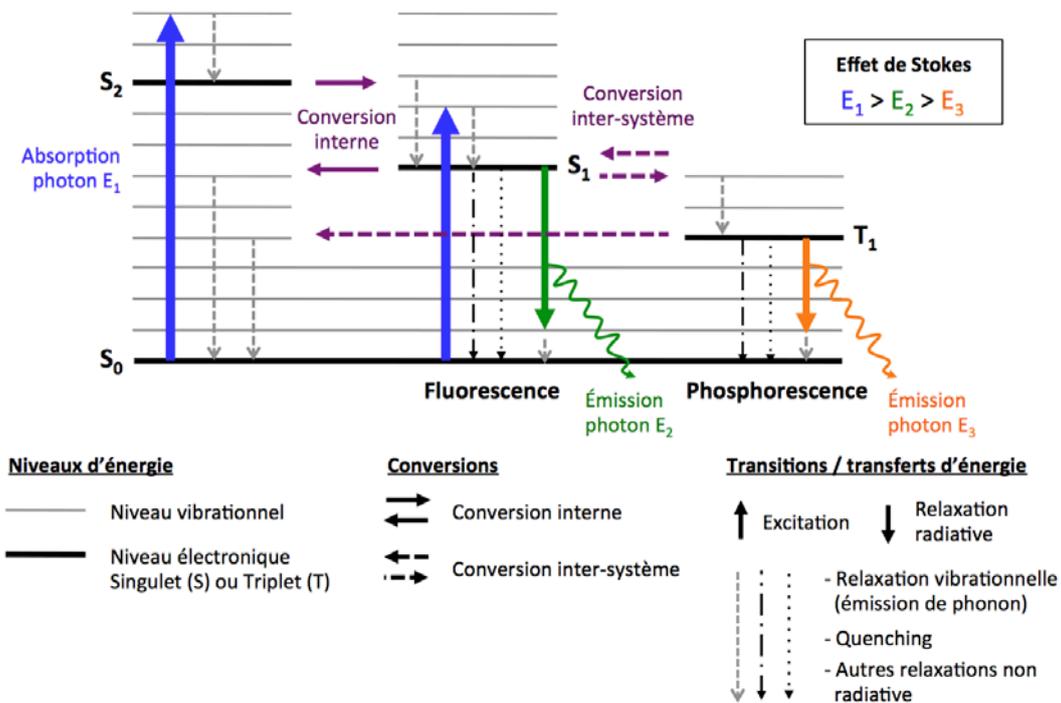


Figure 1.12: Diagramme de Jablonski des niveaux d'énergie d'une molécule illustrant les phénomènes de photoluminescence (fluorescence et phosphorescence) [86].

L'absorption d'un quantum d'énergie suffisant sous la forme d'un photon va promouvoir un électron de l'état fondamental S_0 vers un niveau vibrationnel n de l'état S_1 ou S_2 etc. L'état S_0 étant le seul état d'énergie stable, l'électron excité va donc retourner à l'état fondamental. La Figure 1.12 illustre les différents principaux transferts d'énergie possibles qui peuvent alors accompagner le retour à l'équilibre de l'électron. La photoluminescence correspond aux transitions radiatives qui se traduisent, lorsque que deux niveaux électroniques sont suffisamment distants pour que la relaxation vibrationnelle (émission de

phonons) ne soit pas favorable, par l'émission d'un photon dont l'énergie correspond à la différence d'énergie entre les deux niveaux de transition.

La différence entre la **fluorescence** et la fluorescence réside dans la nature des transitions électroniques en cause. Dans le cas de la fluorescence, la probabilité associée à la transition radiative est grande car permise par les règles de la mécanique quantique (entre deux états de même état de spin, ex. deux états singulet S), ce qui se traduit par un temps de transition très court (<10 ns typiquement). Dans le cas de la **phosphorescence** (transition interdite comme par exemple dans le cas d'une transition d'un niveau triplet T vers un niveau singulet S qui intervient après une conversion inter-système), la probabilité associée étant très faible le temps de relaxation peut être beaucoup plus long car l'électron est temporairement piégé (typiquement de quelques millisecondes voire quelques secondes).

La Figure 1.13 illustre les principales manifestations de la photoluminescence à l'échelle d'une population de luminophores. À chaque transition radiative entre niveaux d'énergie excités correspond un pic d'intensité d'émission visible sur un **spectre de photoluminescence** (Figure 1.13 (a)). La plage de longueurs d'onde de chaque pic est fonction de la différence d'énergie entre les niveaux de transition ainsi que des distributions énergétiques d'un même niveau dans la population de luminophore, propres au matériau concerné. Une partie de l'énergie étant dégradée sous forme de chaleur lors de la relaxation (transition vibrationnelle), la longueur d'onde du photon émis (en général dans la plage 400-700nm) est supérieure à celle du photon absorbé, en général dans l'UV (**effet de Stokes**).

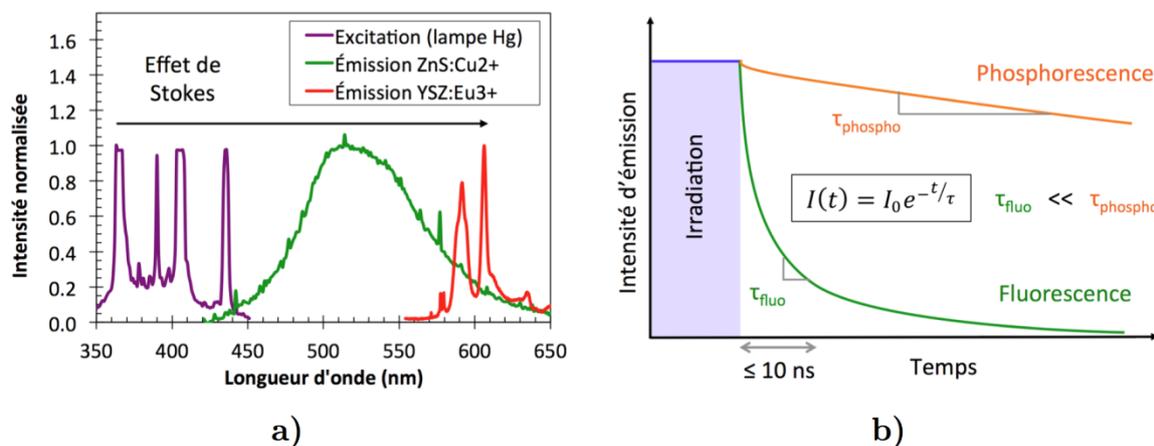


Figure 1.13: (a) Spectres d'émission de ZnS:Cu^{2+} et YSZ:Eu^{3+} sous l'illumination d'une lampe à vapeur de mercure, (b) représentation schématique de l'évolution temporelle de l'intensité de photoluminescence après l'extinction de la source d'excitation [88].

La photoluminescence est également caractérisée par le **temps nécessaire à la relaxation de la population d'atomes excités**, qui se traduit par une baisse de l'intensité émise au cours du temps (Figure 1.13 (b)). En première approximation la dépopulation en électrons d'un niveau d'énergie peut être approchée par un modèle cinétique exponentiel du

premier ordre qui, en admettant que l'intensité émise soit proportionnelle au nombre de centres luminescents, conduit au **modèle de relaxation mono-exponentiel** suivant :

$$I(t) = I_0 e^{-t/\tau} \quad (1.1)$$

où $I(t)$ représente l'intensité de photoluminescence à l'instant t et I_0 l'intensité à l'instant initial $t=0$. La constante de temps du système τ est appelée **temps de vie de photoluminescence**. Dans la réalité, les phénomènes réels sont généralement plus complexes du fait de l'existence de plusieurs états excités potentiels et de nombreux processus compétitifs de relaxation. Il n'est pas rare que la diminution d'intensité au cours du temps présente alors un caractère multi-exponentiel voire non-exponentiel, auxquels cas des modèles plus complexes et plus complets sont nécessaires [16,19,21,89].

2.1.2 Matériaux fluorescents inorganiques [16,86,87,92]

Les matériaux fluorescents inorganiques, appelés aussi **luminophores**, sont des matériaux isolants ou semi-conducteurs composés d'une **matrice hôte** contenant une petite quantité de **centres luminescents aussi appelés activateurs** ou luminophores. Les luminophores se notent en général « matrice:activateur » (ex. ZnS:Cu). L'ajout des activateurs introduit des niveaux d'énergie permis discrets dans la bande interdite entre la bande de valence (BV) et la bande de conduction (BC) de la structure électronique de la matrice isolante. Ces derniers rendent alors possible l'absorption de photons UV-visible et les transitions électroniques radiatives à l'origine du phénomène de photoluminescence (Figure 1.14).

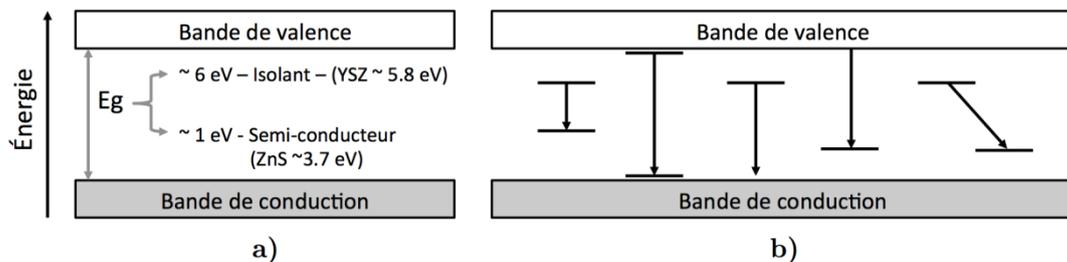


Figure 1.14 : Structure électronique d'un isolant ou semi-conducteur (a) en l'absence de défauts, (b) contenant des activateurs [87]. Les flèches indiquent les transitions électroniques possibles et E_g correspond à l'énergie de gap.

i. Ions activateurs photoluminescents:

On distingue deux familles d'ions activateurs: les métaux de transition et les **ions lanthanides $\text{Ln}^{2+}/\text{Ln}^{3+}$ (terres rares)**. Ces derniers sont particulièrement intéressants car **compatibles avec la zircone YSZ** (cf. paragraphe 1.1.2 p. 24).

La famille des lanthanides est constituée des 15 éléments chimiques de la période 6 de la table périodique des éléments situés entre le baryum ($Z=56$) et le hafnium ($Z=72$). Il

s'agit d'activateurs très appréciés car nombre d'entre eux présentent une grande efficacité quantique à de faibles concentrations sous leur forme Ln^{3+} (ex. le dysprosium (Dy) et l'euporium (Eu)). Ils possèdent tous des orbitales $4f$ partiellement remplies qui ont la particularité d'être enfouies sous les couches externes formées par les orbitales remplies $5s$, $5p$, et $6s$. L'existence d'un couplage spin-orbite fort lève partiellement les restrictions de transition entre niveaux des orbitales $4f$, permettant des émissions de fluorescence en général dans le domaine visible. La configuration électronique externe formée par les orbitales $5s$, $5p$ et $6s$ protège également les orbitales $4f$ de l'influence du champ électrostatique créé par le réseau hôte. Par conséquent la position des niveaux d'énergie des états excités est relativement **peu sensible au champ cristallin de la matrice hôte**, ce qui se traduit sur le spectre de fluorescence par des raies d'émission étroites et bien définies (Figure 1.13 (a)).

De plus, les positions relatives des niveaux d'énergie des ions Ln^{3+} varient tout au plus que d'une centaine de cm^{-1} d'un hôte à l'autre du fait de leur très faible sensibilité au champ cristallin environnant. En 1963, Dieke *et al.* [93] ont calculé et identifié expérimentalement l'énergie de l'ensemble des niveaux électroniques des orbitales $4f$ des ions libres lanthanides Ln^{3+} . Ceux-ci sont représentés dans le **diagramme de Dieke** largement utilisé pour le dimensionnement de luminophores (Figure 1.15).

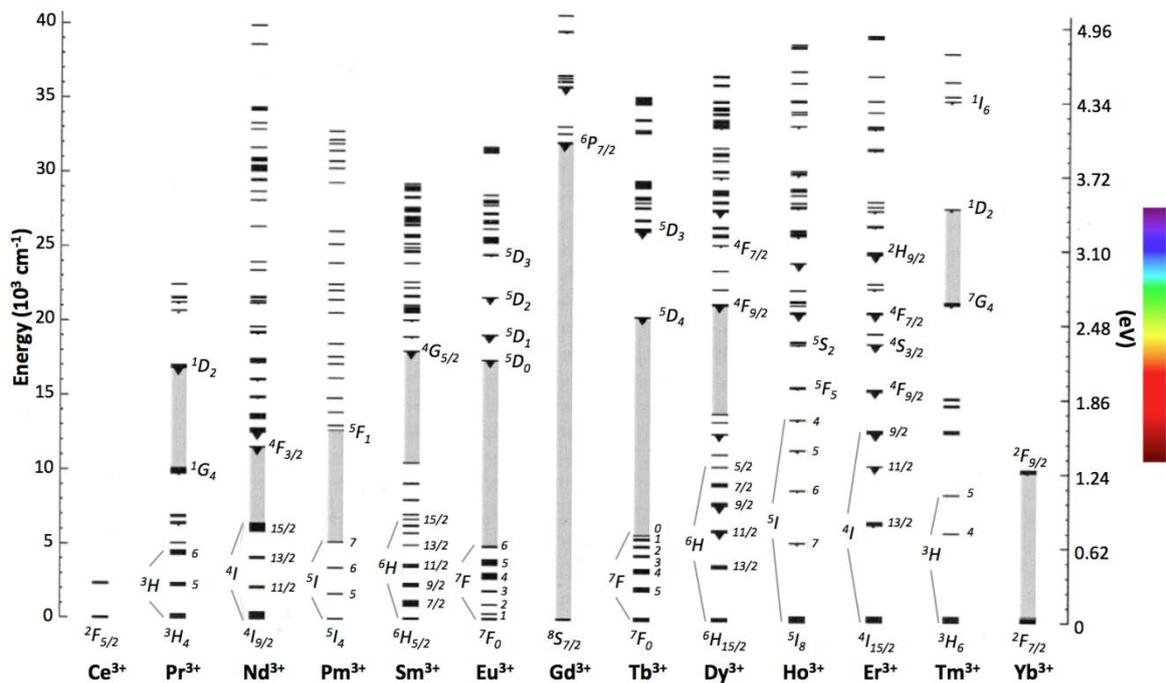


Figure 1.15: Diagramme de Dieke des ions lanthanide trivalents Ln^{3+} [16,93]. Les niveaux émetteurs sont indiqués par une flèche et les bandes grises soulignent le gap énergétique le plus grand pour chaque ion.

ii. Matrices hôtes :

Les matrices hôtes pour la fabrication de luminophores inorganiques sont en général des oxydes tels que le grenat d'yttrium $Y_3(Al,Ga)_5O_{12}$ (YAG) et l'yttrine Y_2O_3 mais également **la zircone ZrO_2** . En particulier la zircone partiellement stabilisée YSZ peut être dopée avec la plupart des ions lanthanide Ln^{3+} tels que le samarium Sm^{3+} [15,30,94], l'euporium Eu^{3+} [15,21,94,95], le gadolinium Gd^{3+} [96], le dysprosium Dy^{3+} [17,23,96], l'erbium Er^{3+} [15,30,94] et le thulium Tm^{3+} [97,98] pour former des solutions solides de substitution fluorescentes à de nombreuses longueurs d'onde réparties dans tout le domaine du spectre visible.

2.1.3 Influence de la température

La température peut affecter de manière importante les propriétés de photoluminescence des luminophores. Les principaux effets observables sur les propriétés d'émissions sont:

- la variation de **l'intensité des pics d'émission**,
- la variation de la **durée de vie du signal**,
- la variation de la **position relative et de la largeur des pics**.

Les variations d'intensité d'émission et de temps de vie sont liées à l'existence de nombreux **modes de relaxation non radiatifs (NR) thermoactivés** en compétition avec ou favorisant la relaxation sous forme de rayonnement (« *thermal quenching* »). Deux modes de relaxation NR principaux dominent à hautes températures: **la relaxation directe (Relaxation Multi-Phonons ou MPR, Figure 1.16 (a))** et **la relaxation via un état de transfert de charge (Charge Transfer State ou CTS, Figure 1.16 (b))**.

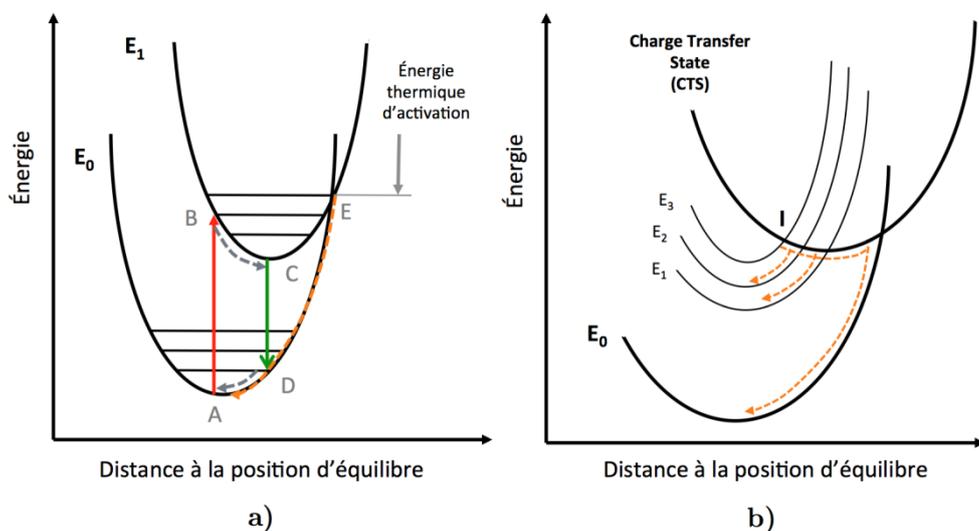


Figure 1.16: Diagrammes d'énergie illustrant les phénomènes de thermal quenching (a) par relaxation multi-phonons [86], (b) par relaxation via le CTS [16,86].

i. Relaxation multi-phonons (MPR) [16,89,99,100]

A basse température, l'importance du gap entre le niveau excité E_1 et le niveau fondamental E_0 favorise la relaxation via un processus radiatif (trajet BC puis CD sur la Figure 1.16 (a)). Lorsque la température augmente, le nombre de modes de vibration dans les états électroniques E_1 et E_0 augmente et les électrons se distribuent sur un plus grand nombre d'états d'énergie vibrationnels. Il se peut alors qu'un nombre significatif d'électrons se trouvent promus dans un état d'énergie vibrationnel du niveau E_1 qui intercepte la courbe d'énergie potentielle du niveau fondamental E_0 (point E). Ils peuvent alors retourner à l'état fondamental par un processus purement non radiatif consistant à relaxer l'énergie par dissipation thermique, i.e. par **l'émission d'une série de phonons**. À l'échelle d'une population importante de centres luminescents, l'activation du processus se traduit par une diminution de l'intensité de photoluminescence mais aussi par la diminution du temps de vie. En effet le temps de vie moyen d'un électron dans un niveau excité τ_e peut s'exprimer comme suit :

$$\tau_e = \frac{1}{k} \quad (1.2)$$

avec k le taux de relaxation de l'électron. Le processus radiatif et les processus non radiatifs étant exclusivement compétitifs, ce taux de relaxation peut s'écrire comme la somme :

$$k = k_r + k_{nr} \quad (1.3)$$

avec k_r et k_{nr} respectivement les taux de retour à l'équilibre par un processus radiatif et non-radiatif. La constante radiative k_r est indépendante de la température donc considérée comme une constante, tandis qu'au-delà de la température d'activation du processus de MPR (température de *quenching*) la constante non-radiative k_{nr} dépend de la température. Ainsi, pour une température donnée, la probabilité qu'un électron suive un processus radiatif ou non radiatif peut être calculée statistiquement :

$$\text{Probabilité d'émission radiative :} \quad P_r = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}(T)} \quad (1.4)$$

$$\text{Probabilité d'émission non radiative :} \quad P_{nr} = \frac{k_{nr}(T)}{k_r + k_{nr}(T)} \quad (1.5)$$

L'augmentation du taux de relaxation non radiative au-delà de la température de *quenching* diminue la probabilité d'émission radiative et donc le temps de vie de photoluminescence observé, qui décroît alors de manière exponentielle (cf. section 2.1.1 p. 38).

i. Relaxation via le CTS [16,86,100]

L'interaction des orbitales atomiques des centres luminescents avec le champ cristallin du matériau hôte génère un état d'énergie additionnel appelé *Charge Transfer State* (CTS) qui introduit des modes de relaxation non radiatifs supplémentaires entre les états

excités (Figure 1.16 (b)). Dans le cas des oxydes dopés avec des ions lanthanides, le CTS correspond au transfert temporaire d'un électron d'un oxygène coordonnant à l'ion métallique [16]. Si la température le permet, un électron dans l'état excité E_3 peut franchir la barrière d'énergie entre le minimum de l'état excité et le point d'intersection avec la courbe du CTS (point I). Il peut alors être transféré vers un niveau d'énergie inférieur sans émission d'un rayonnement. La position du CTS dépend fortement du matériau hôte. Lorsque le CTS est à un niveau significativement bas comme dans le cas de la zircone YSZ:Eu, celui-ci peut jouer un rôle significatif dans le processus de *thermal quenching* [16,100]. L'évolution du temps de vie étant similaire, il est en général difficile de trancher en ce qui concerne la prévalence de la relaxation via le CTS ou de la relaxation multi-phonon, les deux phénomènes étant en compétition [94].

ii. Thermalisation [16,101–103]

L'accroissement de la température peut également avoir pour effet d'augmenter l'intensité émise par certaines transitions. Ce phénomène est la conséquence du mécanisme de thermalisation qui intervient lorsque deux niveaux d'énergie E_1 et E_2 sont suffisamment proches (environ $1\ 000\ \text{cm}^{-1}$). C'est le cas par exemple des niveaux $^4I_{9/2}$ et $^4F_{3/2}$ du samarium ou des niveaux $^4F_{9/2}$ et $^4I_{15/2}$ du dysprosium (Figure 1.17 (a)).

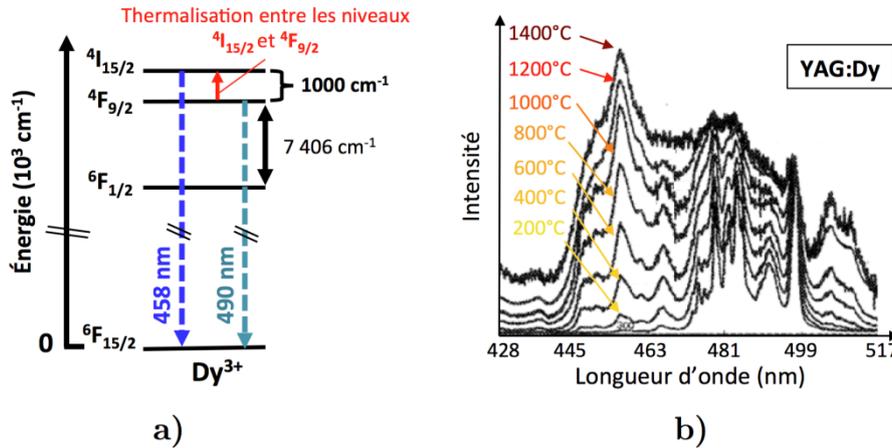


Figure 1.17: Illustration du phénomène de thermalisation : (a) extraits du diagramme de Dieke des ions trivalents dysprosium [17], (b) évolution du spectre de fluorescence de YAG:Dy³⁺ avec la température [104].

À température ambiante, seul le niveau le plus bas en énergie des deux émet : l'équilibre thermodynamique implique en effet que le niveau supérieur soit quasiment non peuplé. La population de l'état supérieur n_2 est donnée par la statistique de Boltzmann:

$$n_2 = n_1 \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (1.6)$$

avec n_1 la population initiale du niveau inférieur E_1 , k_B la constante de Boltzmann et ΔE la différence d'énergie entre les niveaux E_1 et E_2 . L'augmentation de la température accroît la promotion d'électrons au niveau supérieur E_2 et le nombre de transitions radia-

tives en provenance de ce niveau augmente en conséquence. L'intensité émise via la relaxation depuis l'état E_2 augmente avec la température jusqu'à l'activation de nouveaux modes de relaxation non radiatifs (*thermal quenching*).

iii. Position et largeur des pics de photoluminescence [13,15,86]

L'augmentation de la température entraîne l'expansion thermique du cristal hôte qui peut avoir des répercussions sur le champ cristallin auquel sont soumis les centres luminescents. Cela est susceptible de provoquer de très légers déplacements des pics ainsi que leur élargissement. L'élargissement des pics avec la température est également causé par l'augmentation du nombre d'états vibrationnels occupés depuis lesquels peuvent avoir lieu une relaxation radiative [86].

2.1.4 Autres facteurs d'influence

i. Longueur d'onde d'excitation [15,105,106]

Du fait de la complexité des structures électroniques des ions lanthanides (cf. Figure 1.15 p. 41), un certain nombre de longueurs d'onde dans le domaine visible et UV sont susceptibles de générer des émissions de fluorescence pour chaque activateur. Le choix d'une longueur d'onde d'excitation particulière détermine les niveaux de peuplement des différents niveaux émetteur et influe donc sur les intensités émises, le temps de vie et leur sensibilité à la température [19,94] (Figure 1.18 (a)). Ainsi, dans une même matrice en YAG, le terbium (Tb^{3+}) émet plus intensément à 266 nm qu'à 355 nm, tandis que le thulium (Tm^{3+}) est trois fois plus luminescent à 355 nm qu'à 266 nm [105].

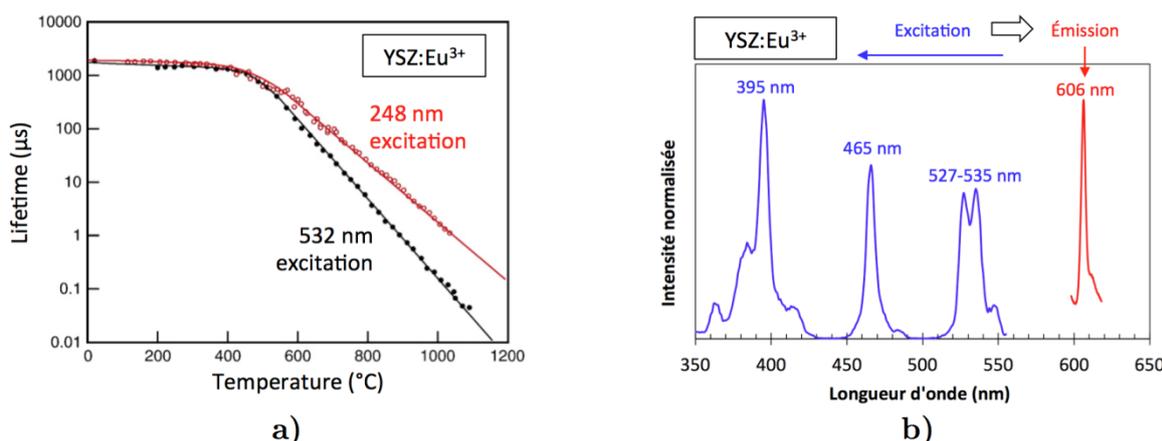


Figure 1.18: (a) Évolutions du temps de vie du signal de fluorescence du pic à 606 nm de YSZ:Eu en fonction de la température illustrant l'effet de la longueur d'onde d'excitation [19], (b) spectre d'excitation de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (610 nm) des ions Eu^{3+} dans YSZ [27].

Les longueurs d'onde d'excitation adaptées aux ions lanthanides Ln^{3+} peuvent être déduites des diagrammes de Dieke (cf. Figure 1.15 p. 41) ou des **spectres d'excitation** qui permettent également de déterminer l'efficacité relative des différentes longueurs d'onde

d'excitation. Le spectre d'excitation de l'euporium Eu^{3+} (Figure 1.18 (b)) montre que les longueurs d'onde d'excitation les plus efficaces du pic d'émission à 610 nm se situent autour de 395 nm, 465 nm et 535 nm. Enfin, les **propriétés optiques du matériau hôte** (absorption, diffusion etc.) **influent également sur l'énergie reçue par les activateurs**. Ainsi, la forte absorption de la zircone YSZ dans l'UV limite la profondeur de pénétration du signal d'excitation et donc l'intensité émise par les activateurs [27,94].

ii. Concentration en activateurs (*concentration quenching*)

La plupart des marqueurs luminescents présentent une **concentration limite** au-delà de laquelle l'efficacité du luminophore décroît jusqu'à l'extinction totale du signal. Ce phénomène appelé « *concentration quenching* » intervient lorsque deux atomes d'activateur sont suffisamment proches l'un de l'autre pour que leurs orbitales interagissent. Des transferts d'énergie non radiatifs peuvent alors avoir lieu (migration d'énergie, *cross-relaxation* etc. [16,107]), qui affectent principalement l'intensité émise. Ils provoquent en générale une faible baisse du temps de vie à température ambiante et ne décalent que légèrement la température de *quenching* vers de plus hautes températures sans affecter la sensibilité [94,96]. L'augmentation de la concentration en ions Dy^{3+} , particulièrement sensibles au phénomène de *concentration quenching*, de 0.3 mol% à 2 mol% dans la zircone YSZ déposée par EB-PVD diminue l'intensité émise d'un facteur 6 sans affecter le temps de vie à haute température [22]. Pour chaque combinaison *activateur:hôte*, il existe un optimum de concentration pour lequel l'efficacité du luminophore en termes d'intensité émise est maximale. **Pour la plupart des terres rares dans la zircone yttrée, cet optimum est inférieur à 5 mol%**. L'effet de la concentration peut être différent pour chaque transition d'un même activateur. Ainsi, les émissions de l'erbium dans la zircone à 543 et 562 nm y sont sensibles dès 1.5 mol% tandis que l'intensité des émissions à 644 et 678 nm augmente linéairement jusqu'à 5 mol%. D'autre part, certains dopants comme l'euporium ne sont pas ou peu sujet au phénomène de *concentration quenching* jusqu'à des concentrations plus élevées (jusqu'à 5-10 mol% dans la zircone [15,19,108,109]).

iii. Présence d'impuretés ou d'inhibiteurs [86,89,95,110]

La présence d'impuretés ou d'espèces inhibitrices, même en quantités très faibles, est susceptible d'atténuer le signal de fluorescence. Si les conditions de résonance sont vérifiées, les impuretés peuvent interagir avec la structure électronique des ions activateurs et augmenter la probabilité de relaxation par un processus non radiatif [16,89]. Le fer (Fe), le nickel (Ni) et le titane (Ti) sont connus pour affecter la fluorescence [19], tout comme les groupes organiques $-\text{OH}$, $-\text{NO}_3$ et $-\text{CH}_2$ [76,86]. Des concentrations en Fe ou en Ni de 10^{-6} g par mole de matériau hôte sont suffisantes pour inhiber la fluorescence de ZnS:M ($\text{M} = \text{Cu}$, Ag ou Mn) [111]. Par ailleurs, le signal de photoluminescence peut également être affecté si les impuretés absorbent aux longueurs d'onde d'émission ou d'excitation des activateurs.

iv. Nature et microstructure de la matrice hôte [76,86,89,112]

La structure cristalline et la nature du matériau hôte définissent le **champ cristallin** dans lequel sont plongés les ions activateurs. Les activateurs lanthanides sont peu sensibles au champ cristallin car leur orbitales $4f$ sont protégées par les orbitales $5s$, $5p$ et $6s$ remplies. Ils sont malgré tout **sensibles au degré de cristallinité du matériau hôte** [30,113,114]. Leurs spectres d'émission dans une structure amorphe présentent des pics très étalés de faible intensité qui s'affinent et gagnent en intensité à mesure que le degré de cristallinité augmente. Cet effet est dû en particulier à l'uniformisation de l'environnement local des ions activateurs mais également à la volatilisation d'impuretés inhibant la photoluminescence telles que les espèces HO, H₂O, NO₃ et CH₂ [76]. La nature du matériau hôte définit également le niveau d'énergie de l'état de transfert de charge CTS susceptible de régir le phénomène de *thermal quenching* s'il est suffisamment bas. La température de *quenching* et la sensibilité à la température des paramètres de fluorescence peuvent ainsi varier d'un matériau hôte à l'autre [100].

2.2 Mesure de température par fluorescence : Méthodes principales

2.2.1 Principe

Les méthodes de **thermométrie par fluorescence** ont été développées à la fin des années 1930 [11]. Elles exploitent la dépendance à la température de certaines caractéristiques des émissions d'un luminophore pour en déterminer la température. La mesure se déroule en général en quatre étapes:

- Excitation du matériau fluorescent avec une source lumineuse,
- Enregistrement du signal de fluorescence émis,
- Traitement du signal pour en extraire une caractéristique particulière de fluorescence dépendante de la température,
- Comparaison de la valeur expérimentale avec une courbe d'étalonnage afin de déterminer la température correspondante.

L'intensité et le temps de vie de photoluminescence sont les paramètres les plus sensibles aux changements de température. Par conséquent, les méthodes temporelles et intensimétriques constituent les modes de mesure de thermométrie par fluorescence les plus répandus.

2.2.2 Méthodes temporelles

Les méthodes temporelles sont basées sur la détermination de la température à partir de la valeur du temps de vie de fluorescence τ . Il existe plusieurs variantes pour déterminer le temps de vie de fluorescence dont les méthodes directes par suivi temporel de l'intensité (**analyse des temps de vie**) et les **méthodes fréquentielles**.

i. Analyse des temps de vie (mesure directe)

Cette méthode consiste à enregistrer l'évolution temporelle de l'extinction du signal de fluorescence d'un pic après l'absorption d'une impulsion d'énergie lumineuse. Le temps de vie est extrait de la courbe de décroissance du signal de fluorescence d'intensité I en fonction du temps t . En général un **modèle mono-exponentiel** simple du type de l'équation 1.7 ci-dessous :

$$I(t) = I_0 e^{-t/\tau} \quad (1.7)$$

est utilisé pour calculer le temps de vie τ . La détermination de la température est ensuite faite à l'aide d'une courbe d'étalonnage temps de vie / température (Figure 1.19 (a)).

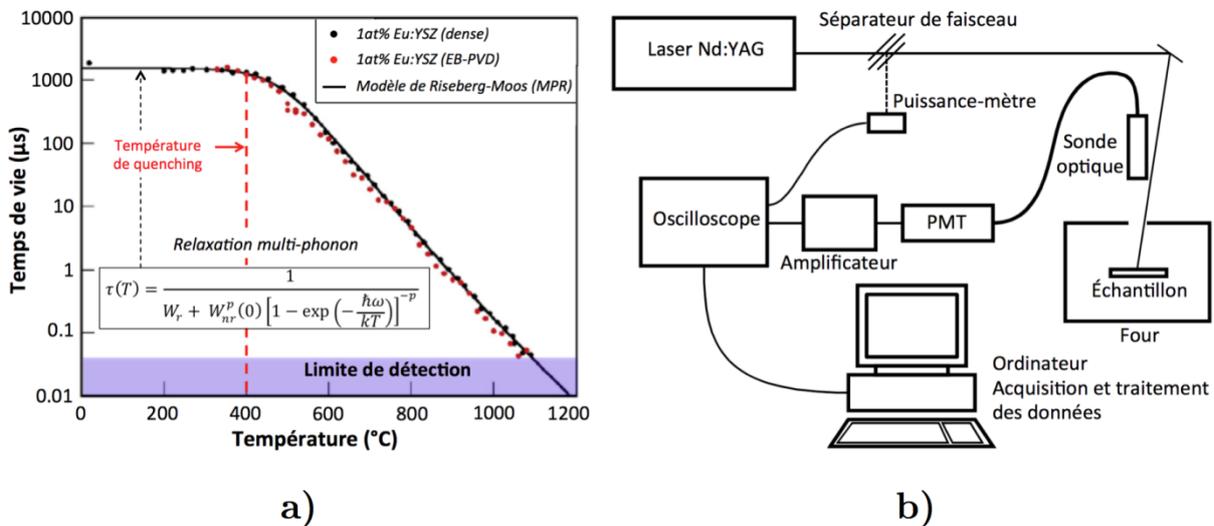


Figure 1.19: (a) Courbes d'étalonnage temps de vie/température de luminophores YSZ:Eu denses et sous forme de revêtements EB-PVD [21] (la courbe noire correspond au résultat de la régression des données avec le modèle de relaxation multi-phonon de Riseberg et Moos [99] (cf. équation 1.8), (b) schéma d'un banc d'étalonnage typique pour la méthode d'analyse des temps de vie [30].

La méthode nécessite l'utilisation d'une source d'excitation puissante et d'un système de détection rapide pour compenser la forte réduction de l'intensité émise et du temps de vie de photoluminescence à haute température. Le schéma d'un montage classique d'étalonnage est illustré en Figure 1.19 (b). Le signal d'excitation (quelques dizaines de millijoules) est fourni à l'échantillon sous la forme d'une impulsion de quelques nanose-

condes par un **laser de puissance pulsé** de type *Q-switch* dont la longueur d'onde correspond à l'une des trois premières harmoniques d'un laser de type Nd:YAG (532, 355 ou 248 nm). Notons cependant que certaines études ont montré que des **LED de puissances** (UV [106,115], bleues [116,117] ou vertes [118]) pouvaient constituer une alternative efficace et plus économique aux lasers. Néanmoins au-delà de 600°C le manque de puissance des LED rend les mesures difficiles du fait de la dégradation du rapport signal sur bruit dû au phénomène de *thermal quenching* et à l'augmentation de la contribution visible des émissions thermiques. Le signal, collecté et filtré pour ne conserver que la contribution d'un seul pic (filtre interférentiel de largeur à mi-hauteur 10-15 nm), est envoyé vers un photodétecteur rapide tel qu'un **tube photomultiplicateur (PMT)**. Le temps de vie est ensuite calculé en utilisant une méthode de régression non linéaire appliquée au modèle mono-exponentiel présenté plus haut.

L'évolution typique du temps de vie avec la température est illustrée sur la Figure 1.19 (a). Elle se décompose en deux régimes délimités par la température de *quenching* T_Q . À basse température ($T < T_Q$) le temps de vie de fluorescence est peu sensible à la température. Une fois activé le processus de *quenching* ($T > T_Q$), le temps de vie décroît de manière exponentielle avec la température. Le modèle généralement utilisé pour décrire cette évolution est le **modèle de relaxation-multi-phonons de Riseberg et Moos** [99]. Dans l'hypothèse où l'ensemble du processus de relaxation non radiatif provient de l'émission multi-phonons décrite au paragraphe 2.1.3, l'évolution du temps de vie τ avec la température T s'écrit suivant l'équation 1.8 :

$$\tau(T) = \left(k_r + k_{nr}^p(0) \left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) \right]^{-\frac{\Delta E}{\hbar\omega}} \right)^{-1} \quad (1.8)$$

avec k_r le taux de relaxation radiative, $k_{nr}^p(0)$ le taux d'émission non radiative à l'ordre p spontané à 0 K (i.e. pour l'émission de p phonons), $p = \frac{\Delta E}{\hbar\omega}$ le nombre de phonons émis (pour une énergie de gap de ΔE et des phonons de même énergie $\hbar\omega$) et k_B la constante de Boltzmann. Il s'agit du modèle le plus couramment utilisé pour l'ajustement analytique des données expérimentales [8,21,22,30,94,95,119,120] (Figure 1.19 (a)).

Il existe également un modèle donnant l'évolution du taux de **relaxation via le CTS** W_{CT} en fonction de la température calculée par Englman *et al.* [121], appliqué généralement à l'activateur Eu^{3+} concerné par ce type de relaxation non radiative [94,122]:

$$W_{CT} = W_0 T^{*-1/2} \exp(-E_a/k_B T^*) \quad (1.9)$$

avec

$$T^* = \left(\frac{h\nu}{2k_B} \right) \coth\left(\frac{h\nu}{2k_B T}\right) \quad (1.10)$$

où E_a représente l'énergie d'activation et $h\nu$ l'énergie des phonons émis. L'évolution du temps de vie est similaire à celle régissant la relaxation directe par émission multiphonons si bien que dans le cas des atomes concernés, les deux modèles donnent des qualités de régression équivalentes [94].

Selon les luminophores utilisés, la méthode des temps de vie offre un domaine de sensibilité à la température large et continu au-delà de 500°C et **jusqu'à plus de 1400°C** (YAG:Dy³⁺ et YAG:Tm³⁺ [123]), soit des gammes de températures adaptées aux conditions de fonctionnement des turbines. Ces méthodes bénéficient en général d'une **bonne résolution en température** (autour de 0.5°C [120]) et d'une **grande robustesse**. Les temps de vie sont en effet très peu sensibles aux facteurs tels que l'uniformité de l'intensité (d'excitation ou émise), la courbure des surfaces, l'angle de vue, l'alignement etc. Ils ne sont également pas affectés par l'émissivité du matériau, la contamination et la luminosité du milieu environnant (radiations thermiques du corps noir, les émissions de flammes etc.), ce qui fait de l'analyse des temps de vie une méthode attractive pour la mesure de température dans les environnements de combustion tels que dans les turbines aéronautiques.

En revanche, la détection du signal peut être difficile au-delà de 1000°C car le rapport signal sur bruit est dégradé du fait de la diminution de l'intensité de fluorescence (*thermal quenching*) et de l'augmentation des rayonnements thermique de type corps noir dans le domaine visible. En dehors de la nature du matériau, la limite de température maximale détectable repose en grande partie sur la sensibilité et le temps de réponse du système de détection (aux alentours de 30-50 ns pour un PMT) comparativement au temps de vie des luminophores à haute température (quelques dizaines de nanosecondes) [120].

L'analyse des temps de vie est essentiellement une méthode de mesure ponctuelle de par l'instrumentation requise (source laser et tube photomultiplicateur). La cartographie de température par la méthode des temps de vie est possible mais nécessite d'utiliser des caméras rapides de type CMOS dont la résolution temporelle est inférieure à celle d'un PMT, ce qui limite la température maximale mesurable. Malgré tout, ces systèmes permettent de mesurer la température avec une précision assez proche de celle d'un PMT sur des plages de températures supérieures à 500°C [124].

ii. Méthode fréquentielle [86,116,117,120]

À la différence de la méthode directe de mesure de temps de vie, le luminophore est excité par un **signal modulé** de fréquence f à l'aide d'une LED ou d'un laser continu (CW) équipé d'un modulateur de type cellule de Bragg. Le signal modulé alors émis par le luminophore affiche un **déphasage ϕ** par rapport au signal d'excitation dont il conserve la forme d'onde et la fréquence f (Figure 1.20). Cette phase ϕ est reliée au temps de vie de photoluminescence τ par la relation

$$\tan(\phi) = 2\pi f\tau \tag{1.11}$$

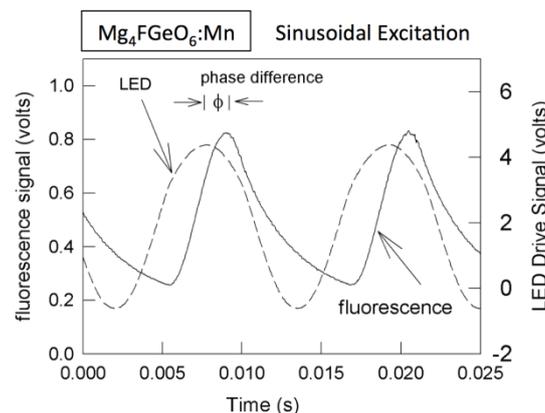


Figure 1.20: Illustration du déphasage du signal de fluorescence du luminophore $Mg_4FGeO_6:Mn$ soumis à une excitation modulée sinusoïdale [116].

Pour un signal de modulation en créneaux (mode on/off), la différence d'amplitude est également reliée au temps de vie et peut être calibrée pour la mesure de température. L'avantage de la méthode provient du fait que le luminophore étant excité sur des périodes plus longues, l'intensité émise et le rapport signal/bruit sont accrus. La méthode présente également l'avantage de laisser le choix de la fréquence de modulation pour adapter la sensibilité du luminophore au régime de température [120].

En revanche la méthode est plus adaptée aux systèmes en régime stationnaire. Le déphasage mesuré dépend également fortement des interférences avec les signaux non déphasés dus à la réflectivité du revêtement, aux caractéristiques des filtres, à l'alignement optique et aux réflexions de l'environnement [120]. Celles-ci peuvent introduire des erreurs de mesure d'un système à l'autre par rapport à l'étalonnage. Enfin la méthode n'a été que peu appliquée en comparaison de la mesure directe des temps de vie et aucune information n'est disponible sur les performances de la méthode au-delà de 600°C.

2.2.3 Méthodes intensimétriques

Les méthodes intensimétriques sont basées sur la dépendance à la température de **l'intensité des pics de fluorescence**. L'avantage par rapport aux méthodes temporelles est que l'illumination du luminophore peut être continue et que les variations spatiales d'intensité à une longueur d'onde donnée peuvent être facilement enregistrées avec une simple caméra CCD pour déterminer un **champ de température**. La sensibilité des intensités aux facteurs liés à la source d'excitation (inhomogénéité et instabilité de la source d'illumination), au luminophore (contamination par des salissures, épaisseur, densité et concentration en centres luminescents) et au système de détection (alignement, distance et angle de vue par rapport au détecteur) rend impraticable l'utilisation directe des intensités absolues et nécessite la mise en place de stratégies plus robustes.

Méthode des ratios d'intensité [17,86,101,120,125]

La méthode des ratios d'intensité utilise une valeur scalaire correspondant au rapport de l'intensité d'un pic sensible à la température à celle d'un pic peu ou pas sensible à la température servant de référence. Il s'agit en général des rayonnements émis depuis deux niveaux électroniques émetteurs suffisamment proches (env. 1000 cm⁻¹ à 2000 cm⁻¹) pour qu'intervienne le **mécanisme de thermalisation** dans la plage de température d'intérêt (cf. paragraphe 2.1.3 p. 44). C'est le cas par exemple des niveaux ⁴F_{5/2} (497 nm) et ⁴I_{15/2} (458 nm) du dysprosium (Figure 1.21 (a)). L'intensité du pic d'émission à 497 nm ne décroît que de 8 % entre 20°C et 910°C tandis que l'intensité émise à 458 nm augmente de 600 % sur la même plage de température [101].

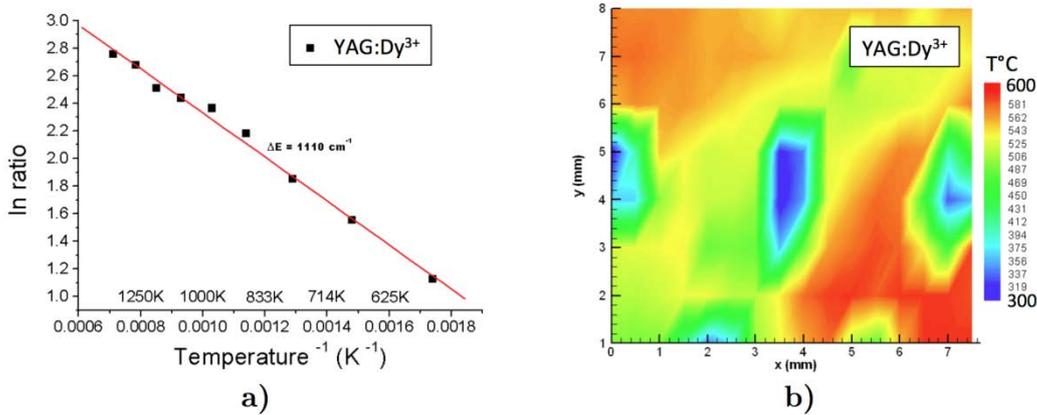


Figure 1.21: (a) Courbe d'étalonnage températures/ratio d'intensité des pics à 458 et 494 nm entre 300 et 1130°C d'un luminophore YAG:Dy³⁺ (la courbe rouge correspond au modèle d'Arrhenius calculé à partir des données expérimentales)[18], (b) carte de température de la surface d'une paroi de chambre de combustion (à proximité d'un événement de refroidissement débouchant) revêtue de YAG:Dy³⁺, obtenue avec à la méthode des ratios d'intensité [18].

Le ratio d'intensité permet d'éliminer en grande partie les effets de l'homogénéité de l'illumination, des concentrations en activateurs et autres facteurs auxquelles sont sensibles les intensités absolues. En faisant l'hypothèse que la population de ces deux états suit une **distribution de Boltzmann**, le ratio des intensités des états 1 et 2 s'écrit

$$R = \frac{I_1}{I_2} = B \cdot \exp\left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (1.12)$$

avec ΔE la différence d'énergie entre les niveaux 1 et 2, k_B la constante de Boltzmann, T la température et B une constante qui dépend des éventuels effets restés non corrigés dus au système de détection, à la source ou au luminophore [101]. Le tracé d'une **courbe d'étalonnage ratios/températures** permet par la suite de déterminer la température (Figure 1.21 (a)).

Les images simultanément enregistrées à différentes longueurs d'onde grâce à des caméras CCD munies de filtres peuvent être comparées pixel par pixel pour construire des cartes de ratios ensuite convertibles en températures (Figure 1.21). Les mesures ponctuelles

peuvent être réalisées plus classiquement à l'aide de photomultiplicateurs équipés de filtres interférentiels. Plusieurs systèmes sont utilisés classiquement pour la détermination de champs de températures par la méthode des ratios d'intensité :

- **Ensemble de deux caméras CCD synchronisées** équipées de filtres interférentiels différents : ce type de système nécessite une étape d'alignement et de reconstruction 3D susceptible d'introduire un nombre important d'erreurs de mesure qui limitent la résolution spatiale [126].
- **Deux caméras et cube séparateur de faisceaux** : le cube séparateur de faisceaux permet de s'affranchir de l'étape de reconstruction 3D mais nécessite un alignement minutieux et réduit le rapport signal sur bruit.
- **Caméra unique et roue à filtres** : l'utilisation d'une roue à filtre ou tout autre dispositif mécanique offrant la possibilité de passer d'un filtre à l'autre permet l'usage d'une unique caméra à condition de veiller à l'alignement des filtres. En revanche les images ne sont pas prises simultanément ce qui limite fortement l'utilisation du système pour la mesure phénomènes connaissant des fluctuations temporelles de température faibles devant le temps de commutation des filtres.
- **Caméra unique et doubleur d'images** : les doubleurs d'images comme les stéréoscopes possèdent deux ouvertures qui permettent d'enregistrer simultanément deux images du même objet sur deux zones de la même caméra avec deux filtres différents. Ce système engendre néanmoins une perte de résolution spatiale.

L'utilisation d'une seule caméra combinée à un doubleur d'image ne permet pas d'éliminer tous les problèmes d'alignement. En effet le signal est divisé en deux trajectoires différentes dont la fonction de transfert peut varier entre les mesures et l'étalonnage [17,18].

Plusieurs activateurs de la famille des ions lanthanides trivalents présentent une paire de niveaux d'énergie émetteurs qui remplissent les conditions nécessaires à l'application de la méthode basée sur le phénomène de thermalisation (Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Er^{3+} , Dy^{3+} et Yb^{3+} [120,127]). Seul le samarium Sm^{3+} et le dysprosium Dy^{3+} présentent cependant un domaine de sensibilité du ratio d'intensité entre les niveaux concernés qui s'étend au-delà de 700°C [101,120,125,128].

Néanmoins, Jordan *et al.*[129] ont récemment appliqué les principes de la méthode des ratios à un luminophore de type YAG:Pr pour déterminer le champ de températures dans un jet d'air turbulent à 500°Censemencé avec des particules fluorescentes (Figure 1.22 (a)). Ces travaux ont montré la croissance significative et monotone du ratio des intensités des transitions ${}^3P_1 \rightarrow {}^3H_4$ (480 nm) et ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$ (610 nm) du praséodyme entre 30°C et 830°C, bien que les niveaux 3P_1 et 1D_2 , séparés d'environ 4000 cm^{-1} , ne soient pas en équilibre thermique en dessous de 1100 K (Figure 1.22 (b)).

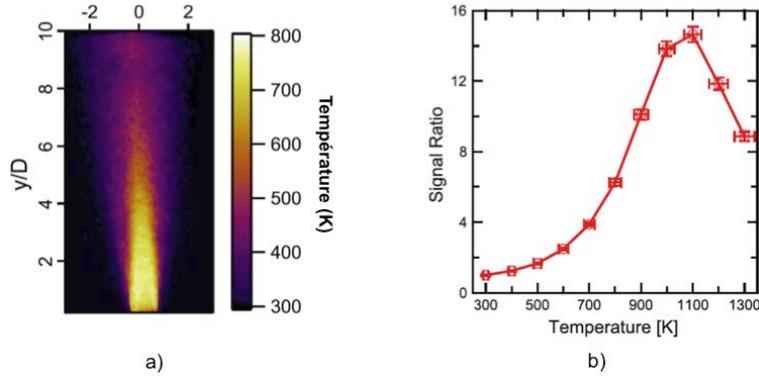


Figure 1.22: (a) Champ de températures moyen dans un jet d'air turbulent ensemencé avec des particules de YAG:Pr mesuré grâce à la méthode des ratios d'intensité [129], (b) évolution avec la température du ratio des intensités des pics correspondants aux transitions ${}^3P_1 \rightarrow {}^3H_4$ (480 nm) et ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$ (610 nm) du praséodyme dans une matrice YAG[129].

Certaines études menées sur l'activateur europium dans la matrice Y_2O_3 [130,131], ont également montré qu'il existe une dépendance à la température du ratio d'intensité des émissions en provenance de niveaux électroniques non en équilibre thermique qui permettent malgré tout de définir des courbes d'étalonnage applicables à la mesure de température jusqu'à 1000°C [130]. Ces résultats suggèrent donc que l'utilisation d'un ratio issu de populations d'électrons hors équilibre pourrait potentiellement permettre d'étendre l'application du principe de la méthode à d'autres activateurs que les ions Dy^{3+} et Sm^{3+} , dès lors qu'il existe une dépendance à la température de ces ratios.

La précision de la méthode des ratios est généralement moindre que dans le cas des méthodes d'analyse des temps de vie. La résolution des méthodes temporelles est en effet bien plus grande que la résolution spectrale, sans compter que les éventuelles variations du spectre avec la température peuvent introduire des erreurs dans les mesures (ex. décalage et/ou élargissement des pics). Par ailleurs, le spectre peut être convolé avec la part visible des émissions thermiques du corps noir, dont les effets se font sentir sur les mesures à partir de 900 K [17]. Brübach *et al.* [126] ont comparé les approches temporelles et intensimétriques pour la mesure de champs de températures entre 60°C et 600°C sur le luminophore $Mg_4FGeO_6:Mn$. Les observations faites sur la mesure d'un gradient thermique unidirectionnel à l'aide de deux caméras rapides CMOS ont montré une plus faible résolution spatiale accompagnée de plus grandes incertitudes de mesures pour la méthode des ratios d'intensité (Figure 1.23). Les auteurs ont également relevé une sensibilité prononcée de cette méthode à de légères variations des conditions expérimentales, non observée pour la méthode des temps de vie.

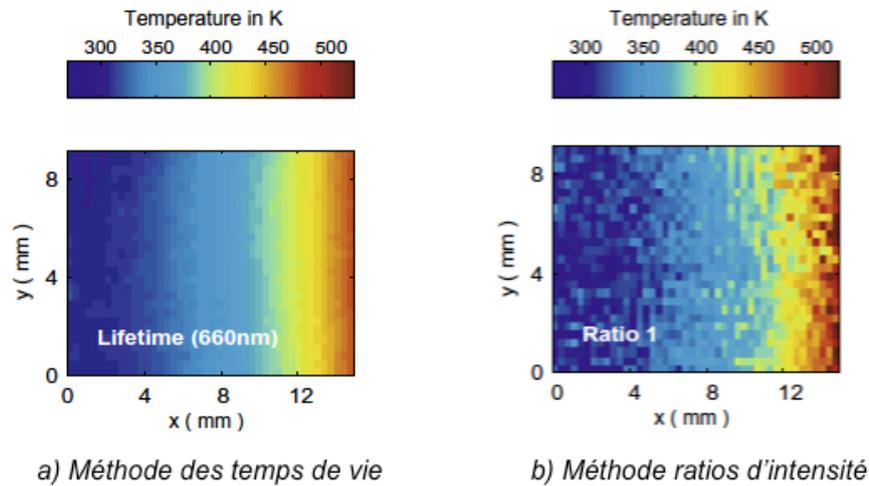


Figure 1.23: Comparaison du champ de températures d'un gradient thermique unidirectionnel mesuré sur un luminophore $Mg_4FGeO_6:Mn$ (a) avec la méthode des temps de vie et (b) avec la méthode des ratios d'intensité.

Ces résultats sont cependant à nuancer par le choix du montage expérimental de l'étude. La mesure à l'aide de caméras CMOS ne constitue pas une méthode représentative de l'application de la méthode des ratios, généralement effectuée avec des caméras CCD dont la résolution spatiale en intensité est supérieure. D'autre part la configuration du système de détection (2 caméras nécessitant une étape de reconstruction 3D) est par nature une configuration particulièrement sujette aux erreurs et sensible aux variations des conditions expérimentales.

3. Application des méthodes de fluorescence à la mesure de température dans le volume et au contrôle non destructif de l'endommagement de systèmes de BT

3.1 Concept de BT fonctionnalisées

3.1.1 Spécificités de la matrice YSZ

Les méthodes standards de mesure de température ne permettent pas la détermination des températures dans l'épaisseur des BT base zircone YSZ, facteur clé de la plupart des mécanismes d'endommagement. Cependant, la zircone possède un certain nombre de propriétés spécifiques favorables à l'utilisation des méthodes de fluorescence pour accéder à des informations en provenance des couches inférieures d'une BT.

La majorité des **ions lanthanides Ln^{3+}** possède une taille et une valence similaire aux ions Y^{3+} qui leur confèrent une **solubilité de quelque % atomique dans YSZ** [16]. Lorsqu'ils sont présents en petite quantité ($< 5 \text{ mol}\%$), ces marqueurs confèrent des propriétés de fluorescence à la matrice YSZ. Les émissions de ces luminophores $\text{YSZ}:\text{Ln}^{3+}$, sous excitation UV proche ou visible, ont lieu pour la plupart **dans le domaine visible** et rendent possible l'application des méthodes de thermométrie par fluorescence pour mesurer de manière **non intrusive** la température.

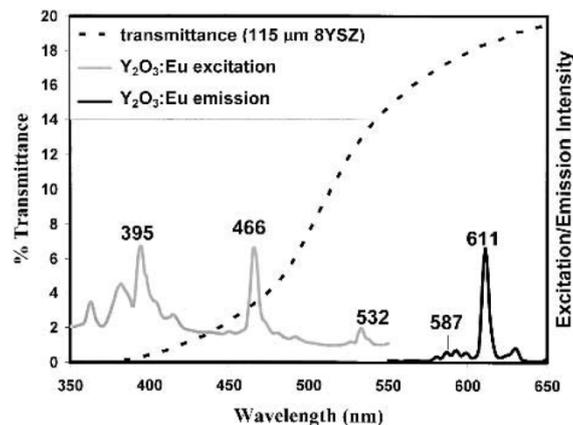


Figure 1.24: Transmittance hémisphérique d'une BT 8YSZ déposée par projection plasma (115 μm) et spectre d'émission et d'excitation du luminophore $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ [13].

Par ailleurs, cette plage de longueurs d'onde UV proche-visible où émettent et sont excités la plupart des ions Ln^{3+} correspond également au domaine dans lequel la zircone **YSZ est partiellement transparente** (Figure 1.24). Ceci rend possible l'accès par sondage optique aux propriétés de fluorescence et donc éventuellement à la température de

couches de YSZ fonctionnalisées avec des ions lanthanides Ln^{3+} présentes dans l'épaisseur d'une barrière thermique type YSZ, avec une intrusivité extrêmement limitée (mesure sans contact). C'est alors la BT elle-même qui fait office de **capteur**.

3.1.2 BT capteur

Le terme « **BT capteur** » fait référence aux systèmes de BT fonctionnalisées par des marqueurs photoluminescents. Le concept fut introduit pour la première fois par Amano *et al.* en 1987 pour le contrôle de l'érosion de BT [132] puis repris en 1998 par Choy *et al.* [14] qui désignèrent par ce terme des BT dopées multicouches développées spécifiquement pour la thermométrie par fluorescence. Ce concept est né des difficultés rencontrées pour mesurer précisément la température dans les conditions d'utilisations des BT et répond en particulier au besoin d'**accéder à la température dans l'épaisseur** de ces dernières qui joue un rôle clé dans l'endommagement de ces systèmes (cf. section 1.2 p. 32).

L'introduction dans la structure de fines couches luminescentes d'épaisseur connue à des profondeurs prédéterminées rend possible la mesure de température dans l'épaisseur voire potentiellement au niveau de la couche de TGO avec les méthodes de thermométrie par fluorescence. L'existence d'une grande variété d'activateurs aux longueurs d'onde d'émission distinctes permet de construire de cette façon des revêtements multicouches donnant accès à la température dans toute leur profondeur simultanément (concept de « **BT arc-en-ciel** », Figure 1.25 (a)). Avec seulement deux couches, il devient possible en principe de déterminer par exemple le **gradient thermique dans l'épaisseur** (voire le champ de gradient thermique), le flux de chaleur transmis par la BT ou encore de calculer sa conductivité thermique.

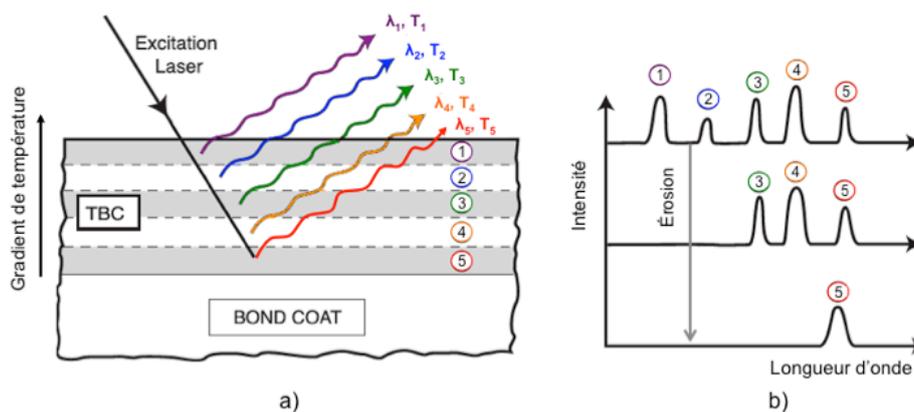


Figure 1.25: (a) Schéma de la structure d'une BT capteur « arc-en-ciel » émettant à différentes longueurs d'onde [15] et (b) évolution schématique de son spectre de photoluminescence lors du processus d'érosion [15].

La spécificité des « BT capteur » réside dans l'intégration non-intrusive de couches luminescentes dans la structure. Celle-ci est réalisée via l'introduction de petites quantités de terres rares directement dans la structure cristalline de la zircone yttrée qui sert de ma-

tériau hôte. L'obtention d'une structure type capteur « arc-en-ciel » est alors réalisée par la variation locale des compositions lors de la phase de dépôt de la BT. Cette approche à l'avantage d'être compatible avec les différents procédés standard de dépôt (projection plasma et EB-PVD) en alternant les matériaux sources au cours du dépôt [21,23,96,97]. Le procédé sol-gel offre quant à lui une flexibilité encore plus grande grâce à la versatilité concernant la fabrication de nouvelles compositions, le contrôle accru des compositions finales et le procédé de dépôt couche par couche [30] (cf. Chapitre 3 et Chapitre 4).

Outre la préservation de l'intégrité physique et fonctionnelle de la BT, l'utilisation de BT capteurs fonctionnalisés présente deux avantages majeurs :

- elle assure une continuité entre les couches dopées et non dopées qui lève la dépendance des propriétés de photoluminescence à la qualité du contact et à l'adhérence du luminophore, comme c'est le cas pour les revêtements et les peintures classiques [120],
- le signal de fluorescence est caractéristique de **l'état local de la BT** (température mais aussi microstructure).

Le signal de fluorescence en provenance de chaque couche apporte en effet un certain nombre d'informations microstructurales sur la BT. En dehors du suivi du processus d'érosion sur le spectre de photoluminescence (Figure 1.25 (b)), la structure fonctionnalisée offre un accès potentiel à tout autre paramètre physique susceptible d'affecter l'environnement local des ions optiquement actifs : évolutions de la microstructure (cristallisation, changement de phase etc.), histoire thermique... En particulier ces informations peuvent être utilisées pour suivre de manière précoce l'évolution de mécanismes d'endommagement se développant dans le volume de la BT.

3.2 État de l'art de l'utilisation de luminophores dans les systèmes de BT

3.2.1 Mesure de la température

i. Performances des luminophores YSZ:Ln^{3+}

L'**analyse des temps de vie** (Figure 1.26) constitue la méthode de thermométrie par fluorescence la plus utilisée pour les luminophores YSZ:Ln^{3+} . Le Tableau 1.2 ci-dessous résume la majorité des résultats obtenus ces 15 dernières années pour des applications spécifiques aux BT.

Il ressort de ces études que la zircone YSZ dopée avec de **l'euporium Eu^{3+}** montre les meilleures performances en termes de domaine de températures (500-1150°C) et de sensibilité à la température (cf. Tableau 1.2 et Figure 1.26 (a)). Ces performances ne sont que légèrement inférieures à celles observées dans les luminophores standards dopés euporium

tel que $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ (500–1100/1200°C [13,120]) et $\text{YAG}:\text{Eu}$ (env. 700–1200°C, Tableau 1.2). L'euporium présente également l'avantage d'être le lanthanide émettant le plus intensément [12,133], compensant ainsi en partie le fait qu'il émet dans un domaine du spectre où les émissions thermiques visibles à hautes températures sont significatives (~606 nm).

Matrice hôte	Dopant	Concentration (mol%)	λ excitation (nm)	Émission (nm)	Domaine de température (°C)	Domaine de temps de vie (s)	Réf.
7YSZ (EB-PVD)	Eu	1	532 & 355	606	500 - 1150	10^{-3} - 2.10^{-8}	[21,95]
7YSZ (EB-PVD)	Eu	1	248	606	500 - 1050	10^{-3} - 10^{-6}	[19]
7YSZ (poudre frittée)	Eu	1	532 & 355	606	500 - 1100	10^{-3} - 10^{-8}	[94]
YSZ (EB-PVD)	Eu	1	532	606	400 - 1000	2.10^{-3} - 10^{-7}	[122]
YSZ (EB-PVD)	Eu	2	266	606	500 - 800	2.10^{-3} - 2.10^{-6}	[22,96]
YSZ (EB-PVD)	Dy	2	355	585	500 - 950	3.10^{-4} - 3.10^{-8}	[22,96]
YSZ (PS)	Dy	-	355	-	500-800	4.10^{-4} - 2.10^{-6}	[20,23,24]
7YSZ (poudre frittée)	Sm	1	532 & 355	619	300 - 1000	2.10^{-3} - 10^{-6}	[94]
10YSZ (sol-gel)	Sm	1.63	266	622	400 - 700	4.10^{-4} - 5.10^{-8}	[30]
7YSZ (poudre frittée)	Er	1	532 & 355	566	25 - 1200	1.10^{-4} - 10^{-7}	[94]
YSZ (EB-PVD)	Gd	2	274	315	25 - 250	10^{-3} - 10^{-4}	[22,96]
YAG* (poudre)	Eu	5	266	606	730 - 1200	2.10^{-3} - 2.10^{-6}	[134]
YAG* (EB-PVD)	Dy	2	355	585	1080 - 1500	5.10^{-4} - 4.10^{-6}	[22,96]

Tableau 1.2: Principaux résultats de thermographie par fluorescence par analyse des temps de vie obtenus avec des luminophores de type $\text{YZS}:\text{Ln}^{3+}$ (*luminophores standards pour la thermographie par fluorescence).

Bien que la mesure soit possible entre 25 et 1200°C, l'**erbium** présente une sensibilité à la température plus faible que les autres dopants qui limite la précision des mesures (Figure 1.26 (a)). Contrairement aux autres ions lanthanides, l'erbium ne possède pas de gap important dans sa structure électronique (cf. Figure 1.15 p. 41) et des phénomènes de thermalisations entre niveaux proches jouent un rôle significatif dans les processus de relaxation non-radiatifs [16]. Cela explique l'évolution particulière du temps de vie des ions

Er^{3+} avec la température, qui ne correspond pas au modèle de relaxation multi-phonons classique proposé par Riseberg et Moos [94].

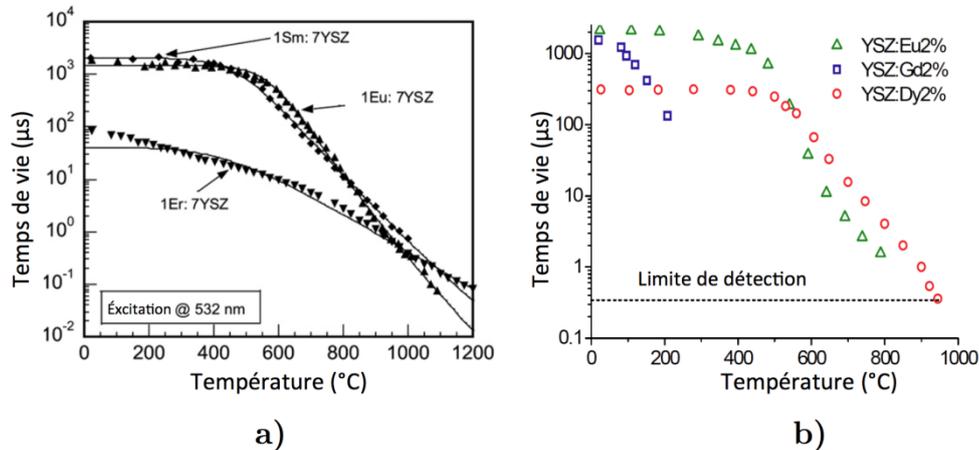


Figure 1.26: (a) Courbes d'étalonnage temps de vie/température (a) de poudres frittées de 1Eu:7YSZ, 1Sm:7YSZ et 1Er:7YSZ excitées à 532 nm [94], (b) de revêtements EB-PVD 2Eu:YSZ, 2Gd:YSZ et 2Dy:YSZ [22].

Le **samarium** présente quant à lui une sensibilité assez similaire à celle de l'euporium (Figure 1.26 (a)) mais son usage est limité aux plus basses températures (300–1000 $^{\circ}\text{C}$). Les émissions principales du samarium (entre 600 et 620 nm) se font malheureusement dans le même domaine du spectre que celles de l'euporium, limitant l'utilisation combinée des deux activateurs dans une BT multicouches.

Le **gadolinium** ne convient pas en tant qu'activateur dans YSZ pour la mesure de hautes températures. Malgré le large gap présent dans sa structure électronique, qui laisse supposer une grande sensibilité sur un domaine étendu de températures, le phénomène de *thermal quenching* intervient dès la température ambiante et conduit à l'extinction complète de la photoluminescence à 250 $^{\circ}\text{C}$ (Figure 1.26 (b)). Ce comportement suggère l'existence possible de voies de relaxation non radiatives différentes de celles des autres lanthanides [22]. Par ailleurs, la moins énergétique des transitions radiatives du Gd (${}^6P_{7/2} \rightarrow {}^8S$, 315 nm) se trouve dans le domaine d'absorption des ions Y^{3+} , ce qui rend potentiellement difficile l'extraction de photons [119].

Les performances du **dysprosium** (500–950 $^{\circ}\text{C}$, Tableau 1.2) sont particulièrement décevantes au regard de celles qu'affiche cet activateur dans d'autres matrices hôtes tel que le YAG:Dy (1080 – 1500 $^{\circ}\text{C}$, Tableau 1.2). Parmi les explications avancées par les auteurs de l'étude, il semblerait que les capacités de détection du système (temps de réponse du photomultiplicateur et collection du signal de fluorescence) limitent les performances de mesure au-delà de 950 $^{\circ}\text{C}$. Heyes [100] suggère également que l'abondance de défauts sous la forme de lacunes d'oxygène dans la zircone YSZ pourrait affecter les propriétés de photoluminescence du dysprosium, connu pour être assez susceptible aux transferts d'énergie via le processus de cross-relaxation [16]. Il est cependant considéré que les luminophores YSZ:Dy ont le potentiel pour mesurer des températures au-delà de 1000 $^{\circ}\text{C}$. Il est à noter

que l'état de l'art réalisé par Clarke [16] en 2009 montre une courbe d'étalonnage d'un luminophore YSZ:Dy non référencée ni commentée dont le domaine de sensibilité du temps de vie s'étend d'environ 450°C à 1100°C. Ce résultat est également reproduit dans l'état de l'art de la méthode de thermographie par fluorescence dressée par Brübach *et al.* en 2012 [120].

On note également dans le Tableau 1.2 des disparités importantes (plusieurs centaines de °C pour Eu et Sm) entre les températures maximales mesurables pour un même dopant et dans de mêmes conditions. D'un point de vue expérimental, deux facteurs limitent la température de détection maximale des luminophores : le temps de réponse du photo-détecteur, classiquement un tube photomultiplicateur, et le rapport signal sur bruit dans un contexte où le rayonnement thermique est important et les émissions de fluorescence particulièrement faibles. C'est ce dernier point, relevant de la stratégie de collection du signal mise en place [22] (Figure 1.27), qui est très probablement à l'origine des différences très marquées entre les résultats des lignes 1-3, 8 et des lignes 4-5 et 9 du Tableau 1.2 concernant l'euporium et le samarium.

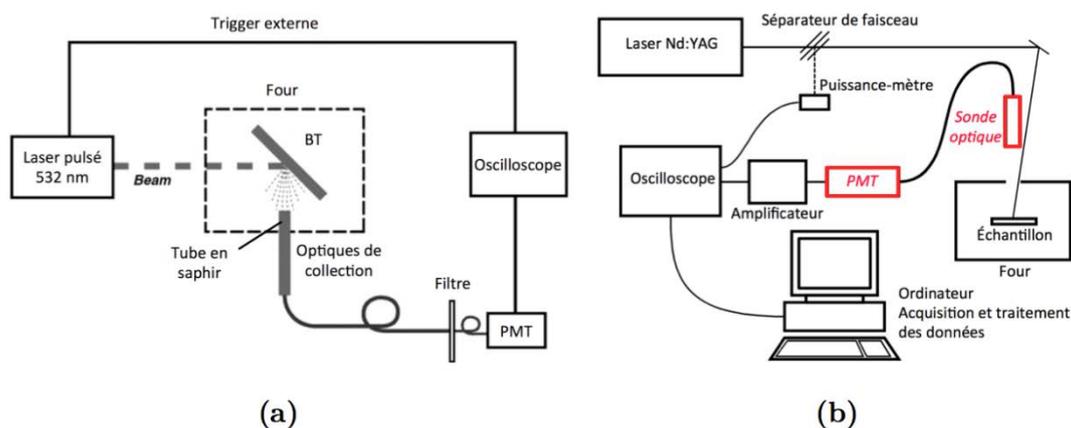


Figure 1.27: Comparaison des bancs d'étalonnage ayant servis à l'étalonnage des luminophores de zircone YSZ:Ln³⁺ présentés dans le Tableau 1.2. Le montage (a) correspond aux lignes 1-3, 8 et 10 [70], le montage (b) correspond aux lignes 4-7, 9 et 11 [30]. Les éléments susceptibles de limiter les performances en termes de température maximale mesurable (rapport signal/bruit trop faible) sont indiqués en rouge et en italique.

Les luminophores étalonnés avec le montage (b) présentent des domaines de sensibilité à la température significativement plus faibles (400-700°C et 500-800°C pour YSZ:Sm et YSZ:Eu respectivement) bien que les temps de vie correspondant à la température maximale (env. 10⁻⁶ s) soient en deçà de la limite de détection d'un tube photomultiplicateur. Dans ce montage, plus orienté vers la mesure *in situ* directement sur des turbines, la collection du signal est faite hors du four par un montage optique situé à 30-50 cm de l'échantillon, ce qui a pour effet de réduire le signal rapport sur bruit. L'étape additionnelle et nécessaire d'amplification du signal y contribue également. À l'inverse, dans le montage (a), le signal est collecté directement dans le four au plus proche de la surface de l'échantillon avec une fibre en saphir. Il est donc principalement limité par le temps de ré-

ponse du photo-détecteur (entre 10^{-7} et 10^{-8} s) pour la mesure de temps de vie à plus hautes températures.

ii. Méthode des ratios d'intensité

La méthode de mesure de température à partir de **ratios d'intensité** a également été appliquée à des luminophores **YSZ:Dy³⁺** déposés par projection plasma par Heyes *et al.* [17]. Un système composé d'un laser Nd:YAG pulsé et d'une caméra CCD équipée d'un stéréoscope a permis de mesurer le ratio des deux émissions à 456 et 494 nm entre 25°C et 600°C avec une répétabilité de 0.4 à 0.6%. Cette courbe d'étalonnage a ensuite servi à la construction de **cartes de température** en surface de 40x40 mm² lors des phases de chauffe et de refroidissement d'échantillons revêtus chauffés pendant 60 s avec un bec Bunsen (Figure 1.28 (b)). La méthode montre une bonne reproductibilité et permet de s'affranchir des problèmes de pont thermique rencontrés avec des thermocouples. En dehors de l'avantage que la méthode procure pour la mesure de champs de températures, elle permet potentiellement d'accroître le domaine de sensibilité aux basses températures lorsqu'elle est combinée à l'analyse des temps de vie. La mesure ponctuelle et simultanée du ratio d'intensité et du temps de vie permet par exemple d'étendre le domaine de sensibilité de YAG:Dy de la température ambiante à 1200°C [18].

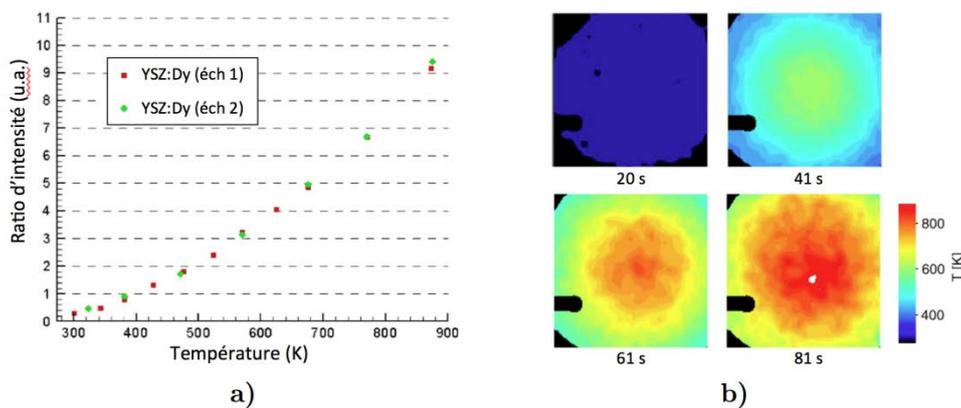


Figure 1.28: (a) Courbe d'étalonnage température/ratio des intensités émises à 458 et 494nm par une BT PS YSZ:Dy [17], (b) cartes de températures de surface d'un coupon en alliage de nickel revêtu de YSZ:Dy et chauffé avec un bec bunsen, déterminées avec la méthode des ratios [17]. La première image est prise immédiatement avant ignition de la flamme.

Feist *et al.* [128] ont démontré que la structure électronique similaire au dysprosium du **samarium** lui confère également une dépendance à la température du ratio des intensités émises par les transitions électroniques depuis les niveaux $^4F_{3/2}$ et $^4F_{9/2}$ en équilibre thermique. Les expériences menées sur une poudre de $Y_2O_3:S:Sm$ ont révélé une dépendance forte du ratio d'intensité de ces émissions à 607 et 646 nm de la température ambiante jusqu'à 830°C avec une incertitude de mesure d'environ 1%. Ce résultat est particulièrement prometteur, mais n'a pas été encore reproduit dans la zircone yttrée. Si cela était le cas, le samarium serait alors un candidat de choix pour une utilisation conjointe avec le dysprosium en vue de la réalisation de mesures de **champs de gradients thermiques**

dans les BT par la méthode des ratios d'intensité (ces derniers émettant dans le rouge et le bleu respectivement).

iii. Autres terres rares

D'une manière générale les performances actuelles des YSZ:Ln^{3+} restent malgré tout légèrement en deçà de l'idéal nécessaire pour une application dans des turbines standards où les températures peuvent dépasser 1100°C en surface. Pour cette raison, d'autres pistes ont été étudiées et de nouvelles peuvent être explorées.

Le **terbium**, qui présente le deuxième plus grand gap d'énergie dans sa structure électronique après le gadolinium, possède une des plus hautes sensibilités à la température dans certains hôtes, à l'image de $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Tb}$ ($950\text{-}1300^\circ\text{C}$) ou $\text{GdAlO}_3:\text{Tb}$ ($800\text{-}1250^\circ\text{C}$) [120]. Bien que la fluorescence verte à 545 nm des ions Tb^{3+} dans un revêtement YSZ déposé par EB-PVD ait été reportée [28] (cf. Figure 1.32 p. 67), certaines études font état de la difficulté à stabiliser les ions Tb^{3+} dans la zircone YSZ, qui s'oxydent en majorité en ions Tb^{4+} non luminescents [16,119].

Le **thulium** est quant à lui la deuxième terre rare après le dysprosium dont la sensibilité à la température dépasse les 1400°C dans certains hôtes ($\text{YAG}:\text{Tm}$, $1000\text{-}1500^\circ\text{C}$ [123]). Sa température de *quenching*, en général autour de 1000°C , en ferait un activateur idéal pour les applications à hautes températures comme dans les BT. Dans la zircone pure, l'ajout de Tm_2O_3 stabilise la phase tétragonale $t\text{-ZrO}_2$, et les transitions entre les niveaux 1D_2 et 3H_6 des ions Tm^{3+} produisent deux pics d'émission à 452 et 460 nm sous une excitation UV [135]. Récemment, Wang *et al.* [97,98] ont déposé avec succès par projection plasma des BT YSZ dopées avec des ions Tm^{3+} et co-dopées avec des ions Tm^{3+} et Dy^{3+} qui présentent les caractéristiques de photoluminescence des ions Tm^{3+} , dans l'optique d'une future application des méthodes de thermométrie par fluorescence

Le dopage de la zircone YSZ ou ZrO_2 avec du **cérium** Ce^{3+} [136,137], de l'**ytterbium** Yb^{3+} [138], du **néodyme** Nd^{3+} [139] ou du **praséodyme** Pr^{3+} [140–142] génère également des propriétés de fluorescence mais dont les dépendances à la température n'ont jamais été étudiées pour ce matériau. En revanche, aucun de ces activateurs n'a démontré à ce jour de domaine de sensibilité à la température supérieur à 800°C dans d'autres matrices (voire supérieure à 500°C pour Yb^{3+} [120]). Il semblerait que l'**holmium** émette fortement à 549 nm dans la zircone yttrée cubique 21YSZ [143], mais cet activateur n'a jamais fait l'objet d'une étude de thermométrie par fluorescence à hautes températures. De plus, l'ion Ho^{3+} présente une structure électronique similaire à l'erbium (qu'il précède dans la table périodique des éléments), avec des niveaux rapprochés qui laisse penser que ses propriétés de fluorescence seraient peu intéressantes pour la mesure de température. Enfin, la radioactivité naturelle du **prométhium** exclut ce dernier de toute utilisation pour la fabrication de BT.

iv. Concept de la BT capteur appliqué à la mesure de la température

De nombreux travaux ont confirmé la semi-transparence de BT en YSZ sous forme dense [15,94], déposées par EB-PVD [21,95,96,122], projection plasma [13,23–25] ou trempage-retrait [8,30] aux longueurs d'onde d'excitation et d'émission des luminophores YSZ:Ln³⁺. Ces propriétés ont permis dans chaque cas la mesure des caractéristiques du rayonnement (spectres, temps de vie, intensités) émis par une couche de YSZ fonctionnalisée de 10 à 30 µm enfouie sous une épaisseur de 100 à 200 µm de matériau non dopé (Figure 1.29). Il est à noter que les baisses d'intensité alors observées peuvent être particulièrement marquées pour les BT dispersant fortement la lumière visible telles que celles déposées par spray plasma ou par voie sol-gel [8,13,25].

Le caractère non-intrusif des méthodes de fluorescence dans les BT capteurs a également été validé par ces études. Lorsque l'introduction des marqueurs est faite par des variations locales de la concentration en activateurs, les couches dopées s'intègrent parfaitement dans la structure de la BT sans en altérer la continuité [21–23,96,144] ni leur durabilité [24,96]. Les méthodes de dépôt par EB-PVD et par trempage-retrait ont montré leur intérêt dans la construction de BT multicouches par le contrôle de l'épaisseur et de la position des couches dopées qu'offrent les deux procédés. **Le procédé par voie sol-gel de trempage-retrait apparaît en particulier comme une solution particulièrement bien adaptée pour la fabrication de BT capteurs.** La méthode permet en effet un contrôle strict des compositions des couches déposées [8] contrairement au procédé EB-PVD limité par les différences de pression de vapeur des diverses espèces chimiques (problématique d'évaporation non uniforme et de « *melt-pool spitting* » [28]).

Au cours de la dernière décennie, différentes structures et systèmes de BT capteurs ont été étudiés. Gentleman *et al.* [21] ont pu mesurer la conductivité thermique d'une BT déposée par EB-PVD soumise à différents flux thermiques stationnaires en utilisant une couche fluorescente dopée à l'euporium de 10 µm d'épaisseur pour mesurer la **température à l'interface TGO/BT** (Figure 1.29) et un pyromètre ($\lambda=8\text{ }\mu\text{m}$) pour mesurer la température en surface. L'analyse du temps de vie du pic de l'euporium à 610 nm a permis de mesurer la température à l'interface TGO/BT dans des conditions proches de celles en service dans une turbine (température en surface d'environ 1200°C, Figure 1.29 (b)).

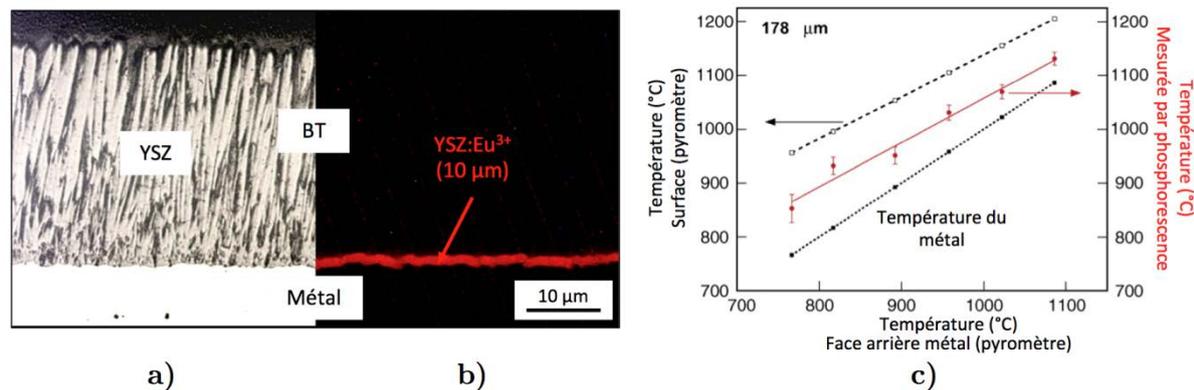


Figure 1.29: Micrographie optique de la section d'une BT contenant une couche de 10 µm de YSZ:Eu³⁺ à l'interface TGO/YSZ [21] (a) sous lumière blanche, (b) sous UV ; (c) températures en surface, sur la face arrière et à l'interface TGO/YSZ de cette même BT capteur [21].

Sur le même principe, Steenbakker *et al.* [22,96] ont réalisé avec succès l'étalonnage simultané de deux couches fluorescentes intégrées dans une BT déposée par EB-PVD, l'une à l'interface TGO/BT et l'autre en surface (Figure 1.30 (a)). Contrairement à la couche à l'interface constituée de YSZ:Dy³⁺, la couche en surface consiste en une fine couche de YAG:Tm³⁺ sélectionnée pour sa plage de mesure plus haute que les autres luminophores YSZ:Ln³⁺ (1000-1300°C).

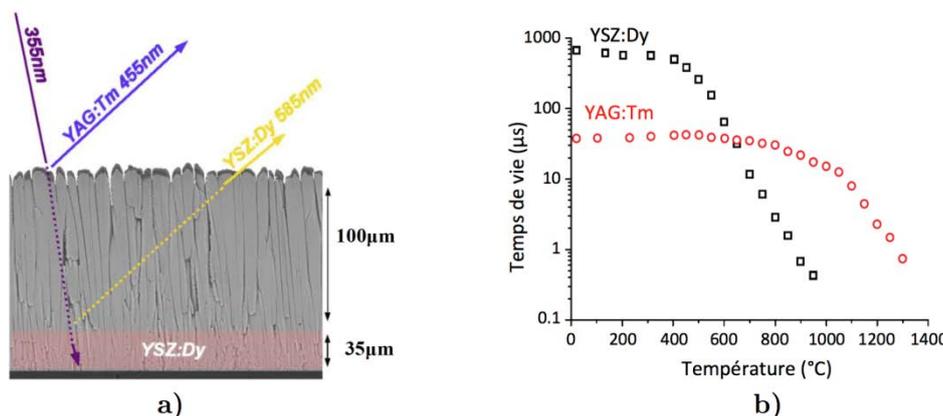


Figure 1.30: (a) Micrographie d'une BT EB-PVD multicouche permettant la mesure de température simultanément à sa surface et à l'interface avec la TGO [22,96]. Les longueurs d'onde d'excitation et d'émission sont indiquées par les flèches. (b) Courbes d'étalonnage des deux couches dopées obtenues simultanément sur cette même BT [22,96].

Pour répondre à cette problématique des domaines de températures limités des luminophores YSZ:Ln³⁺, Skinner *et al.* [145] ont étudié en 2008 le potentiel d'un **luminophore composite** constitué de particules luminescentes de YAG:Dy distribuées dans une matrice de zircone YSZ. Le luminophore composite YSZ:YAG (90:10) ainsi créé possède un domaine de sensibilité à la température intermédiaire par rapport à celui des matériaux parents (env. 950°C-1150°C). Cependant, l'analyse de la microstructure et des spectres de fluorescence suggère que la phase YAG est présente sous la forme de nanoparticules dont la nature cristalline ou amorphe n'a pas été clairement déterminée. Ce dernier point soulève

la question de la stabilité dans le temps de ce luminophore lors de son exposition répétée à de hautes températures.

Enfin, depuis 2010 Feist *et al.* [23,24] réalisent des tests de mesure de températures à l'aide de BT capteurs en divers points d'un moteur Rolls Royce modèle *Viper Mk 201*. Celui-ci est pour cela équipé de 6 fenêtres en saphir permettant un accès optique aux aubes directrices de sortie, à la chambre de combustion et aux aubes de turbines. Plusieurs types de structures de BT contenant des couches dopées avec ions Ln^{3+} développées par la société *Southside Thermal Science Ltd* (entre autres YSZ:Dy et YAG:Eu) ont ainsi été déposées par projection plasma sur divers composants pour réaliser des tests de mesure de températures au sein de la turbine opérant dans le régime 400-700°C. Un système de collection du signal dédié possédant un large champ de vue et maximisant la lumière collectée quelle que soit la distance par rapport à la source permet d'enregistrer l'extinction d'un point de fluorescence sur une aube de turbine en rotation à une vitesse de 13 000 tours/min lors du passage dans son champ de vue (Figure 1.31). Les mesures réalisées sur les aubes directrices de sortie et dans la chambre de combustion ont montré que la précision du nouveau système, de l'ordre de 5 K, est similaire à celle de thermocouples.

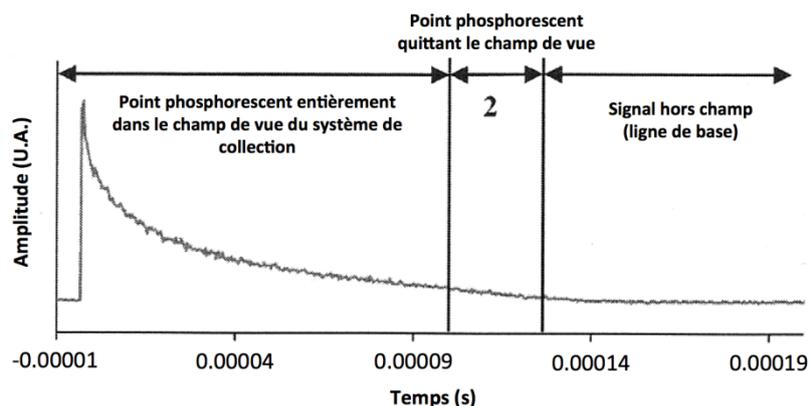


Figure 1.31: Extinction du signal de fluorescence d'une aube de turbine revêtue de YAG:Eu en rotation à 13,000 tour/min dans un moteur Rolls Royce Viper Mk201 [23].

Les couches dopées déposées par projection plasma sont néanmoins particulièrement épaisses (40-60 μm) par rapport à l'épaisseur totale des BT (90-130 μm), ce qui suscite des interrogations sur la pertinence de leur utilisation pour la mesure précise de la température dans des aubes de turbines soumises à de forts gradients thermiques (potentiellement 0.5 $^{\circ}\text{C}/\mu\text{m}$ -1 $^{\circ}\text{C}/\mu\text{m}$ [1,4]). D'une manière plus générale, certains points restent encore à développer tels que le contrôle de la stabilité dans le temps des structures et leur optimisation. Malgré tout, ces quelques exemples illustrent le potentiel important des méthodes de thermométrie par fluorescence pour les mesures de température dans les systèmes de BT aéronautiques, et notamment dans le volume de la couche de zircone YSZ.

3.2.2 Contrôle non destructif de l'endommagement de BT

Outre la mesure de température, l'analyse des propriétés de fluorescence peut également être utilisée à des fins d'évaluation non destructive et potentiellement en temps réel de différents aspects de l'endommagement des BT. Les exemples ci-dessous illustrent différentes méthodes de contrôle qui ont ainsi vu le jour.

i. Évaluation de l'érosion des BT [28,29,144]

Le contrôle des variations d'épaisseurs des BT lors du processus d'érosion à l'aide de couches photoluminescentes, dont le signal est révélé ou disparaît avec l'avancement du processus, fut la première application du concept de BT capteur (brevet déposé par Amano *et al.* en 1987 [132]). Dans sa version la plus simple, la ou les couches dopées sont enfouies ou en surface et servent à révéler le moment où la perte d'épaisseur atteint un niveau critique (Figure 1.32). L'objectif est de faciliter l'identification des zones critiques lors d'une inspection en produisant un contraste plus important qu'en lumière blanche (Figure 1.32 (b)).

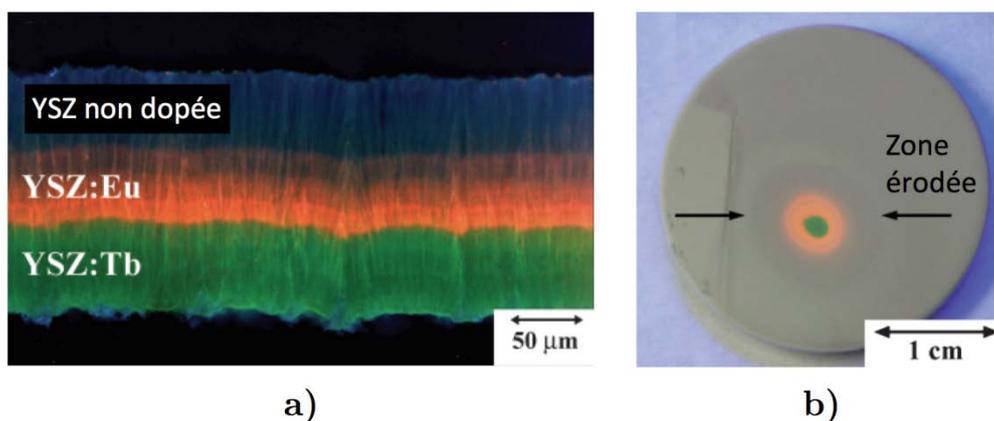


Figure 1.32 : (a) Micrographie optique sous illumination UV de la section d'une BT capteur EB-PVD pour la détection de l'érosion, (b) photographie sous illumination UV de la surface du même revêtement après un test d'érosion [28].

La connaissance des épaisseurs et des profondeurs initiales des couches dopées peut également fournir des informations quantitatives sur la profondeur des cratères d'érosion, déduite à partir des intensités de fluorescence [29,144]. Le système mis en place par Pilgrim *et al.* [144] permet de déterminer quantitativement la profondeur de cratères d'érosion en surface des BT à partir de cartes d'intensité issues de mesures sur des BT YSZ déposées par EB-PVD contenant des couches dopées avec de l'euporium ou du dysprosium (Figure 1.33 (a)). Sous une excitation UV continue, la distinction marquée entre les émissions des ions Eu^{3+} et Dy^{3+} (respectivement dans le rouge et le bleu) permet de séparer les intensités en provenance des deux couches dopées en utilisant la sensibilité des pixels rouges et bleus d'une simple caméra CCD couleur. La détermination, grâce à un modèle de calcul des flux de fluorescence (basé sur le modèle de Kubelka-Munk [92]), de l'allure des évolutions des intensités émises par chaque couche avec la progression du phénomène d'érosion a permis

par la suite d'affiner la résolution et la reconstruction 3D de l'échantillon (Figure 1.33 (b)) [29].

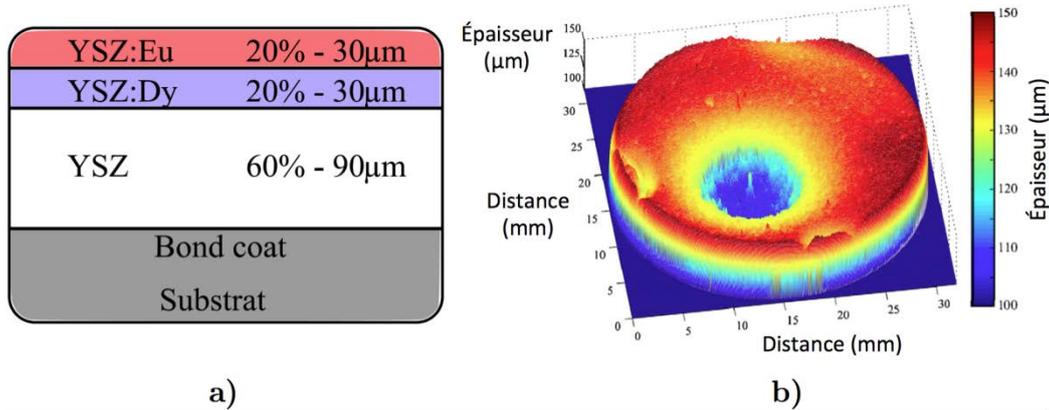


Figure 1.33 : (a) Structure d'une BT multicouche développée pour l'évaluation quantitative de l'érosion [144], (b) reconstruction 3D du profil d'érosion de l'échantillon à partir des images de fluorescence [29].

Fait important, ces travaux ont également permis de constater que les couches dopées présentent un taux d'érosion significativement plus élevé que les couches non dopées à température ambiante et à 800°C, un phénomène déjà observé à 20°C sur des BT EB-PVD dopées avec 2-4 mol% de Gd_2O_3 [146]. Ces observations soulèvent le problème de l'intégration de couches dopées dans la structure des BT d'une manière générale. L'optimisation des structures (réduction des épaisseurs dopées, ajustement des concentrations en activateurs, couche non dopée en surface) apparaît nécessaire pour limiter les éventuels effets néfastes de la fonctionnalisation sur la résistance à l'érosion.

ii. Diagnostic précoce de l'écaillage [25,27,147]

Les processus d'endommagement des BT par écaillage sont insidieux et leur diagnostic précoce par des méthodes non destructives est difficile. L'endommagement n'est bien souvent détectable que lorsqu'il a atteint un niveau déjà avancé (ex. écaillage d'une partie du revêtement). Puisqu'elles permettent d'obtenir sans contact des informations en provenance des couches profondes des BT, les méthodes d'analyse des propriétés de fluorescence sont susceptibles d'aider au diagnostic précoce de l'écaillage.

Les méthodes de **piézospectroscopie**, méthodes désormais standards pour la caractérisation de BT, sont basées sur l'analyse du signal de fluorescence émis par les ions Cr^{3+} présents sous forme d'impuretés dans la couche de TGO (alors assimilable à un lumiphore $Al_2O_3:Cr^{3+}$) lorsque celle-ci est excitée avec une source lumineuse (ex. laser vert à 532 nm). La position spectrale du doublet pic d'émission autour de 692 et 694 nm dépend du niveau de déformation élastique dans la couche de TGO, qui influence le champ cristallin auquel sont soumis les ions (**effet piézospectroscopique**, affectant les activateurs issus de la famille des métaux de transition sensibles au champ cristallin).

Les différences de coefficient de dilatation thermique entre la sous-couche métallique, la couche de YSZ et la couche de TGO génèrent, à température ambiante, d'importantes contraintes élastiques résiduelles de compression dans cette dernière qui peuvent être déterminées en exploitant ce phénomène (env. 4 GPa [69]). Le relâchement de la contrainte résiduelle moyenne déterminé par piézospectroscopie durant le temps de vie de la BT (calculée à partir de mesures ponctuelles du décalage spectral) est corrélé avec l'activation de certains processus de dégradation à l'interface (fissuration, délaminations locales, *rumpling* etc.), et peut donc être utilisé comme marqueur pour le suivi de l'endommagement antérieur à l'écaillage [26,69,148–152] (Figure 1.34). Il est également possible de localiser spatialement les zones de délamination à l'interface à partir de cartes de décalage spectral des pics de fluorescence, renseignant sur la taille et la morphologie de ces défauts [69,148].

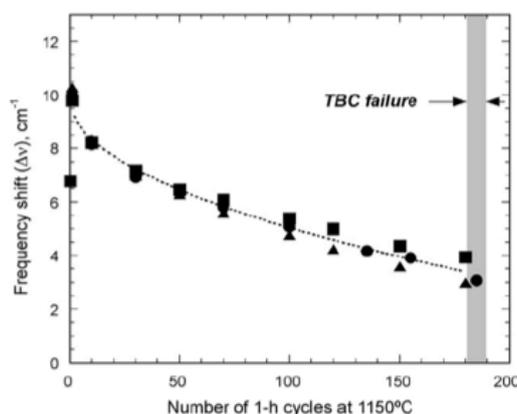


Figure 1.34 : Évolution du décalage spectral du pic à 694nm émis par la TGO ($Al_2O_3:Cr^{3+}$) de trois échantillons de BT EB-PVD en fonction du nombre de cycles de 1h à 1150°C [26].

La magnitude du décalage spectral moyen n'est cependant pas suffisante pour caractériser à elle seule la dégradation de l'interface, car il est en effet difficile d'identifier un critère limite d'endommagement. La déformation élastique de la couche de TGO dépend des paramètres de dépôt des couches, de leur épaisseur et leur morphologie, mais aussi de la température de cyclage, de la composition de la sous-couche et de la TGO etc. [26]. Ainsi, il n'existe pas de relation unique entre le décalage spectral et un état d'endommagement particulier, d'autant plus que celui-ci n'est dans ce cas pas localisé spatialement. La détermination de cartes de décalage spectral se révèle quant à elle longue à mettre en place et inapplicable *in situ*. Les méthodes de piézospectroscopie s'appuient sur la présence d'impuretés dont les compositions, non contrôlées, ne sont pas forcément homogènes et optimales (en termes de rapport signal sur bruit) contrairement aux couches fonctionnalisées d'une BT capteur. Ainsi, si la structure colonnaire des BT déposées par EB-PVD s'y prête, l'application des méthodes de piézospectroscopie aux BT déposées par projection plasma est sévèrement limitée par la dispersion du signal. La microstructure lamellaire et poreuse de ces BT atténue en effet fortement les signaux de fluorescence émis par la couche de TGO, par nature peu intenses.

La stratégie mise en place par Eldridge *et al.* [25,27] pour contourner ces problèmes utilise une fine couche de zircone YSZ:Eu³⁺ excitée à 532 nm et située au niveau de l'interface avec la couche de TGO, et se base sur la production d'un contraste généré par la modification des propriétés de réflectance aux interfaces pour détecter la présence de délaminations localisées entre des deux couches. La différence d'indice de réfraction entre l'air et la couche dopée accroît la réflectance hémisphérique à l'interface air/BT dans les zones endommagées. Ainsi, dans ces zones, la probabilité plus importante d'émission de fluorescence (dû à la part plus importante de réflexion du signal d'excitation) et les réflexions internes accrues du signal émis génèrent des intensités de fluorescence plus importantes (phénomène de **fluorescence accrue par réflectance**, Figure 1.35 (a)).

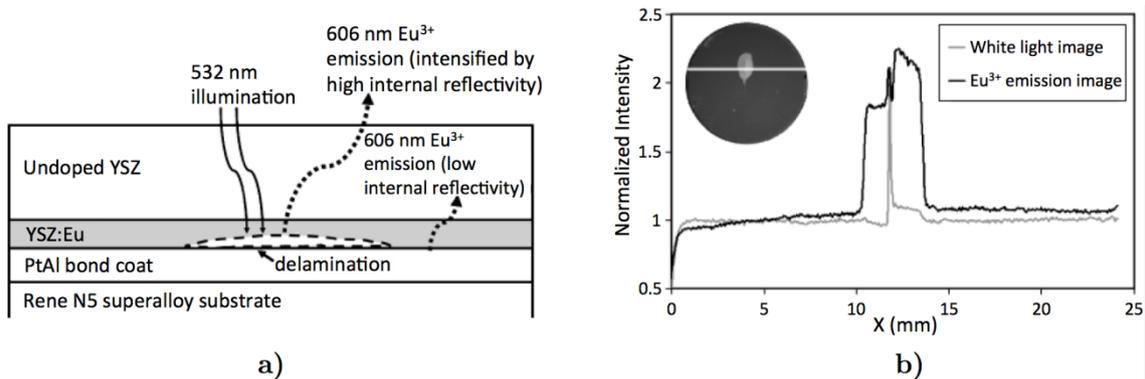


Figure 1.35: (a) Schéma de la section d'une BT capteur illustrant le principe d'évaluation précoce de l'écaillage par fluorescence accrue par réflectance [27], (b) profil de l'intensité normalisée émise par la couche de YSZ:Eu mesurée le long de la ligne en blanc sur l'image de l'échantillon dans l'insert à gauche. La zone de plus forte intensité correspond à une zone de délamination interfaciale générée lors d'un scratch test [27].

Des tests réalisés sur de telles BT YSZ fonctionnalisées déposées par projection plasma [25] et EB-PVD [27] ont montré que le contraste d'intensité généré par un éclairage avec une LED ou une diode laser à 532 nm (facteur 2 à 4) est suffisant pour être facilement détecté à l'aide d'une simple caméra CCD équipée d'un filtre passe bande (Figure 1.35 (b)). Dans le cas des BT déposées par spray plasma, la forte dispersion du revêtement est même bénéfique car elle provoque un accroissement des contrastes en augmentant la probabilité que la fluorescence de la couche dopée expérimente des réflexions multiples et ressorte de la BT.

Une des approches à l'étude pour augmenter les températures d'utilisation, la capacité d'isolation thermique, de résistance à l'érosion ou aux attaques de CMAS des barrières thermiques consiste à déposer sur une BT classique (YSZ) un revêtement possédant les propriétés requises. Les principaux obstacles à ce type de structure sont les problèmes de compatibilité et d'adhérence de ces couches additionnelles avec la couche de zircone. L'utilisation d'une couche YSZ:Ln³⁺ fluorescente en surface de celle-ci peut être mise à contribution pour étudier ou suivre l'écaillage de la couche supérieure. Zhao *et al.* [147] ont utilisé les émissions de fluorescence d'une couche en YSZ:Eu³⁺ dans une structure bicouche

$\text{La}_2(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3})_2\text{O}_7 - 8\text{YSZ}$ (permettant une utilisation en tant que BT au-delà de 1200°C) afin de suivre l'écaillage de la couche supérieure lors de test de cyclage thermique à 1250°C (Figure 1.36). Le choix d'une longueur d'onde d'excitation pour laquelle la couche supérieure de $\text{La}_2(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3})_2\text{O}_7$ est opaque (254 nm) permet une évaluation rapide des zones écaillées à l'aide d'une caméra CCD (Figure 1.36 (c)).

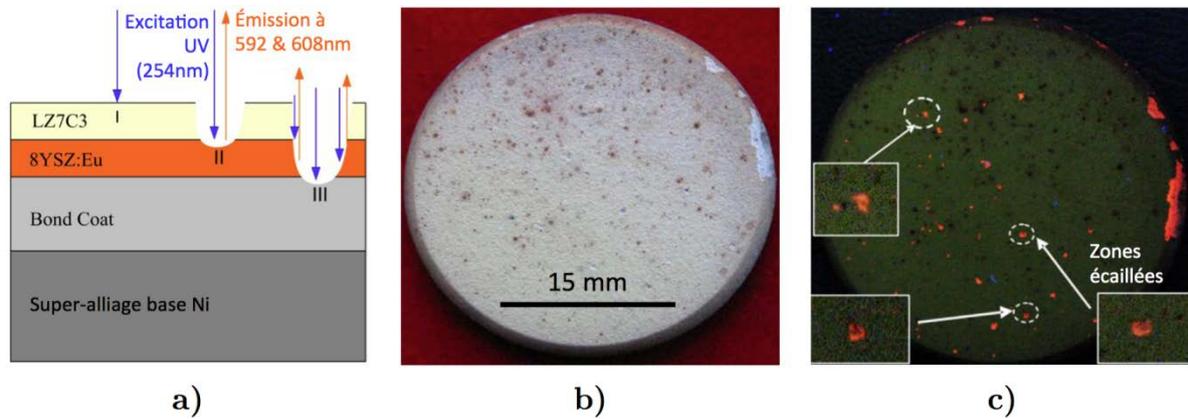


Figure 1.36 : (a) Schéma d'une structure $\text{La}_2(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3})_2\text{O}_7 - 8\text{YSZ}$ (LZ7C3-8YSZ) intégrant une couche fluorescente YSZ:Eu permettant de suivre l'écaillage de la couche supérieure LZ7C3, (b) image sous lumière blanche et (c) sous lumière UV (254nm) du même échantillon après 7370 cycles de 5 min à 1250°C [147].

iii. Vieillessement, changements de phase et histoire thermique

Les **changements de phase** et autres **modifications microstructurales** affectant le champ cristallin de la matrice hôte et l'environnement des ions activateurs sont susceptibles d'avoir un impact sur les propriétés de fluorescence, faisant de ces derniers des **potentiels marqueurs de ces transformations**.

Les changements de phases pouvant avoir lieu dans la zircone YSZ n'ont qu'un impact limité sur les émissions des ions Eu^{3+} et Dy^{3+} , ce qui ne permet pas le suivi du phénomène de vieillissement par ce biais. Aucun changement de la dépendance à la température du temps de vie de fluorescence du luminophore YSZ:Dy (2 mol%) n'a été constaté par Steenbakker *et al.* après un cycle de 300h à 1500°C suivi d'un refroidissement lent [22]. Le même constat a été fait par Chambers *et al.*[70] sur des échantillons de zircone YSZ:Eu (2 mol%) après 195h à 1425°C suivies d'un vieillissement à l'air à 150°C . Même après la transformation de 50% de la phase tétragonale en phase monoclinique, l'affinement des pics et le léger décalage vers les grandes longueurs d'onde du pic ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ à 610 nm (de 0.2 nm) sont trop faibles pour affecter le temps de vie de fluorescence de manière significative. C'est en revanche un aspect très positif concernant la reproductibilité des mesures de température par analyse des temps de vie (stabilité thermique du luminophore).

D'autres évolution microstructurales, en lien avec la température à laquelle est exposée le luminophore, peuvent provoquer des **modifications significatives et perma-**

nentes des propriétés de fluorescence [76,113,114]. Ces mécanismes peuvent être exploités pour fabriquer des luminophores **marqueurs de l'histoire thermique** à l'instar des peintures thermochromes utilisées dans l'industrie :

- **Diffusion thermo-activée d'ions** : dopants, espèces inhibant ou au contraire activant (*sensitizers*) la fluorescence. L'objectif est selon les cas d'activer la fluorescence, d'activer des transitions non radiatives ou d'améliorer les transferts d'énergie entre les espèces réceptrices et émettrices.
- **Changement de cristallinité** [76,113,114,153]: le passage de l'état amorphe à l'état cristallisé d'un luminophore provoque un affinement des pics de fluorescence et s'accompagne d'une augmentation significative de leur intensité et du temps de vie. Cet effet est dû à l'uniformisation de l'environnement local des ions activateurs et à la volatilisation des impuretés telles que les espèces HO, H₂O, -NO₃ et -CH₂ qui inhibent la fluorescence.
- **Changement de degré d'oxydation** [154–156]: le traitement thermique à haute température peut provoquer dans certains matériaux, souvent préparés en atmosphère réductrice, le changement permanent du degré d'oxydation des activateurs fluorescents. L'oxydation des ions Eu²⁺ en ions Eu³⁺ dans la matrice BaMgAl₁₀O₁₇ lors de traitement thermique court, qui peut être suivie grâce au ratio des intensités d'émission propre à chacun de ces deux activateurs, permet ainsi de marquer l'histoire thermique du matériau [155,156]. Ce mécanisme présente l'avantage dans certains cas d'être réversible si le matériau est à nouveau traité thermiquement en conditions réductrices [156], permettant potentiellement de réutiliser les marqueurs.

Dans ce contexte la voie sol-gel est particulièrement intéressante car les produits qui en sont issus présentent en général après synthèse une structure amorphe ou partiellement cristallisée [157–161]. Le luminophore Y₂SiO₅:Tb³⁺ synthétisé par voie sol-gel par Rabhiou *et al.* [76], initialement sous forme de poudre amorphe a montré des évolutions irréversibles (temps de vie, largeur, intensité et position des pics) qui sont corrélées avec la cristallisation progressive du matériau évaluée par diffraction des rayons X. En particulier, la croissance monotone du temps de vie des transitions ⁵D₄ → ⁷F₅ (543 nm) et ⁵D₄ → ⁷F₄ (590 nm) avec la température d'exposition (pour une durée fixe d'exposition de 20 min) démontrent l'intérêt de ce luminophore en tant que marqueur de l'histoire thermique sur la plage 600-1000°C (Figure 1.37 (a)). L'avantage principal de ce type de marqueur thermique par rapport aux peintures thermosensibles réside dans la **continuité de son domaine de sensibilité à la température**, qui permet potentiellement des mesures plus précises.

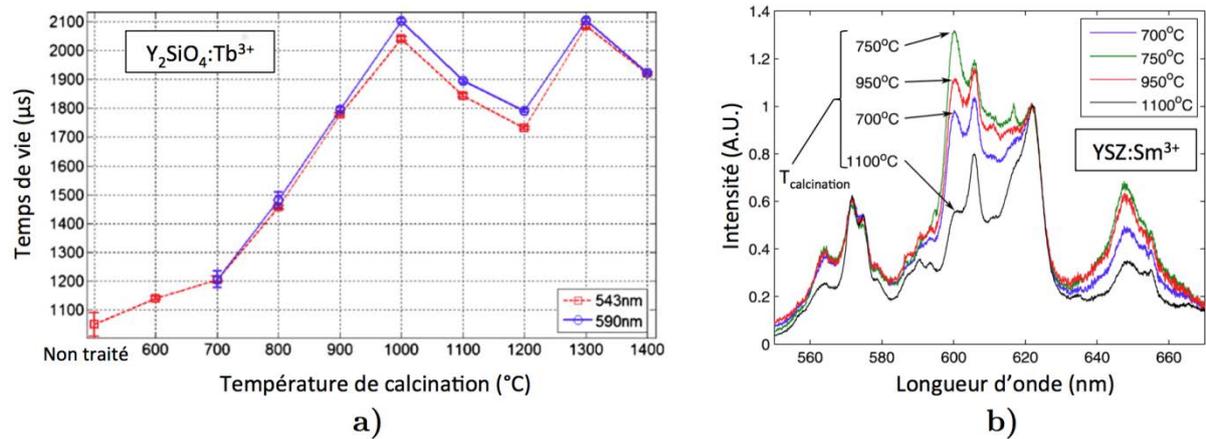


Figure 1.37: (a) Évolution du temps de vie des émissions à 543 et 590 nm du luminophore $Y_2SiO_5:Tb$ en fonction de la température de calcination (20 min) [76], (b) évolution du spectre de fluorescence de poudres de $YSZ:Sm$ préparées par voie sol-gel en fonction de la température de calcination (1h) [8,30].

Les luminophores base zircone produits par voie sol-gel présentent également une certaine sensibilité de leurs propriétés de fluorescence à la température de traitement thermique. Quan *et al.* [162] ont reporté l'augmentation irréversible des intensités et du temps de vie de fluorescence avec la température de traitement thermique long (2h) dans la plage 400-900°C pour un luminophore $ZrO_2:Eu^{3+}$ (10 mol%) produit par voie sol-gel et initialement amorphe. Récemment, l'identification du samarium comme un potentiel marqueur de l'histoire thermique dans des BT YSZ déposées par voie sol-gel a également été reportée par Pin *et al.* [8,30]. En particulier, l'exposition à des températures de calcination au-delà de 750°C provoque la suppression partielle des transitions à partir du niveau $^4F_{3/2}$ (à 600 et 648 nm) en faveur des transitions depuis le niveau $^4G_{5/2}$ à 572 et 622 nm ((Figure 1.37 (b)). Ces phénomènes sont attribués à des variations du degré de cristallinité et/ou des tailles de grains entre les échantillons traités à différentes températures. Ces résultats encourageants suggèrent que certaines terres rares ont le potentiel pour servir de marqueurs de l'histoire thermique dans des revêtements YSZ dont le degré de cristallinité est susceptible de varier avec la température, comme c'est le cas pour la zircone YSZ préparée par voie sol-gel.

Bilan du chapitre

Les systèmes de BT standards en YSZ en usage dans les turbines aéronautiques sont soumis à de nombreux **processus de dégradation** en service dont la grande majorité sont **thermoactivés** et ont lieu **dans le volume du revêtement**, en particulier au niveau de l'interface entre la couche de zircone YSZ et la sous-couche. La nature des systèmes (revêtements de quelques centaines de micromètres soumis à d'importants gradients thermiques) et leur environnement complexe rend la détermination de la température dans le volume des BT, par calcul ou à l'aide des méthodes de mesures conventionnelles, très difficile, voire impossible.

Les méthodes de **thermométrie par fluorescence** permettent de mesurer des températures à partir des paramètres de la photoluminescence émise par des **ions activateurs** intégrés dans une matrice inorganique. La zircone YSZ peut accepter dans sa structure cristalline des activateurs fluorescents de type **ions lanthanides Ln^{3+}** dont les longueurs d'onde d'excitation et d'émission dans les domaines proche UV et visible sont dans un domaine de **semi-transparence de la zircone YSZ**. Ces propriétés sont à l'origine du concept de **barrière thermique « capteur »** intégrant des **couches fonctionnalisées fluorescentes** distribuées dans leur épaisseur.

Au cours de la dernière décennie l'application des méthodes de thermométrie par fluorescence à ce type de structure a montré leur pertinence pour accéder aux **températures sur et sous la surface de BT** déposées par spray plasma et EB-PVD, y compris *in situ* dans des environnements de gradient thermique ou de turbine. Par ailleurs, les signaux de fluorescence donnent également accès à des informations en provenance de la sous-surface de la BT pouvant être exploitées pour **suivre sans contact et de manière non destructive l'évolution de certains processus d'endommagement comme l'écaillage ou l'érosion**.

Deux méthodes de thermométrie par fluorescence (**analyse des temps de vie et méthode des ratios d'intensité**) ainsi que différents dopants ayant fait leurs preuves dans la zircone (**Eu^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+} et Sm^{3+}**) ont été identifiées pour la mesure de températures sur la gamme 500°C-1200°C. Un **nouvel activateur pour la zircone YSZ (Tm^{3+})** apparait également comme un candidat prometteur pour les mesures dans la plage haute température 1000°C-1200°C. Dans ce contexte, le nouveau procédé par trempage-retrait pour le dépôt des BT YSZ basé sur l'élaboration par voie sol-gel est particulièrement adapté pour la fabrication d'architectures de **BT capteur multicouches fonctionnalisées (BT « arc-en-ciel »)**, notamment grâce à la grande flexibilité qu'il offre quant à la fabrication de nouvelles compositions et le dépôt couche par couche de BT fonctionnalisées. Par ailleurs, le caractère partiellement cristallisé des poudres de YSZ synthétisées par cette voie présente un intérêt important pour l'étude du **potentiel marqueur de l'histoire thermique** des luminophores YSZ: Ln^{3+} .

Chapitre 2

Matériaux, protocoles expérimentaux et moyens d'essais et de caractérisation de BT YSZ photoluminescentes déposées par voie sol-gel

Chapitre 2 : Matériaux, protocoles expérimentaux et moyens d'essais et de caractérisation de BT YSZ photoluminescentes déposées par voie sol-gel

Contexte	79
1. Élaboration des systèmes YSZ:Ln³⁺ photoluminescents	79
1.1 Synthèse par voie sol-gel de poudres de zirconne fonctionnalisées	79
1.1.1 Principe de la synthèse d'oxydes par voie sol-gel.....	79
1.1.2 Synthèse de gels de zirconne YSZ:Ln ³⁺	82
1.1.3 Synthèse de poudres d'aérogel	84
1.1.4 Synthèse de poudres de xérogel.....	84
1.1.5 Traitement thermique additionnel	85
1.2 Élaboration de pastilles par frittage flash (SPS)	86
1.3 Dépôt des BT fonctionnalisées par trempage-retrait.....	87
1.3.1 Préparation des substrats	88
1.3.2 Formulation et préparation des sol-chargés.....	89
1.3.3 Dépôt des revêtements par trempage-retrait	90
1.3.4 Conditions de frittage.....	91
1.3.5 Recyclage des poudres d'aérogel	91
2. Caractérisation des systèmes YSZ:Ln³⁺	92
2.1 Analyse par diffraction des rayons X.....	92
2.1.1 Détermination des phases cristallines.....	92
2.1.2 Détermination des paramètres de maille cristalline.....	93
2.2 Caractérisations morphologiques et chimiques.....	93
2.2.1 Détermination des épaisseurs et des états de surface	93
2.2.2 Microscopie électronique à balayage.....	94
2.2.3 Analyses chimiques par microsonde	94
2.3 Mesure de la conductivité thermique de zircons YSZ:Ln³⁺	94
2.4 Transmission optique dans le domaine UV visible	95
3. Évaluation des propriétés de photo-luminescence – Moyens d'essais ...	97
3.1 Conception d'un banc d'essai polyvalent pour l'application des méthodes de fluorescence aux systèmes de BT sol-gel.....	97
3.1.1 Rappels des objectifs	97
3.1.2 Présentation du moyen d'essai.....	98

3.2	Évaluation des propriétés de fluorescence	102
3.2.1	Spectres d'excitation	102
3.2.2	Spectres d'émission.....	103
3.2.3	Temps de vie.....	104
	Bilan du chapitre	105

Contexte

L'application du concept de barrière (BT) capteur présenté au Chapitre 1 aux systèmes de BT déposées par voie sol-gel développés par l'institut Carnot CIRIMAT nécessite de développer de nouvelles compositions de zircons fonctionnalisés ainsi que de nouveaux moyens expérimentaux de mesure adaptés aux méthodes de diagnostic par fluorescence sélectionnées. Ce chapitre a pour objectif de décrire les matériaux, les méthodes, et les différents moyens de fabrication et de caractérisation mis en œuvre dans ce but. Il se décompose en trois parties :

- la première présente les méthodes de synthèse des différentes poudres de zircon YSZ fonctionnalisés et les protocoles de fabrication de systèmes de BT capteur multicouches par trempage-retrait,
- la seconde détaille les différents moyens et essais de caractérisation conventionnels de ces échantillons,
- la troisième décrit le banc de mesure des propriétés de photoluminescence développé spécifiquement pour l'application des méthodes de fluorescence retenues, ainsi que les principaux essais de caractérisation de la fluorescence réalisés.

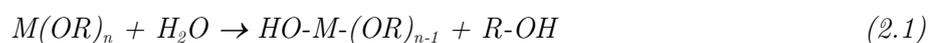
1. Élaboration des systèmes YSZ:Ln³⁺ photoluminescents

1.1 Synthèse par voie sol-gel de poudres de zircon fonctionnalisées

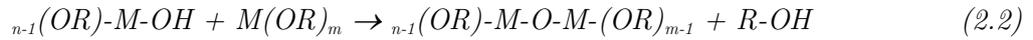
1.1.1 Principe de la synthèse d'oxydes par voie sol-gel [158,163]

Le procédé **sol-gel** est un procédé de polymérisation basé sur une succession de réactions **d'hydrolyse-condensation** qui permet la préparation à température modérée de réseaux d'oxydes de métaux de transition. Les méthodes de synthèse les plus courantes impliquent la polymérisation à partir d'alkoxydes métalliques $M(OR)_n$ constitués de n groupes alcoolate $R-O$ et d'un atome métallique M faisant office de contre-ion.

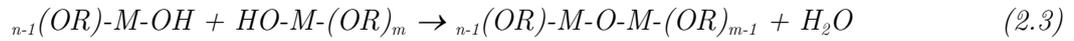
La réaction de polymérisation se déroule en plusieurs étapes. Elle est tout d'abord initiée par l'hydrolyse de l'alkoxyde impliquant l'attaque nucléophile par une molécule d'eau, qui génère le transfert d'un proton vers un groupe alcoolate et provoque son départ sous forme d'un alcool:



Les espèces $HO-M-(OR)_{n-1}$ ainsi créées peuvent alors réagir avec un autre alkoxyde (réaction d'**alcoxolation**) :



ou une autre espèce $HO-M-(OR)_m$ (réaction d'**oxolation**) :



ou enfin avec des espèces métalliques solvatées (réactions d'**olation**) :



Les réactions (2), (3), (4) et (5) constituent les réactions possibles de condensation responsables de la polymérisation. Avec les réactions d'hydrolyse, elles vont conduire à la formation d'un **gel**, constitué d'un réseau d'oxyde gonflé de solvant, avec des liaisons chimiques assurant la cohésion mécanique du matériau en lui donnant un caractère rigide élastique [158].

Les étapes de ce processus de gélification sont résumées du point de vue physico-chimique sur le diagramme présenté sur la Figure 2.1. Tout d'abord, un mélange des pré-curseurs nécessaires à l'amorçage du processus est réalisé dans un solvant adapté. Le processus de gélification s'initie avec les premières réactions d'hydrolyse et de condensation des monomères d'alkoxyde. À ce stade, la solution colloïdale viscoélastique obtenue est appelée un **sol**. Celui-ci va voir sa viscosité augmenter progressivement au fur et à mesure de la propagation de la polymérisation.

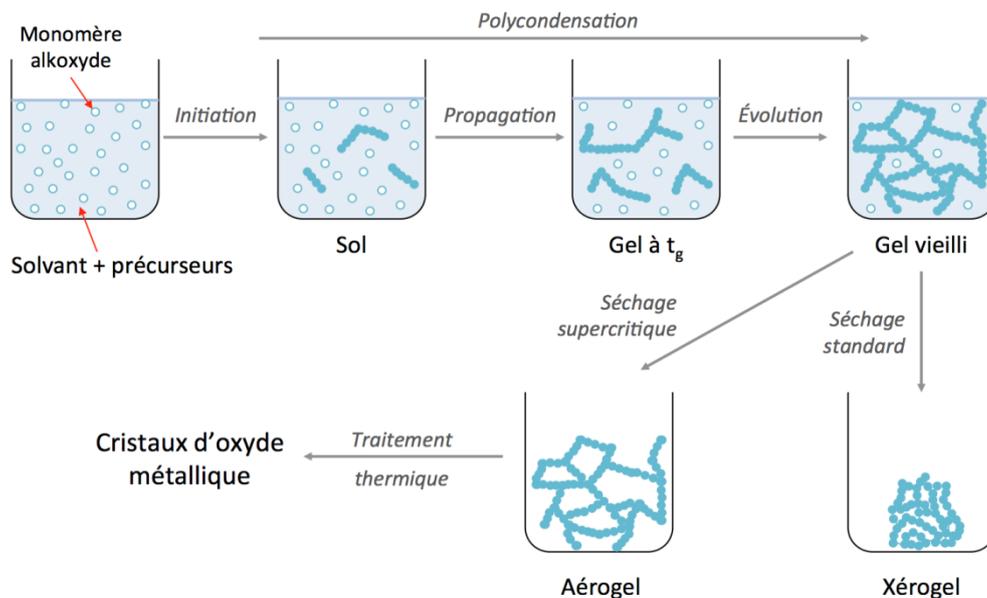


Figure 2.1 : Schéma de la synthèse d'oxydes métalliques par procédé sol-gel (voie alkoxyde)[163].

Au bout d'un temps t_g (point de gel ou de gélification) celle-ci tend vers l'infini et le système se présente alors sous la forme d'un gel rigide élastique qui rend compte de la formation d'un réseau de taille infinie. Les réactions de réticulation qui contribuent au durcissement du gel peuvent encore se poursuivre dans le liquide interstitiel et dans le réseau gélifié longtemps après le point de gélification, pendant l'étape de vieillissement.

Le **taux d'hydrolyse r** :

$$r = \frac{[H_2O]}{[alkoxyde]} \quad (2.6)$$

joue un rôle important dans la cinétique de gélification. Il existe pour chaque système une valeur de r optimale, typiquement comprise entre 4 et 8, qui permet d'atteindre les temps de gel optimaux. Les alkoxydes de métaux de transition possèdent une très forte réactivité vis à vis de l'eau qui provoque la formation quasi-instantanée de précipités blancs d'oxopolymères de composition mal définie. L'ajout d'un **inhibiteur complexant** de l'alkoxyde comme l'acétylacétone permet de contrôler la cinétique de réaction en diminuant la réactivité de l'alkoxyde. À l'inverse, la vitesse de gélification peut être accélérée en augmentant la température du milieu réactionnel.

Le gel vieilli contient encore des quantités importantes de solvant qui doivent être éliminées par une étape de séchage. Un **séchage standard** conduit à une contraction importante du matériau dû à l'effondrement de la structure, avec une densification importante, causée par les forces de pression capillaire du liquide lors de son évaporation (Figure 2.1). Le gel sec obtenu est appelé **xérogel**. Un **séchage dans des conditions supercritiques du solvant** (température et pression au-delà du point critique (T_c , T_p)) permet d'éliminer le solvant sans générer l'apparition des forces de capillarité en évitant la formation d'interface liquide-gaz. La structure du gel est ainsi préservée et les gels secs obtenus dans ces conditions, extrêmement poreux, sont appelés **aérogels** (Figure 2.1). Une étape supplémentaire de traitement thermique peut ensuite s'avérer nécessaire pour éliminer les éventuelles traces de solvants et autres espèces organiques résiduelles, mais aussi afin de cristalliser l'oxyde, généralement amorphe après l'étape de séchage du fait des températures modérées fixées lors de la fabrication des gels secs [157–161].

La voie sol-gel alkoxyde présente certains avantages pour la fabrication de la matière première nécessaire au dépôt de BT par le procédé de trempage-retrait (poudre de zircon YSZ). Les degrés de pureté élevés des précurseurs alkoxydes industriels permettent la fabrication de zircon YSZ de haute pureté dont la grande homogénéité de composition est assurée par le mélange de ces précurseurs en phase liquide. Les poudres de zircon YSZ issues de la voie aérogel possèdent en outre une surface spécifique élevée ($>25 \text{ m}^2$ [42]) qui facilite leur mise en suspension pour le dépôt par trempage-retrait. Enfin, le procédé est peu complexe à mettre en œuvre à l'échelle d'un laboratoire tant d'un point de vue chimique que matériel. Il offre ainsi, en tenant compte des possibilités d'ajouts d'éléments do-

pant Y^{3+} ou Ln^{3+} dans le mélange de précurseurs, **beaucoup de flexibilité pour la synthèse de zircons de compositions variées.**

1.1.2 Synthèse de gels de zircon YSZ:Ln³⁺

Les travaux de thèse de Céline Viazzi [7,9] ont montré que la zircon fabriquée par voie sol-gel de composition $(ZrO_2)_{0.9025}(Y_2O_3)_{0.0975}$ présente les caractéristiques microstructurales les mieux adaptées pour la fabrication de BT, dont notamment la structure cristalline quadratique métastable t' requise ($c/a\sqrt{2}=1.010$, cf. section 2.1.2 p. 93). Le protocole suivi pour la préparation des gels de zircon YSZ:Ln³⁺ de composition $(ZrO_2)_{0.9025}(YO_{1.5})_{0.0975-x}(LnO_{1.5})_x$, dont les étapes sont détaillées sur la Figure 2.2, est une variante du protocole établi par Lecomte *et al.* [164] puis adapté pendant les travaux de thèse de Céline Viazzi [7,9], Justine Fenech [6,10,42] et Lisa Pin [8,30,61].

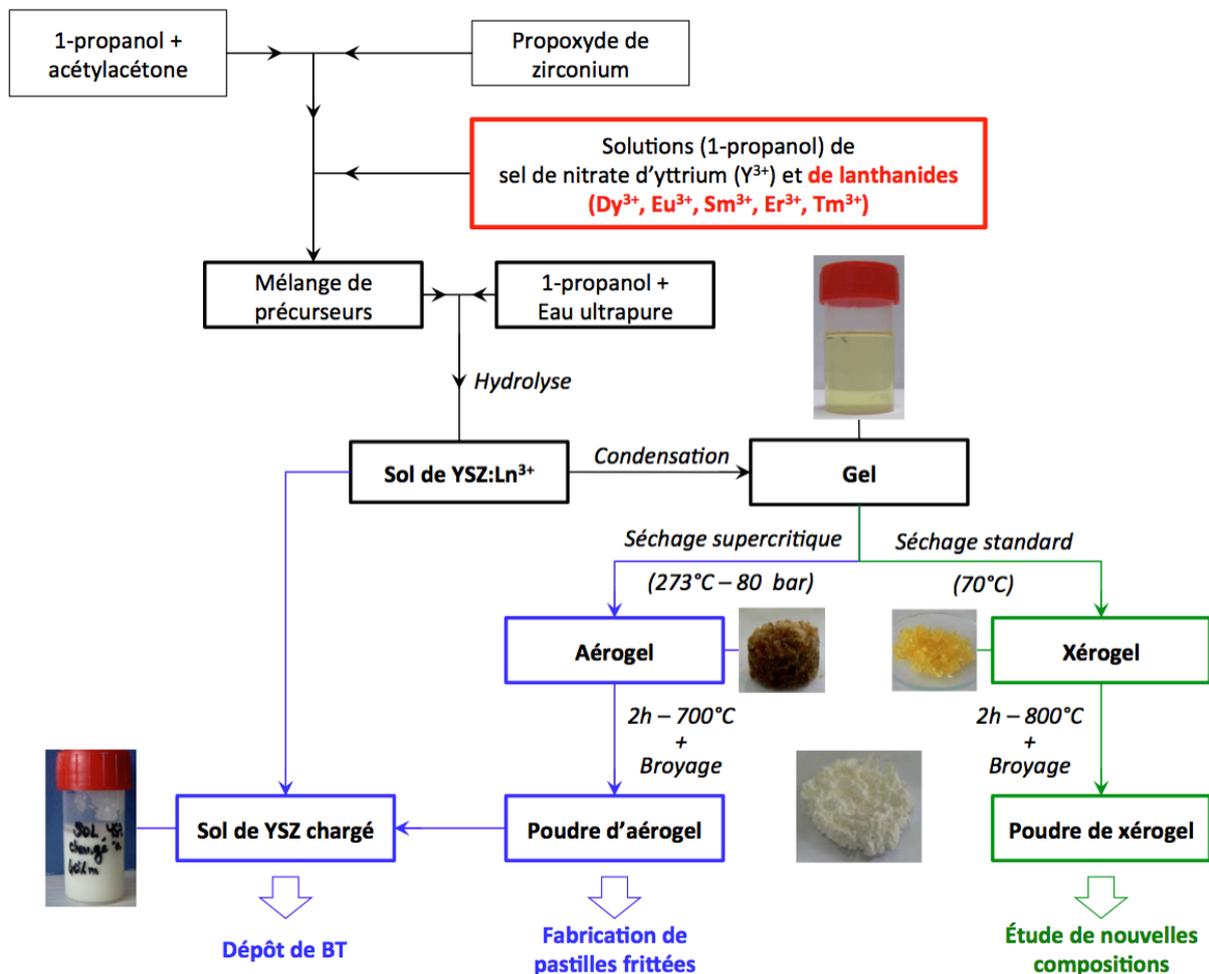


Figure 2.2: Présentation des étapes de la synthèse de poudres de YSZ:Ln³⁺ par voie sol-gel (voies aérogel et xérogel).

Le précurseur alkoxyde et le solvant utilisés pour la préparation de gels de zircon sont le **propoxyde de zirconium** $Zr(OCH_2CH_2CH_3)_4$ ou $Zr(OPr)_4$ (Sigma Aldrich, en solution à 70 % massique dans le 1-propanol) et le **1-propanol** $CH_3CH_2CH_2OH$ (Sigma Al-

drich, > 99.5%) respectivement. De l'**acétylacétone** ($AcAc$, $CH_3COCH_2COCH_3$, Sigma Aldrich, > 99.5%) est ajoutée au 1-propanol avant l'addition de la solution de propoxyde de zirconium comme agent complexant afin de ralentir la cinétique de l'hydrolyse du propoxyde de zirconium [165], qui autrement précipite brutalement en hydroxyde de zirconium lors de l'ajout d'eau. La composition en ions yttrium Y^{3+} et en activateurs photoluminescents lanthanides Ln^{3+} finale est ensuite ajustée par l'ajout des quantités appropriées de solutions de **sels de nitrates d'yttrium** $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (Sigma Aldrich, > 99.8%) et de **lanthanides** $Ln(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ ($x=5-6$) (Sigma Aldrich, > 99.9%) dans le 1-propanol préalablement préparées. Les différents activateurs ions lanthanides utilisées sont le **samarium** Sm^{3+} , l'**europium** Eu^{3+} , le **dysprosium** Dy^{3+} , l'**erbium** Er^{3+} et le **thulium** Tm^{3+} (cf. Chapitre 3 section 1.1).

Après agitation mécanique du mélange de précurseurs obtenu pendant une dizaine de minutes, l'eau nécessaire au processus de gélification est ajoutée par le goutte à goutte d'un volume déterminé de **solution d'eau ultrapure dans le 1-propanol** (10 mol.L⁻¹). L'addition est réalisée sous agitation mécanique constante afin d'assurer l'homogénéisation du sol et d'éviter sa gélification prématurée. Pour toutes les synthèses, la proportion volumique d'acétylacétone $[AcAc]/[Zr(OPr)_4]$ et le **taux d'hydrolyse** $[H_2O]/[Zr(OPr)_4]$ ont été maintenus constants à 0.8 et 9.5 respectivement. Le Tableau 2.1 ci-dessous résume les différentes proportions volumiques en réactifs nécessaires à la préparation des sols.

Produit	% Volumique
1-propanol	29.1-x
Acétylacétone	3.6
Solution de propoxyde de zirconium (70% dans le 1-propanol)	20
Solution de $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ dans le 1-propanol (2.23 mol/L)	9.625
Solution de $Ln(NO_3)_3$ dans le 1-propanol	x
Solution d'eau ultrapure dans le 1-propanol (10 mol.L ⁻¹)	39.13

Tableau 2.1: Proportions volumiques des différents réactifs utilisés pour la synthèse de sol de YSZ: Ln^{3+} de composition $(ZrO_2)_{0.9025}(YO_{1.5})_{0.0975-x}(LnO_{1.5})_x$.

Après l'ajout de la solution d'eau ultrapure, l'agitation mécanique est maintenue 10 à 30 minutes, puis le sol contenu dans un récipient fermé pour éviter l'évaporation du solvant est placé dans une étuve à 50°C pendant une nuit (environ 16h) afin d'accélérer le processus de gélification. On obtient ainsi des gels homogènes transparents de couleur jaune exempts de précipités résultant de la formation d'un réseau infini d'oxyde de zirconium intégrant des ions Y^{3+} et Ln^{3+} (Figure 2.2). À noter que pour certains sols, en particulier les sols de faible volume (25 mL), le temps nécessaire à la gélification complète peut atteindre jusqu'à 5 jours, sans lien apparent avec la composition ou les conditions de synthèse.

1.1.3 Synthèse de poudres d'aérogel

Les poudres de zircone YSZ issues de la voie d'aérogel présentent une surface spécifique élevée qui favorise leur dispersion pour le dépôt par trempage-retrait [10,42], mais les conditions de séchage (supercritique) requièrent la synthèse d'un large volume de sol à chaque campagne de fabrication (600 mL). Ces poudres ont été synthétisées pour le dépôt de revêtements et la fabrication de pastilles frittées.

Un volume de 600 mL de sol est d'abord préparé puis transvasé dans un autoclave d'une capacité de 1 L (Paar Instrument 4621) avant d'être gélifié en étuve à 50°C. Une fois le gel obtenu, l'autoclave est scellé puis chauffé avec un anneau chauffant jusqu'à atteindre des conditions de température et de pression (270°C et 9 MPa pour 600 mL) au-delà du point critique du 1-propanol ($T_c = 261^\circ\text{C}$ et $P_c = 5.1$ MPa). Ces conditions sont maintenues pendant une heure, puis le solvant est progressivement évacué en ouvrant légèrement la vanne en conditions isothermes ($T=270^\circ\text{C}$).

L'aérogel sec résultant, très fragile et qui conserve la forme cylindrique du gel avant séchage (Figure 2.2), est ensuite calciné à 700°C pendant deux heures (Figure 2.3). Cela provoque la cristallisation du réseau d'oxyde de zirconium dans la phase quadratique métastable t' , mais aussi l'élimination des traces de solvant résiduelles dont la présence est mise en évidence par la couleur marron de l'aérogel sec (Figure 2.2). Enfin, les cristaux translucides obtenus sont broyés mécaniquement dans un broyeur à boulet en agate pendant 1h à 350 tours/min afin de réduire au maximum la granulométrie de la poudre pour une meilleure dispersabilité lors de la fabrication des suspensions. Chacune des campagnes de fabrication (600 mL de sol) permet la fabrication d'environ 36 g de poudre d'aérogel.

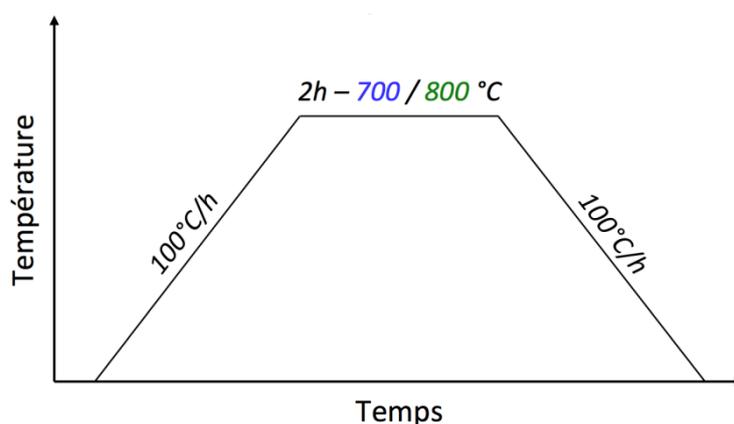


Figure 2.3 : Schéma du traitement thermique suivi par les gels secs issus de la voie aérogel (en bleu) et xérogel (en vert).

1.1.4 Synthèse de poudres de xérogel

La voie xérogel (séchage standard) permet de fabriquer des poudres de zircone YSZ:Ln³⁺ dont les propriétés morphologiques et la distribution en tailles de particules sont

moins adaptées au dépôt de revêtements par voie sol-gel du fait de la densification accompagnant l'étape de séchage (effondrement du réseau sous l'effet des forces capillaires). Néanmoins, la voie xérogel n'impose pas de limite minimale à la quantité de sol pouvant être produite ni de limite matérielle (pas de contenant spécifique) comme c'est le cas pour un séchage supercritique. Elle est ainsi plus adaptée à la fabrication en parallèle de séries de poudres de composition différentes en petite quantité (2-3 g), ce qui est particulièrement utile pour l'étude et l'optimisation de nouvelles compositions, en particulier dans le cas de la fonctionnalisation avec de nouveaux éléments lanthanides Ln^{3+} . Les poudres de xérogel ont été produites dans l'objectif d'étudier les effets des variations de la teneur en activateurs lanthanides Ln^{3+} sur les propriétés de fluorescence et la structure cristalline de la zircon.

À la suite de la synthèse, les gels sont simplement mis à sécher dans une étuve à 70°C où circule un flot d'air chaud. Après une demi-journée (environ 4 à 6 heures), les xérogels secs, qui contiennent encore des traces de solvant comme en témoigne leur couleur jaune (Figure 2.2), sont calcinés à 800°C pendant 2 heures (Figure 2.3). Les cristallites blanches de xérogel obtenus sont ensuite broyées manuellement dans un creuset en porcelaine pendant 4 min.

1.1.5 Traitement thermique additionnel

Les barrières thermiques déposées par trempage-retrait à partir de poudres d'aérogel, frittées à 1100°C après dépôt, cristallisent complètement dans la structure quadratique métastable t' désirée [5]. En revanche, les poudres d'aérogel et de xérogel après synthèse sont **dans un état de cristallisation peu avancé** du fait des températures de traitement thermique modérées des gels secs (700-800°C). En effet, bien que les diagrammes de diffraction des rayons X des poudres d'aérogel et de xérogel soient caractéristiques de la structure quadratique métastable (Figure 2.4 (a)), on remarque par comparaison avec le diagramme de diffraction d'une poudre traitée thermiquement à 1100°C pendant 2h que les pics des poudres avant ce traitement sont moins intenses et plus étalés, à tel point que certains pics de la structure t' proches ne sont pas distincts (ex. à 59° et 60°, 73 et 74°, 83 et 84°).

Afin que les résultats des caractérisations physico-chimiques et de la fluorescence réalisées sur ces poudres soient représentatifs du matériau final, les poudres destinées à l'étude des nouvelles compositions ont ainsi été soumises à un traitement thermique additionnel visant à reproduire l'état microstructural du matériau sous sa forme de BT, en particulier en achevant la cristallisation de la poudre dans la structure quadratique métastable. Ce traitement thermique de 2h à 1100°C, présenté sur la Figure 2.4 (b), est similaire à celui utilisé pour fritter les BT déposées par trempage-retrait. Il ne concerne pas les poudres d'aérogel utilisées pour la fabrication de pastilles frittées et le dépôt de BT par trempage-retrait.

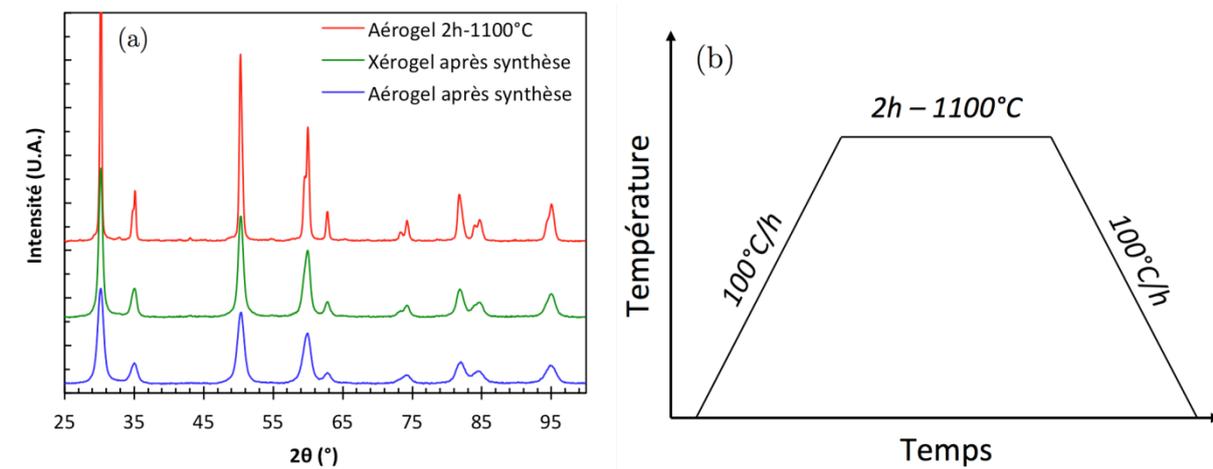


Figure 2.4: (a) Spectres de DRX de poudres de xérogel et d'aérogel avant et après un traitement thermique additionnel de 2h à 1100°C, illustrant le caractère partiellement cristallisé des poudres après synthèse, (b) traitement thermique additionnel suivi par les poudres d'aérogel et de xérogel destinées à l'étude des propriétés microstructurales et de fluorescence.

1.2 Élaboration de pastilles par frittage flash (SPS)[166]

Deux séries de pastilles de diamètre 20 mm (2.5 mm d'épaisseur) et 8 mm (2 mm d'épaisseur) ont été fabriquées à partir de poudres d'aérogel avec l'appareil de **frittage flash** Sumitomo Dr Sinter 2080 de la Plateforme Nationale de Frittage Flash (PNF2, Institut Carnot CIRIMAT, Université de Toulouse). Ces pastilles ont servi par la suite d'échantillons pour les mesures de conductivité thermique et l'étude de la stabilité thermique isotherme à haute température des zircons YSZ:Ln³⁺.

Le procédé de frittage flash, ou *Spark Plasma Sintering* (SPS), est un procédé de frittage de poudres similaire au pressage à chaud, mais dans lequel la chaleur est apportée à l'échantillon par un courant électrique pulsé appliqué via des électrodes à base de graphite vers l'enceinte de pressage conductrice en graphite (chemise et pistons) dans laquelle est située la poudre (Figure 2.5 (a)). Ce mode de chauffage permet des vitesses de montée en température très rapides qui accroissent significativement la cinétique de frittage par rapport aux procédés classiques (de l'ordre de la dizaine de minutes pour un cycle typique). Le nom *Spark Plasma Sintering* provient de certaines hypothèses formulées par les inventeurs du procédé selon lesquelles il y aurait formation d'arcs électriques et de plasmas entre les particules qui favorisent ainsi le transfert de matière [166].

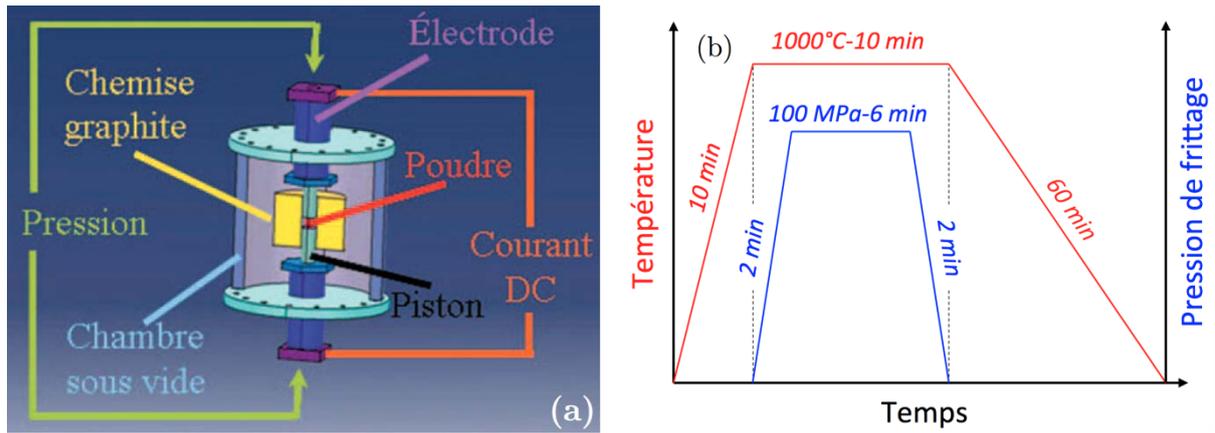


Figure 2.5 : (a) Principe du procédé de frittage flash [166], (b) cycle de frittage flash appliqué pour la fabrication de pastilles de YSZ:Ln³⁺ à partir de poudres d'aérogel.

Le détail du cycle complet de frittage est présenté sur la Figure 2.5 (a). Celui-ci correspond aux essais AN943 à AN948 et AQ891 à AQ893 dans la base de données de la PNF2. Toutes les poudres ont été frittées sous vide secondaire à 1000°C pendant 10 min et sous une pression de 100 MPa, avant d'être refroidies lentement durant 60 min, pour une durée totale de cycle de 70 min. Les dimensions du moule par rapport à la quantité de poudre utilisée par échantillon ont permis, dans chaque cas, le frittage de deux pastilles simultanément par cycle, les pastilles étant séparées par deux feuilles de papier graphite. Après frittage, un traitement thermique additionnel de 2h à 1100°C (Figure 2.5 (b)) a permis d'éliminer les résidus de papier graphite en surface et d'achever la cristallisation des pastilles dans la phase quadratique t' .

1.3 Dépôt des BT fonctionnalisées par trempage-retrait

La préparation de BT fonctionnalisées (Figure 2.6) est identique à celle des BT 9.8-YSZ déposées par trempage-retrait [5,8], dont le protocole de fabrication a simplement été adapté pour permettre le dépôt d'architectures de BT intégrant des couches fluorescentes de compositions légèrement différentes, distribuées dans leur épaisseur.

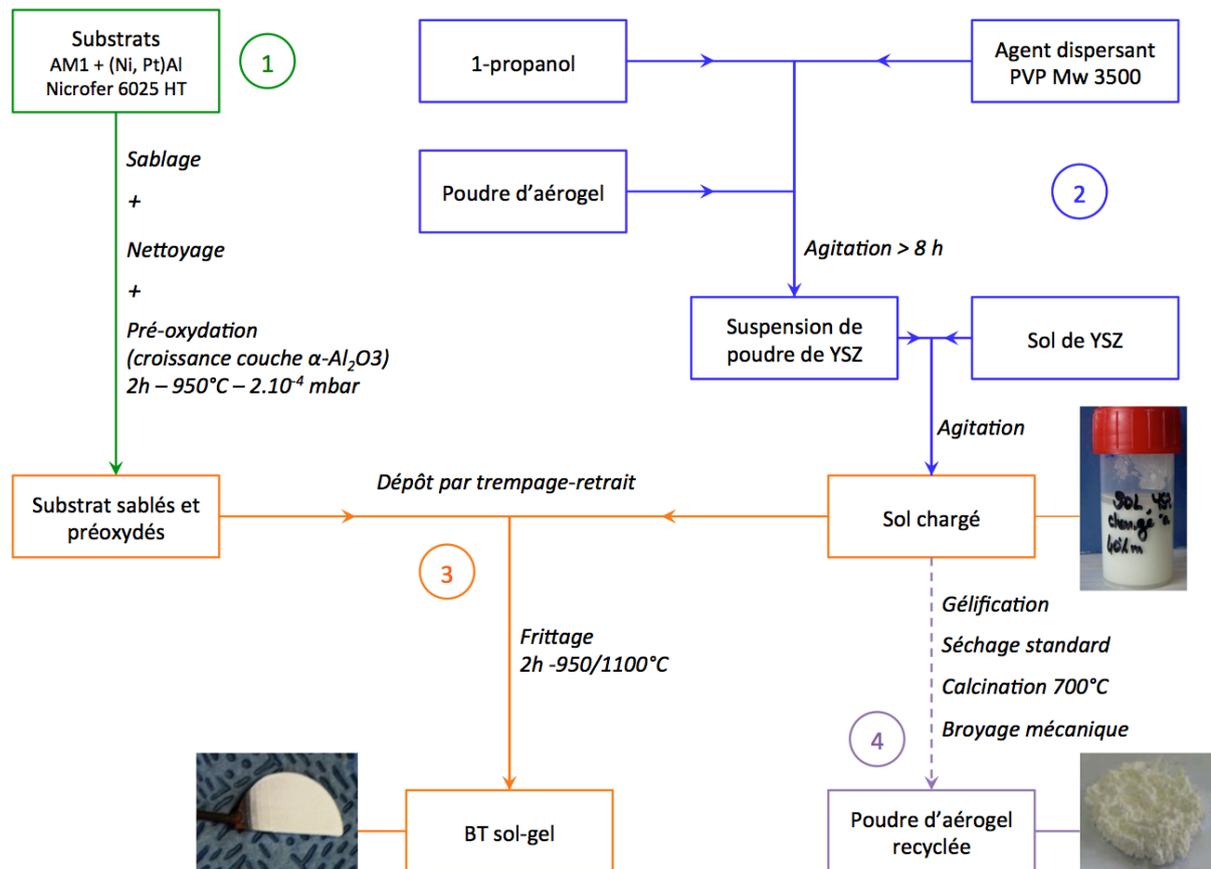


Figure 2.6: Procédure de dépôt de BT YSZ par trempage-retrait : (1) préparation des substrats, (2) préparation du sol chargé, (3) dépôt par trempage-retrait, (4) recyclage du sol chargé subsistant.

1.3.1 Préparation des substrats

La plupart des dépôts ont été réalisés sur des coupons ou demi-coupons de 25 mm de diamètre (2 mm d'épaisseur) en **superalliage base nickel monocristallin AM1** revêtus d'une **couche de liaison (bondcoat)** en (Ni, Pt)Al. Des coupons recyclés, c'est à dire ayant déjà été revêtus et dont le revêtement céramique a été éliminé par polissage, ainsi que des coupons en alliage Ni-Cr-Fe **Nicrofer 6025HT** de dimension 15x15x4mm³, ont également été utilisés pour pallier les quantités limitées de substrats en AM1 neufs disponibles dans les cas où la tenue du revêtement à la suite de plusieurs traitements thermiques ne constituait pas une priorité. Les compositions chimiques de ces deux types de substrats sont présentées dans les Tableau 2.2 et Tableau 2.3.

		AM1										
% massique	Ni	C	Si	Al	Ta	Mo	Co	Cr	Ti	Si	W	
Min.	66.6	-	-	5.1	7.5	1.8	6.0	7.0	1.0	-	5.0	
Max.	61.7	0.01	0.005	5.2	8.5	2.2	7.0	8.0	1.4	0.005	6.0	

Tableau 2.2: Composition chimique du superalliage de nickel AM1.

Nicrofer 6025HT													
% massique	Ni	Cr	Fe	C	Mn	Si	Cu	Al	Ti	Y	Zr	P	S
Min.	65.9	24.0	8.0	0.15					1.80	0.10	0.05	0.01	
Max.	58.8	26.0	11.0	0.25	0.50	0.50	0.10	2.40	0.20	0.12	0.10	0.02	0.010

Tableau 2.3: Composition chimique de l'alliage de nickel Nicrofer 6025HT.

Les surfaces des deux faces des échantillons sont tout d'abord **sablées** avec des particules de corindon 50/220 *mesh* projetées à environ 2 bar, avec un angle d'incidence de 45 à 60° et une distance de 20 cm pendant une dizaine de secondes. Cette étape génère une rugosité de surface facilitant l'accroche du futur revêtement céramique. Les échantillons sont ensuite **nettoyés** à l'acétone puis aux ultrasons dans le 1-propanol afin d'éliminer toutes traces de particules et d'impuretés organiques de la surface. Finalement les échantillons sont **pré-oxydés** 2h à 950°C sous air synthétique et sous vide secondaire ($P=5.10^{-4}$ mbar). Ce traitement thermique conduit à la croissance d'une fine couche d'alumine α -Al₂O₃ (couche de TGO ou *Thermally Grown Oxide*), la phase la plus stable de l'alumine (cinétique de croissance la plus faible), qui améliore très significativement la résistance en oxydation cyclique des BT déposées par voie sol-gel [5,8].

1.3.2 Formulation et préparation des sol-chargés

Le dépôt d'une dizaine de revêtements d'une composition donnée unique nécessite la préparation d'environ 24 g de **sol chargé**, dont la formulation est présentée dans le Tableau 2.4. Les dispersions de poudres de zircon 9.8-YSZ et YSZ:Ln³⁺ sont préparées en incorporant progressivement 12 g de **poudre d'aérogel** dans un mélange préalablement préparé de 7g de **1-propanol** et de 0.07 g de **polyvinylpyrrolidone** Mw 3500 (PVP, Acros Organics) jouant le rôle d'agent dispersant. Elles sont ensuite maintenues sous agitation mécanique constante pendant un minimum de 8h (une nuit). Juste avant le dépôt, 50 ml de **sol** de même composition que la poudre utilisée dans la dispersion sont préparés, dont 5 g sont ajoutés à la dispersion et homogénéisés. Le sol chargé est par la suite maintenu sous agitation mécanique constante tout au long de la période de dépôt afin d'éviter la sédimentation de la poudre.

Produit	Masse (g)
1-propanol	7
Polyvinylpyrrolidone (PVP Mw 3500)	0.07
Poudre d'aérogel de 9.8-YSZ ou YSZ:Ln ³⁺	12
Sol de 9.8-YSZ ou YSZ:Ln ³⁺	5

Tableau 2.4: Formulation des sols chargés de 9.8-YSZ et de YSZ:Ln³⁺ utilisés pour le dépôt des BT par trempage-retrait.

1.3.3 Dépôt des revêtements par trempage-retrait

Les dépôts par trempage-retrait de BT sont réalisés avec un équipement dédié (*dip-coater* de la marque NIMA) piloté par un logiciel associé qui permet la translation verticale à vitesse contrôlée des échantillons. Chaque campagne de dépôt permet la fabrication de 6 à 12 échantillons.

Après la préparation des sols chargés, les substrats sont positionnés à la verticale sur le porte-échantillons (pouvant en accueillir jusqu'à six) installé sur le bras du *dip-coater*. Après le réglage de la hauteur de trempage, une **précouche** (*pre-coat*) visant à améliorer l'accroche des couches suivantes est déposée en faisant un premier trempage dans le reste du sol préparé pour la fabrication des sols chargés. Le revêtement est ensuite déposé grâce à des trempages successifs dans le sol chargé (Figure 2.7).

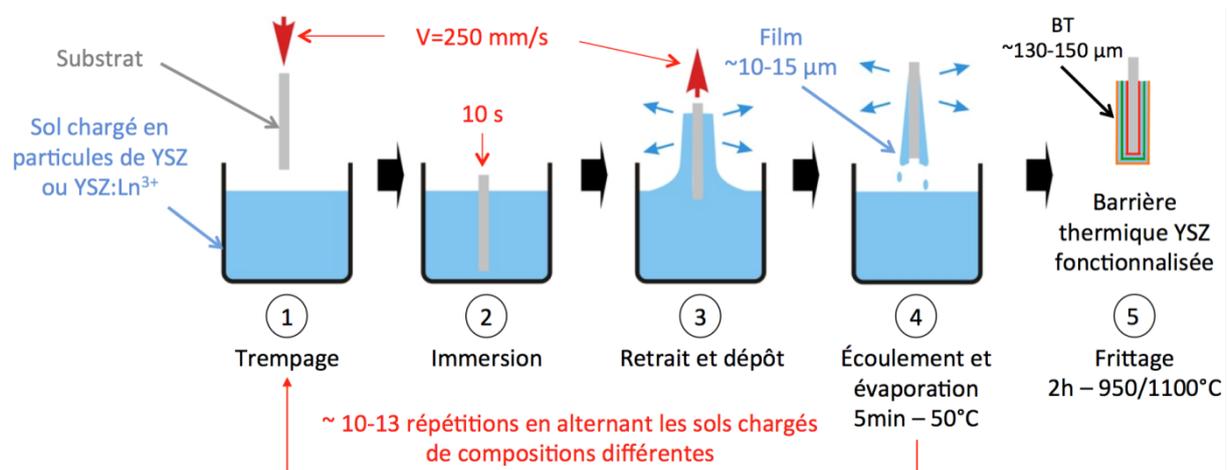


Figure 2.7: Dépôt par trempage-retrait de BT multicouches fonctionnalisées.

L'épaisseur du film de sol chargé déposé à chaque trempage est une fonction de nombreux paramètres dont la **viscosité du sol**, le **temps de maintien** et les **vitesse de trempage**. La composition et le taux de chargement du sol étant dans le cas présent fixé, l'épaisseur déposée est contrôlée par la vitesse de trempage et le temps de maintien. Ces derniers, identifiés au cours de travaux de thèse de Lisa Pin [8], de 250 mm/s et 10 s respectivement, conduisent au dépôt d'un film d'épaisseur moyenne de $10-15 \mu\text{m}$ par trempage. Dans la pratique, on observe généralement une augmentation de l'épaisseur déposée par trempage avec le nombre de trempages en lien avec l'augmentation de la viscosité du sol (réactions d'hydrolyse-condensation, évaporation du solvant etc.). Une dizaine de trempages permet malgré tout la fabrication d'une BT d'environ $130-150 \mu\text{m}$ de manière reproductible.

Après chaque trempage, le surplus de sol chargé à la base de l'échantillon dû à la gravité (formation d'une goutte) est épongé avec un morceau de papier absorbant pour éviter les surépaisseurs. L'échantillon est laissé à l'air libre quelques minutes jusqu'à la dispa-

rition de l'auréole de solvant avant d'être séché en étuve 5 minutes à 50°C. L'intégration des couches de zircone fonctionnalisée dans l'épaisseur de la BT est simplement réalisée en **alternant les trempages dans des sols chargés de composition différente** (Figure 2.7). Le procédé de trempage-retrait se prête ainsi particulièrement bien à la fabrication **d'architectures de BT multi-compositions**.

1.3.4 Conditions de frittage

A l'issue du dépôt par trempage-retrait, les revêtements sont peu adhérents et très fragiles, et nécessitent d'être consolidés par **frittage**. Ils sont traités thermiquement à **1100°C pendant 2h**, avec une vitesse lente de montée et de descente en température de 50°C/h et un palier de 1h à 600°C afin de limiter les contraintes liées aux différences de coefficients de dilatation thermique entre le substrat métallique et la zircone (Figure 2.8).

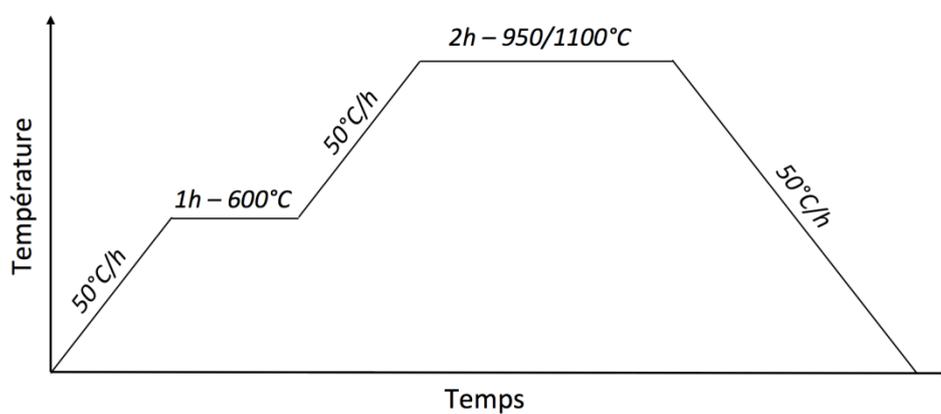


Figure 2.8: Traitement thermique de frittage des BT déposées par trempage-retrait.

Ce traitement thermique provoque néanmoins l'apparition d'un **réseau de microfissures** perpendiculaires au substrat, typique des BT déposées par voie sol-gel. Les échantillons destinés à valider le concept de sondage optique dans l'épaisseur en activant des couches fluorescentes, notamment afin d'évaluer la présence de décohésion à l'interface métal/zircone, ont été frittés à plus basse température (**950°C**) afin de limiter au maximum la formation de ce réseau de microfissures susceptible d'interférer avec les expérimentations.

1.3.5 Recyclage des poudres d'aérogel

Chaque campagne de dépôt de BT 9.8-YSZ nécessite la préparation d'un volume suffisamment important de sol et donc l'utilisation d'une quantité importante de poudres (12 g par suspension) pour permettre l'immersion complète des substrats. Le procédé génère ainsi un taux de perte important (>70%). Les sols chargés restant à l'issue du dépôt n'étant pas réutilisables (gélification), ils sont donc jetés. La consommation de poudre d'aérogel est par ailleurs fortement accrue par la fabrication de BT fonctionnalisées, où

chaque intégration dans la structure de couches dopées Ln^{3+} , même unique, nécessite la préparation du sol chargé $\text{YSZ}:\text{Ln}^{3+}$ correspondant (soit 12 g de poudre supplémentaires).

Pour pallier ce problème, une procédure de **recyclage des sols chargés** de $\text{YSZ}:\text{Ln}^{3+}$ a été mise en place. Celle-ci combine des éléments de la voie xérogel (pour le mode de séchage) et de la voie aérogel (pour la calcination et le broyage). Après le dépôt, les sols chargés ont été gélifiés à 50°C dans une étuve pendant une nuit avant de subir un séchage standard en étuve à 70°C . Ce mode de séchage est imposé par les quantités réduites de produit qui ne permettent pas la mise en place d'un séchage supercritique. À ce stade, les sols chargés recyclés sont constitués d'un mélange d'une quantité importante de poudre d'aérogel avec quelques cristaux de xérogel sec. L'ensemble suit ensuite le même traitement que celui réservé aux aérogels secs (cf. section 1.1.3 p. 84), à l'issue duquel les poudres recyclées obtenues présentent un aspect similaire aux poudres d'aérogel d'origine. Jusqu'à 9 g de poudre sur les 12 initialement utilisés peuvent être récupérés par ce biais.

Bien qu'elles n'aient pas fait par la suite l'objet d'une réutilisation dans le cadre des dépôts de BT par trempage-retrait, les poudres recyclées ont été caractérisées et comparées aux poudres d'origine afin d'évaluer leur potentiel de réutilisation, notamment pour la fabrication de pastilles frittées et l'étude de l'aspect « marqueur thermique permanent » évoqué dans le Chapitre 1 partie 3.3.2 (cf. Chapitre 5).

2. Caractérisation des systèmes $\text{YSZ}:\text{Ln}^{3+}$

2.1 Analyse par diffraction des rayons X

Les poudres de zircone YSZ, les pastilles frittées et les revêtements déposés ont été analysés par diffraction des rayons X afin de caractériser les effets de la fonctionnalisation avec les activateurs Ln^{3+} sur la structure cristalline du matériau hôte YSZ (identification des phases cristallines et des paramètres de maille), notamment son effet sur la tétragonalité de la maille quadratique métastable t' .

2.1.1 Détermination des phases cristallines

Les diagrammes de diffraction ont été collectés dans le domaine angulaire $2\theta=25^\circ$ - 100° avec un diffractomètre PANalytical X'Pert équipé d'un détecteur linéaire en utilisant la raie $K_{\alpha 1}$ du cuivre ($\lambda(K_{\text{Cu}\alpha 1})=1.5406 \text{ \AA}$) comme source de rayonnement X. Les pas angulaires et temporels des mesures ont été fixés à 0.08° et 0.25 s respectivement, de même que le voltage et l'intensité de courant à 45 kV et 40 mA. Les phases cristallines en présence ont été identifiées par comparaison des diagrammes expérimentaux avec les données de la base PDF-2 (matériaux inorganiques) de *l'International Center For Diffraction Data* (ICDD) à l'aide de l'outil d'analyse du logiciel commercial PANalytical X'Pert HighScore Plus.

2.1.2 Détermination des paramètres de maille cristalline

Le calcul des paramètres de maille approchés des phases identifiées a été réalisé de manière itérative par **affinement de Rietveld** [167,168] des diagrammes de diffraction expérimentaux à l'aide du logiciel PANalytical X'Pert HighScore Plus. Les diagrammes de diffraction mesurés ont été affinés de manière itérative à partir des mailles de la **zirconite cubique** (groupe d'espace **Fm $\bar{3}$ m**, Figure 2.9 (a)) et **quadratique** (groupe d'espace **P4 $_2$ /nmc**, Figure 2.9 (b)) [36,169] en utilisant des fonctions de régression de type Pseudo-Voigt. Les paramètres de maille ainsi déterminés ont notamment été utilisés pour calculer le **rapport de tétragonalité** $c/a\sqrt{2}$ caractéristique de l'état microstructural de la zirconite partiellement stabilisée dans la phase quadratique métastable t' (1.01 pour la zirconite 9.8-YSZ fabriquée par voie sol-gel [7]). Le facteur $\sqrt{2}$ dans l'expression du rapport de tétragonalité a pour origine la définition de ce dernier par rapport au paramètre a de la maille cubique dont le référentiel est défini par une rotation de 45° autour de l'axe \vec{c} de celui de la maille de la phase t (Figure 2.9 (a) et (b)).

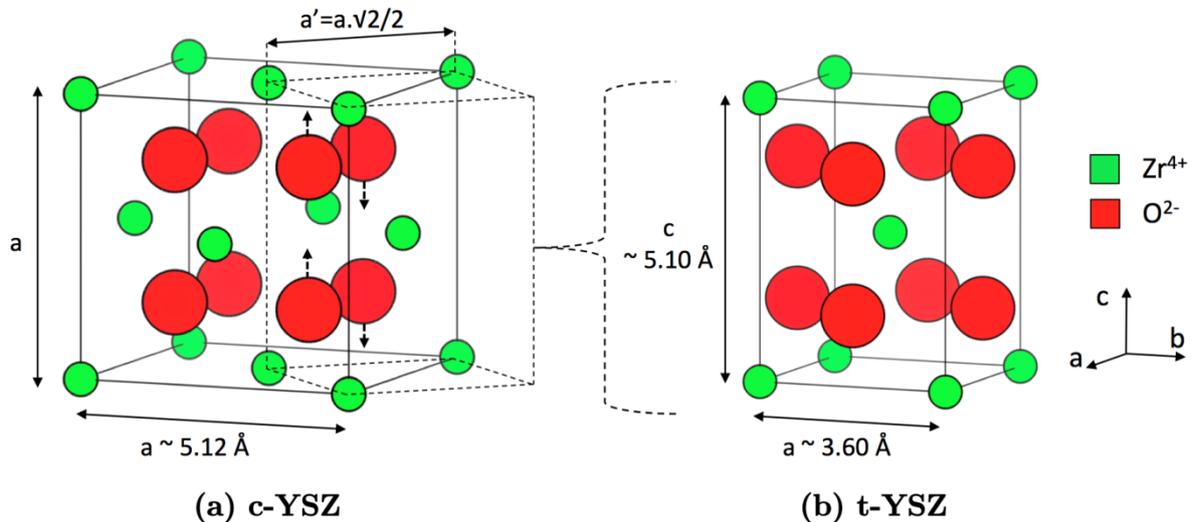


Figure 2.9 : Représentations schématiques des mailles cristallines primitives de la zirconite (a) cubique c (groupe d'espace $Fm\bar{3}m$) et (b) quadratique t' (groupe d'espace $P4_2/nmc$) illustrant le lien entre les deux mailles.

2.2 Caractérisations morphologiques et chimiques

2.2.1 Détermination des épaisseurs et des états de surface

La rugosité des revêtements déposés par trempage-retrait a été mesurée avec un profilomètre laser Altisurf 520 (Altimet) sur des zones d'environ 20 mm^2 au centre des échantillons afin de caractériser leur fissuration et les variations d'épaisseur localisées, générées lors du dépôt. La mesure de profils à la frontière entre les zones revêtues et non revêtues a également été utilisée afin d'estimer l'épaisseur moyenne de certains revêtements.

2.2.2 Microscopie électronique à balayage

Les observations microstructurales et morphologiques des échantillons ont été réalisées avec un microscope électronique à balayage (MEB) à effet de champ FEI Nova Nano-sem 450 en mode électrons secondaires et rétrodiffusés, pour des tensions de faisceau comprises entre 5 et 15 kV. Elles ont permis notamment l'étude des morphologies et des distributions en taille des particules des poudres, l'évaluation de la densification des pastilles frittées et les caractérisations structurales et morphologiques des revêtements déposés. Ces derniers ont tout d'abord été enrobés dans une résine époxy à prise lente (24h) dégazée avant le durcissement puis polis « miroir » afin de permettre des observations de la section des BT sans les endommager. Des mesures de composition chimique qualitatives ponctuelles ont également été réalisées avec un spectromètre à dispersion d'énergie des rayons X (EDS) EDAX installé sur le même MEB pour contrôler la présence des éléments lanthanides dans la zircone fonctionnalisée.

2.2.3 Analyses chimiques par microsonde

Des analyses chimiques quantitatives ont été menées sur les BT fonctionnalisées avec une **microsonde électronique** de Castaing CAMECA SXFive FE équipée de 5 détecteurs à dispersion de longueurs d'onde des rayons X (Centre de microcaractérisation Raimond Castaing, Toulouse). Des mesures ponctuelles réalisées sur les particules dans les revêtements ont servi à la détermination de la composition chimique des différentes poudres d'aérogel 9.8-YSZ et YSZ:Ln³⁺ concernées. Des cartographies élémentaires quantitatives de la section de revêtements multicouches (environ 160x125 μm^2) ont également été réalisées afin de localiser spatialement (position et épaisseur) les couches dopées en ions lanthanides Ln³⁺ dans l'épaisseur du revêtement. Les échantillons enrobés, non conducteurs électriques, ont d'abord été carbonés afin d'éviter l'accumulation de charges en surface lors des mesures réalisées avec une énergie de faisceau de 10 kV. Les détecteurs ont été étalonnés avec des standards de zirconium pur et de phosphate d'yttrium et de lanthanides (YPO₄ et LnPO₄) pour les analyses quantitatives.

2.3 Mesure de la conductivité thermique de zircons

YSZ:Ln³⁺

Une conductivité thermique faible est une caractéristique critique pour les couches supérieures des BT en zircone partiellement stabilisées YSZ. L'influence de la fonctionnalisation de la zircone YSZ avec les marqueurs Ln³⁺ a donc été étudiée.

La conductivité thermique k et la diffusivité thermique D à 20°C des zircons YSZ:Ln³⁺ ont été mesurées par la méthode de la source plane transitoire (**disque chaud** ou **Hot Disk**) définie dans la norme NF EN ISO 22007-2 avec un analyseur thermique Hot Disk TPS 2500 S (Hot Disk Instruments, Figure 2.10).

Les mesures ont été réalisées sur des couples de pastilles de poudre d'aérogel frittée YSZ:Ln³⁺ de même composition (20 mm de diamètre et 2.5 mm d'épaisseur). Une sonde d'épaisseur inférieure à 120 µm et de rayon 2.001 mm (ruban de nickel bifilaire en spirale gravée recouvert d'une pellicule d'isolation en Kapton) faisant office de source de chaleur et de capteur de température est centrée entre les deux surfaces planes des deux pastilles du matériau à caractériser.

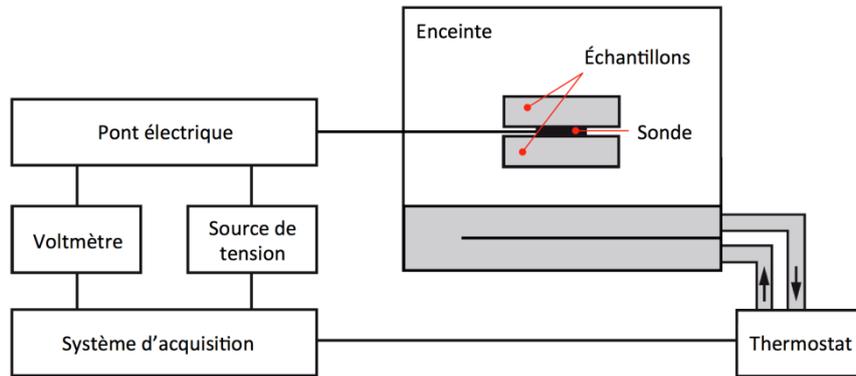


Figure 2.10: Schéma de l'analyseur thermique Hot Disk utilisé pour la mesure de conductivité thermique et de diffusivité thermique de pastilles frittées de zircone YSZ:Ln³⁺.

Une fois l'ensemble à l'équilibre thermique dans une enceinte isolée thermiquement à 20°C, un choc thermique sous la forme d'un échelon de courant d'une puissance électrique de 0.075 W est envoyé par la sonde, à la suite de quoi la température au niveau de la sonde est mesurée pendant les 2 secondes suivantes. La diffusivité et la conductivité thermique des pastilles sont déterminées itérativement avec une précision de 5% sous l'hypothèse de la source plane entre deux milieux semi-infinis à partir de l'augmentation de température de la surface de l'échantillon pendant la mesure du transitoire. Pour les pastilles d'épaisseur inférieure à 2.5 mm, une méthode de calcul dite « *slab sheet* » adaptée aux éprouvettes en plaques (échantillons de faible épaisseur) a également été utilisée. La sonde utilisée dans ce cas possède un rayon de 3.189 mm et les essais sont réalisés avec une puissance électrique de 0.300 W et un temps de mesure de 10 s. L'ensemble des calculs de détermination des paramètres thermiques est réalisé avec le logiciel commercial associé à l'appareil.

2.4 Transmission optique dans le domaine UV visible

Les BT capteurs sont basées sur le principe de la transmission dans toute l'épaisseur du revêtement du signal d'excitation et du signal de fluorescence en provenance de couches profondes, en général dans le domaine UV-visible. Le dimensionnement de BT et des systèmes d'interrogation de ces dernières (choix des dopants, de la distribution des couches dopées dans l'épaisseur, de la longueur d'onde d'excitation etc.) requiert la connaissance la transmission optique de la zircone YSZ. La transmission de BT sol-gel et EB-PVD dans le domaine visible a pu être mesurée sur des écailles de BT de grandes dimensions (diamètre

> 5 mm) obtenues suite à l'écaillage de revêtements lors de tests de durée de vie en oxydation cyclique. La **très forte diffusion** de la lumière par la structure poreuse des BT sol-gel rend très difficile la mesure de la transmission avec des appareils standards dédiés. En effet, l'intensité du signal transmis dans la direction du détecteur n'est pas suffisante pour être détectée. Un montage spécifique permettant de collecter le signal au plus près de l'échantillon a donc été mis en place (Figure 2.11).

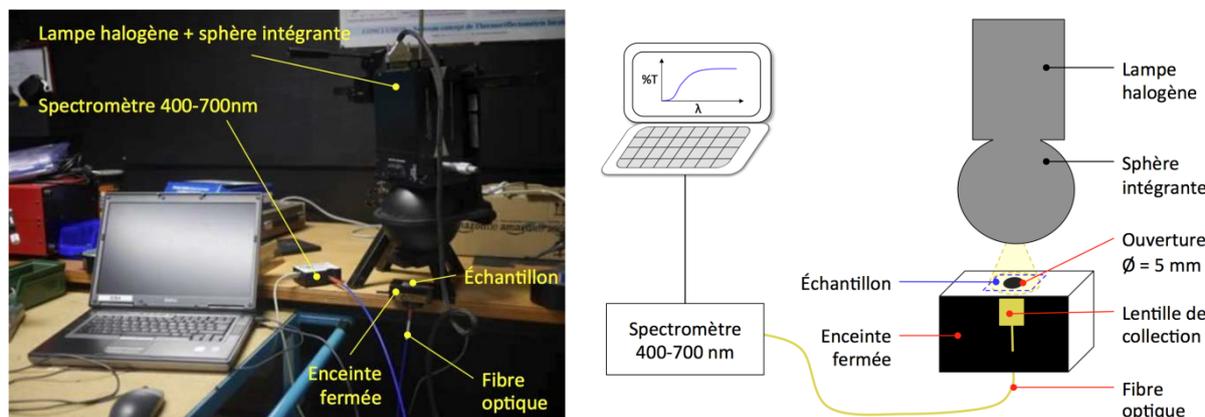


Figure 2.11: Photo (à gauche) et schéma (à droite) du montage expérimental utilisé pour la mesure de la transmission dans le domaine visible sur des écailles de BT sol-gel et EB-PVD.

L'échantillon est placé à l'horizontale sur une ouverture de 5 mm de diamètre pratiquée dans une petite boîte fermée dont l'intérieur a été peint en noir. Une lentille de collection placée contre l'ouverture à l'intérieur de la boîte permet de collecter le signal transmis et diffusé par l'échantillon, qui est ensuite transporté par une fibre optique vers un spectromètre USB2000+ (Ocean Optics) opérant dans le domaine visible (400-700 nm) avec une résolution de 0.15-0.3 nm. La source de lumière utilisée pour les mesures est une sphère intégrante de calibration standard (Optronic Laboratories, modèle 455-6) équipée d'une lampe halogène à filament de tungstène de 150W possédant un spectre d'émission large entre 400 et 2000 nm centré à 960 nm. La sphère intégrante, revêtue de polytétrafluoroéthylène (PTFE), génère une zone d'éclairage homogène sur l'échantillon. Les spectres mesurés sont ensuite traités et enregistrés à l'aide du logiciel commercial SpectraSuite (Ocean Optics). Les mesures sont réalisées dans une salle noire afin de limiter les contributions de signaux lumineux parasites.

3. Évaluation des propriétés de photoluminescence – Moyens d’essais

3.1 Conception d’un banc d’essai polyvalent pour l’application des méthodes de fluorescence aux systèmes de BT sol-gel

3.1.1 Rappels des objectifs

L’objectif de la thèse est de développer et d’étudier des systèmes de **BT capteurs** déposés par voie sol-gel et dédiés à la **mesure de la température** par des méthodes de thermométrie par fluorescence ainsi qu’au **suivi de l’endommagement dans l’épaisseur** des revêtements. La réalisation de cet objectif est en partie basée sur le **développement d’un moyen de mesure des propriétés de fluorescence** devant permettre à long terme :

- la caractérisation complète des propriétés de photoluminescence de nouvelles compositions de luminophores base zircone et d’architectures de BT sol-gel multicouches fonctionnalisées,
- la détermination de gradients et de champs de gradients thermiques dans l’épaisseur des BT grâce à des méthodes de thermométrie par fluorescence éventuellement couplées à des méthodes de thermographie IR, dans la plage d’utilisation de ce type de revêtement (environ 500-1200°C),
- la détection précoce et la caractérisation *in situ* des mécanismes d’écaillage par des méthodes de fluorescence.

Un banc de mesure visant à implémenter ces méthodes et permettant de caractériser les propriétés des échantillons de BT fonctionnalisées avec des ions lanthanides Sm, Eu, Dy, Er et Tm a donc été développé. L’état de l’art réalisé au Chapitre 1 a permis d’identifier un certain nombre de méthodes basées sur l’analyse des propriétés de fluorescence adaptées au diagnostic de systèmes de BT fonctionnalisées, parmi lesquelles trois ont été retenues pour la mise en place du banc de mesure:

- **l’analyse des temps de vie** pour la mesure ponctuelle de température [15,22],
- la **méthode des ratios d’intensité** pour la mesure de champs de températures[17,18],
- la **méthode de fluorescence accrue par réflectance** pour le diagnostic précoce de l’écaillage [25,27].

3.1.2 Présentation du moyen d'essai

L'analyse de la littérature montre qu'il existe une grande diversité de configurations, de sources d'excitation et de détecteurs pour l'application des méthodes de thermométrie par fluorescence (cf. Chapitre 1). Ici, le choix de ces derniers est un **compromis** entre la **polyvalence** souhaitée (matériaux et méthodes) et le **coût global** du système. Le banc de mesure des propriétés de fluorescence développé est décrit sur les Figure 2.12 et Figure 2.13. À ce stade, le moyen d'essai est limité aux mesures à température ambiante. Il permet de réaliser des cartographies d'intensité de fluorescence et la mesure du temps de vie et du spectre sur des échantillons dopés Eu^{3+} et Er^{3+} sous différentes formes (poudres, pastilles, et revêtements).

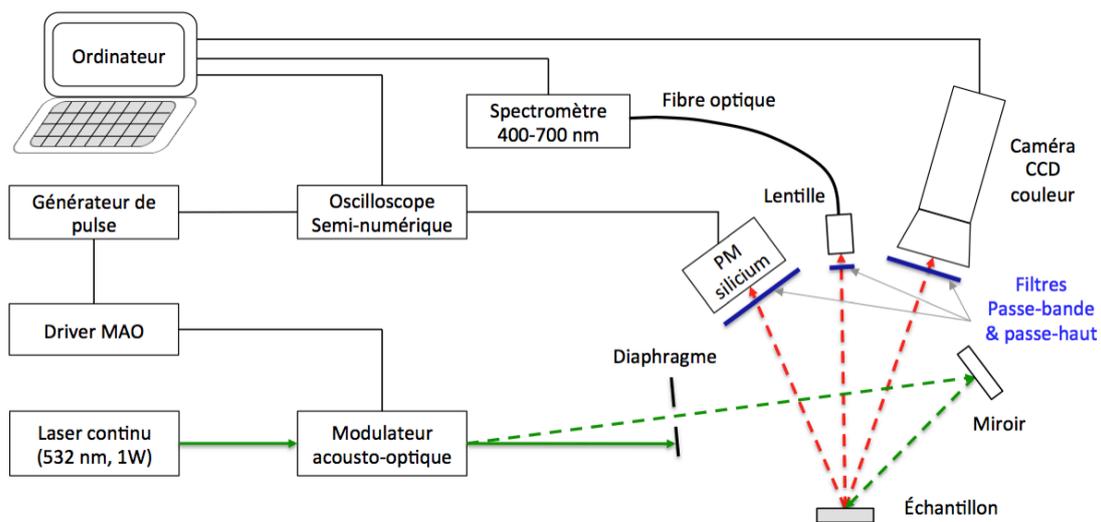


Figure 2.12: Schéma du banc de mesure des propriétés de fluorescence développé, dans la configuration permettant la mesure des spectres et des temps de vie de fluorescence.

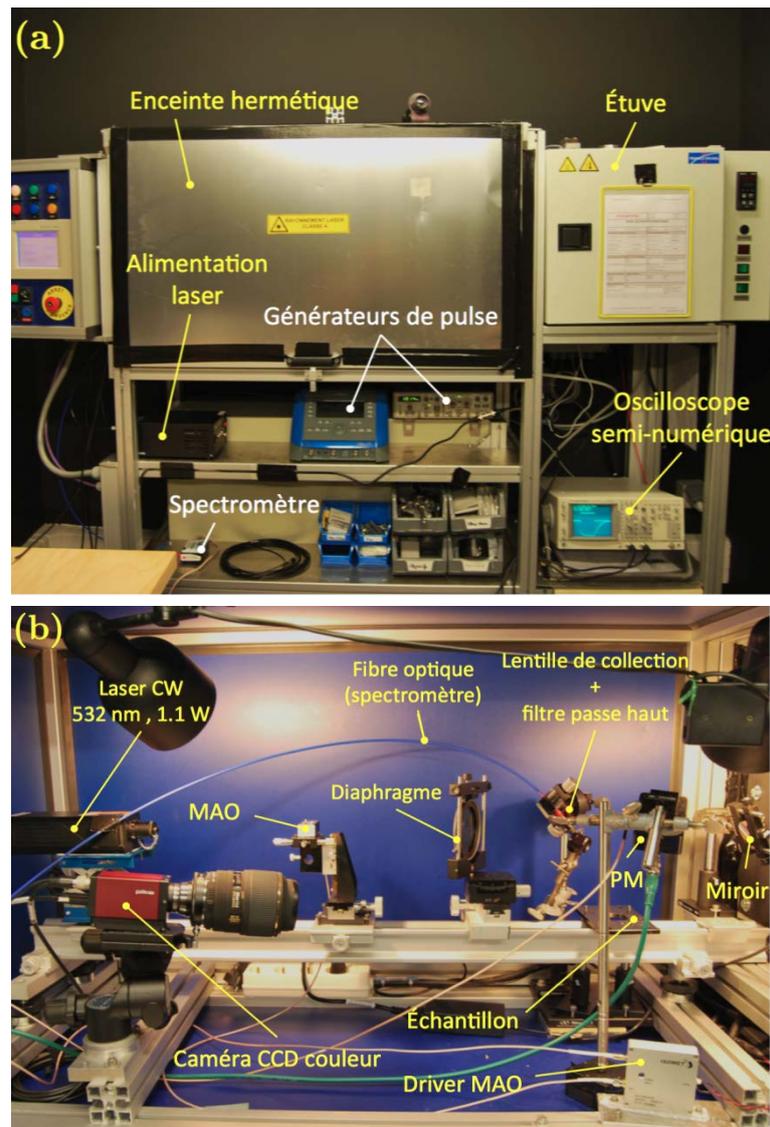


Figure 2.13: Photographies du banc de fluorescence dans la configuration pour la mesure de temps de vie de poudres de zircones $YSZ:Eu^{3+}$ et $YSZ:Er^{3+}$ (échantillons à l'horizontale).

i. Sources d'excitation

La source d'excitation est un **laser continu Nd:YAG** pompé par diode faible bruit et doublé en fréquence **émettant à 532 nm** (modèle MLL-FN-532, CNI Laser), d'une puissance de **1.077 W** et de diamètre de faisceau 1.2 mm. Ce laser peut être pulsé avec système comprenant un **modulateur acousto-optique** ou MAO (modèle 1250C-974(M), Isomet) et un **diaphragme** (Figure 2.12 et Figure 2.14). Le signal radiofréquence RF modulé en fréquence (onde porteuse à 200 MHz) d'un driver RF (modèle 525C-2, ISOMET) piloté par un générateur de pulse (modèle HM8035 20MHz, HAMEG) est converti par un transducteur en une onde acoustique se propageant dans le cristal de TeO_2 du MAO dans lequel passe le faisceau laser. Pour un angle d'incidence de 0.72° (angle de Bragg), l'interaction du faisceau avec l'onde acoustique provoque la **diffraction du faisceau** dont la majorité de l'énergie est répartie entre l'ordre 0 et l'ordre 1 séparés par un

angle de 25 mrad (jusqu'à 70 % pour le niveau de puissance RF et l'alignement optimal, Figure 2.14). Le diaphragme positionné en aval du MAO, de telle sorte à ne laisser passer que le faisceau d'ordre 1, permet ainsi d'exciter l'échantillon de manière pulsée (Figure 2.12). Un miroir permet également de réorienter le faisceau diffracté de manière à pouvoir également travailler avec des échantillons sous forme de poudres à l'horizontale.

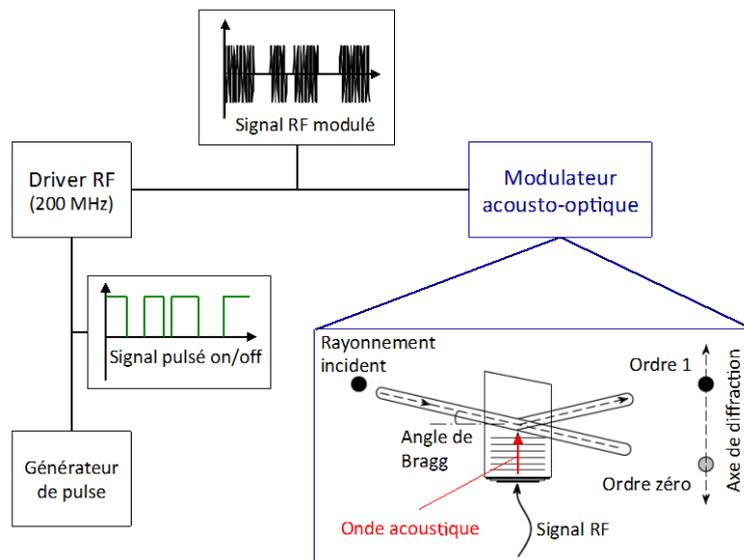


Figure 2.14: Principe de la modulation du faisceau laser visible continu (532 nm) avec le modulateur acousto-optique.

Cette configuration permet d'utiliser la même source laser en mode pulsé pour la mesure de temps de vie et en mode continu pour des mesures intensimétriques (images). Dans ce dernier cas le faisceau peut être étendu sur une petite surface avec une lentille divergente de distance focale -24 mm.

Le choix d'une source laser est basé sur la nécessité de générer un rapport signal sur bruit suffisant lors de l'excitation de couches minces (environ 10 μm d'épaisseur), distribué dans l'épaisseur des revêtements lors de mesures à hautes températures par analyse des temps de vie. La longueur d'onde choisie est adaptée à l'excitation des ions europium et erbium, qui présentent les émissions les plus intenses parmi les dopants étudiés, et qui dans le cas de l'europium constitue le dopant le plus efficace pour la thermométrie par fluorescence par analyse des temps de vie dans la zircone d'après les données disponibles dans la littérature (cf. Chapitre 1 Tableau 1.2 p. 59). Bien qu'elle ne permette pas d'exciter les autres luminophores, la longueur d'onde choisie présente également l'avantage d'être mieux transmise optiquement par la zircone que les longueurs d'ondes UV classiquement utilisées en thermométrie par fluorescence (typiquement 355 nm) qui sont fortement absorbées et diffusées. Le rapport puissance/coût en comparaison de l'énergie transmise aux couches inférieures du revêtement est ainsi plus favorable aux lasers ou LED visibles.

ii. Mesure des temps de vie: photomultiplicateur (PM)

Les temps de vie en thermographie par fluorescence avec des éléments lanthanides varient typiquement de la milliseconde à quelques dizaines de nanosecondes sur la plage de température 25°C-1200°C. Le temps de vie de fluorescence est ici déterminé avec un **photomultiplicateur silicium** MicroFM SMA 60050 (SensL) disposant d'une sortie standard (temps de réponse d'environ 300 ns) et d'une sortie rapide (temps de réponse d'environ 1 ns). Un **filtre interférentiel passe-bande** (FWHM ~ 10 nm) centré sur la longueur d'onde du pic d'émission étudié est utilisé pour mesurer l'extinction du signal en fonction du temps après chaque pulse d'excitation laser. Le signal est ensuite numérisé et enregistré avec un oscilloscope semi-numérique 200 MHz (modèle PM3390B, Fluke) piloté par un ordinateur via le logiciel commercial Matlab. Cette solution présente une **alternative moins onéreuse et moins complexe** (basse tension, pas de protection du détecteur contre la luminosité ambiante nécessaire en dehors des instants de mesure) que les tubes photomultiplicateurs typiquement utilisés en thermométrie par fluorescence, bien qu'en contrepartie le signal soit plus bruité.

iii. Mesure des spectres de fluorescence

Un **spectromètre** USB2000+ (Ocean Optics) équipé d'une **fibre optique** et d'une **lentille de collection** permet d'enregistrer les spectres de fluorescence dans le domaine 400-700 nm avec une résolution de 0.15-0.3 nm à l'aide des logiciels commerciaux Spectra-Suite et OceanView. Un **filtre passe haut** (longueur d'onde de coupure à 535 nm) positionné devant la lentille de collection permet de réduire les réflexions du faisceau laser.

iv. Mesure de cartes d'intensité de fluorescence

Des images de l'intensité de fluorescence des échantillons sont enregistrées à l'aide d'une **caméra CCD couleur** PIKE F-145C (AVT) équipée de filtres interférentiels passe-bande (FWHM ~ 10 nm). Elle est utilisée notamment lors des phases d'alignement du faisceau laser et pour le diagnostic précoce de l'écaillage par fluorescence accrue par réflectance, et devra également servir par la suite aux mesures de champs de températures suivant la méthode des ratios d'intensité (cf. Chapitre 1 section 2.2.3 p. 51).

L'ensemble du banc de mesure est installé dans une enceinte hermétique au rayonnement du laser. Une caméra de contrôle équipée d'un filtre interférentiel est positionnée à l'intérieur afin d'assister au réglage et au contrôle du bon déroulement des mesures. Cette enceinte dispose également d'un accès optique vers un four attendant (Figure 2.13) qui devra plus tard accueillir et isoler thermiquement du banc de mesure le dispositif de chauffage de l'échantillon, à savoir une plaque chauffante résistive haute température adaptée à la taille standard des substrats en superalliage de nickel (25 mm de diamètre). Il est également prévu l'implémentation de sources d'excitation supplémentaires sous la forme de sys-

tèmes LED de puissances impulsives et/ou étendues à différentes longueurs d'onde couvrant les plages d'excitation UV-visible de l'ensemble des luminophores étudiés, afin d'accroître la polyvalence du banc de mesure.

3.2 Évaluation des propriétés de fluorescence

3.2.1 Spectres d'excitation

Les émissions de fluorescence d'un luminophore sont précédées par l'absorption de photons dont les longueurs d'onde correspondent à des différences d'énergie entre certains niveaux de la structure électronique des atomes activateurs. Le spectre d'excitation d'un luminophore permet d'identifier, pour un pic d'émission donné, les longueurs d'ondes d'excitation qui permettent d'activer la transition électronique radiative correspondante. Il est mesuré par le suivi de l'évolution de l'intensité d'un pic d'émission donné lors d'un balayage à différentes longueurs d'onde d'excitation. Chaque pic du spectre obtenu correspond donc à une transition électronique d'excitation susceptible de générer par la suite une émission de fluorescence à la longueur d'onde considérée (Figure 2.15 (a)). **La connaissance du spectre d'excitation d'un luminophore est donc particulièrement utile pour la sélection d'une source d'excitation de longueur d'onde appropriée.**

Les spectres d'excitation des principaux pics d'émission des différents luminophores YSZ:Ln³⁺ étudiés ont été mesurés sur des pastilles frittées de diamètre 20 mm avec un **lecteur à balayage spectral** multi-modes Varioskan Flash (Thermo Scientific) au laboratoire d'analyse et d'architecture des systèmes de Toulouse (LAAS-CNRS). L'appareil permet de balayer la plage de longueur d'onde d'excitation 200-1000 nm par pas de 1 nm grâce à un système composé d'une lampe flash au xénon et d'un double monochromateur (Figure 2.15).

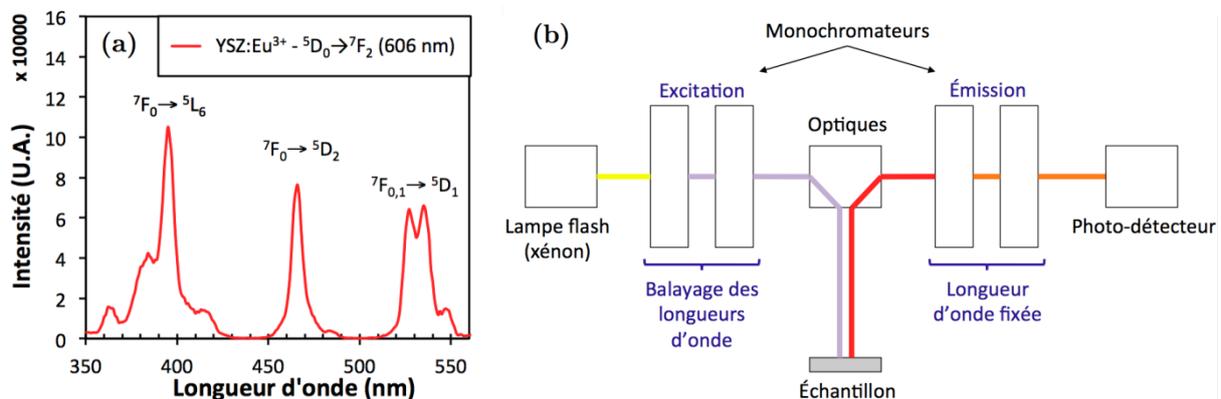


Figure 2.15: (a) Spectre d'excitation de la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (émission à 606 nm) de la zircone YSZ:Eu³⁺, (b) principe de la mesure d'un spectre d'excitation avec le lecteur à balayage spectral multi-modes Varioskan Flash (Thermo Scientific).

Le signal est collecté sur une plage de 5 nm centrée sur la longueur d'onde du pic d'émission choisi avec un photomultiplicateur équipé d'un double monochromateur. L'acquisition de chaque point de mesure est décalée dans le temps après chaque pulse de la lampe afin d'éliminer les signaux de fluorescence parasites de la matrice YSZ dont les temps de vies sont largement inférieurs à ceux des émissions des ions lanthanides Ln^{3+} (mode «*Time Resolved Fluorescence*» ou TRF).

3.2.2 Spectres d'émission

Les spectres d'émission dans le domaine 400-700 nm des luminophores YSZ:Eu^{3+} et YSZ:Er^{3+} pouvant être excités à l'aide du laser à 532 nm ont été mesurés directement sur le banc de fluorescence présenté dans la partie 3.1.2 (p. 98). Un montage expérimental simplifié constitué d'une **lampe à vapeur de mercure** TL 6W BLB (6W, Philips) et d'un **spectromètre** USB fibré a également été utilisé pour la mesure des spectres de fluorescence des zircons YSZ:Ln^{3+} sous différentes formes (Figure 2.16 (a)).

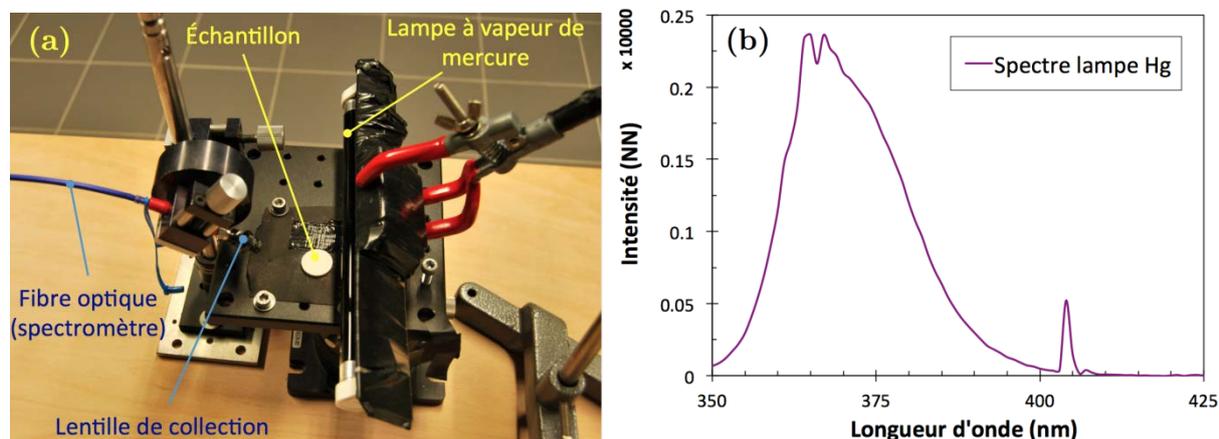


Figure 2.16: (a) Montage expérimental simplifié pour l'enregistrement des spectres de fluorescence des luminophores YSZ:Ln^{3+} étudiés, (b) spectre d'émission de la lampe à vapeur de mercure utilisée.

Les raies d'émission caractéristiques des atomes de mercure ionisés comprises entre 350 nm et 405 nm (Figure 2.16 (b)) permettent l'excitation de l'ensemble des activateurs étudiés dont la plupart des pics d'excitation principaux se trouvent dans cette gamme de longueur d'onde. Les spectres sont enregistrés dans le domaine 400-700 nm avec une résolution de 0.15-0.3 nm avec un spectromètre USB2000+ (Ocean Optics) équipé d'une fibre pourvue d'une lentille de collection. Un spectromètre USB650 de résolution moindre (1 nm) a également été utilisé pour réaliser des mesures dans la gamme de longueur d'onde 350-1000 nm. L'enregistrement et le traitement des spectres sont ensuite réalisés avec les logiciels commerciaux SpectraSuite et Oceanview (Ocean Optics). Chaque spectre enregistré correspond au spectre moyen calculé à partir d'un minimum de 40 acquisitions successives.

3.2.3 Temps de vie

Les temps de vie à température ambiante des échantillons contenant des luminophores YSZ:Eu³⁺ et YSZ:Er³⁺ ont été mesurés sur le banc de fluorescence décrit dans la partie 3.1.2. Les échantillons sont excités par des pulses comprises entre 20 µs et 150 µs à **532 nm** avec le **laser Nd:YAG** opérant à une fréquence de 10 Hz. La décroissance de l'intensité du signal de fluorescence après chaque pulse est collectée par le **photomultiplicateur silicium** équipé d'un **filtre interférentiel** de largeur à mi-hauteur de 10 nm centré sur la longueur d'onde du pic d'émission considéré. Le signal moyen en fonction du temps, correspondant à la moyenne du signal collecté sur 128 à 256 pulses, est ensuite enregistré et numérisé à l'aide de l'**oscilloscope semi-numérique** piloté par un ordinateur via le logiciel commercial Matlab, également utilisé pour le post-traitement des données. La détermination du temps de vie est réalisée à partir de la régression des données expérimentales avec un **modèle multi-exponentiel** du type :

$$I(t) = I_1 e^{-t/\tau_1} + \dots + I_n e^{-t/\tau_n} \quad (2.7)$$

pour $n=1$ à 3 afin de pouvoir identifier et s'adapter aux éventuels comportements multi-exponentiels parfois observés pour des luminophores de ce type [15,19,21]. Parmi les six méthodes d'analyses de signaux multi-exponentiels évaluées en interne à l'ICA sur des cas théoriques et pratiques [170] (moindres carrés non-linéaire [171,172], méthode de Prony [171,173], méthode de Laplace-Padé [171,174], méthode des fonctions modulés [171,175], méthode des moments [171,176], méthode de Tittlebach-Helmrich [171,177]), il s'avère que la méthode des moindres carrés non linéaires et la méthode de Laplace-Padé sont, de manière équivalente, les plus efficaces, précises et robustes jusqu'à $n=3$. Le calcul des paramètres I_i et τ_i lors de l'ajustement du modèle (Équation 2.7) avec les données expérimentales est ainsi réalisé avec un algorithme de régression basé sur la **méthode des moindres carrés non linéaire modifiée de Levenberg-Marquardt** [178,179] dont l'usage est le plus largement répandu dans le domaine de la détermination des temps de vie de fluorescence [12,18,172,180] (Figure 2.17).

Les temps de vie à température ambiante des luminophores dopés Sm³⁺, Dy³⁺, Er³⁺ et Tm³⁺ ont pu être estimés sur des pastilles frittées à l'aide de la fonction correspondante du lecteur à balayage spectral multi-modes Varioskan Flash (Thermo Scientific) décrit dans la partie 3.2.1. Dans ce cas, le signal de décroissance de l'intensité est reconstruit à partir de la mesure faite sur plusieurs pulses consécutifs de la lampe flash au xénon en déplaçant temporellement la fenêtre d'intégration après chaque flash d'excitation. La procédure de détermination de temps de vie à partir des données reste la même que précédemment.

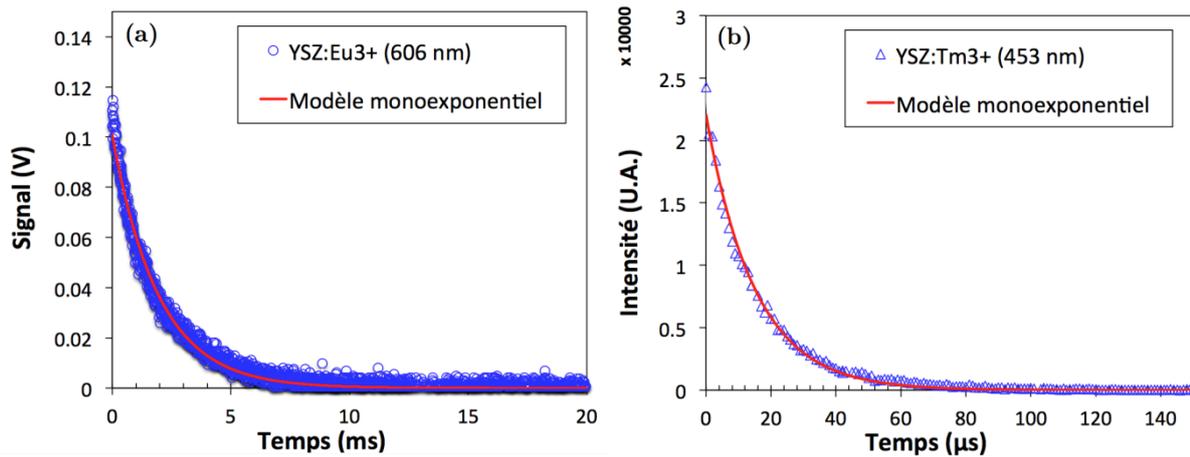


Figure 2.17: (a) Extinction du signal de fluorescence de la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (606 nm) des ions Eu^{3+} mesurée sur une pastille frittée de $\text{YSZ}:\text{Eu}^{3+}$ avec le banc de fluorescence, (b) extinction du signal de fluorescence de la transition ${}^1D_2 \rightarrow {}^3F_{4L2}$ ou ${}^1D_2 \rightarrow {}^3F_{4L1}$ (460 nm) des ions Tm^{3+} mesurée sur une pastille frittée de $\text{YSZ}:\text{Tm}^{3+}$ avec le lecteur spectral multimodes Varioskan Flash. Les courbes en rouge correspondent à la régression des données expérimentales avec le modèle exponentiel ($n=1$) présenté par l'équation 2.7.

Bilan du chapitre

La voie sol-gel alkoxyde présentée dans ce chapitre permet la synthèse de poudres de zirconie partiellement stabilisée à l'yttrine (YSZ) dopées avec des ions lanthanides de grande pureté pour le dépôt de BT par le procédé de trempage-retrait. Différents types de séchage des gels (standard et supercritique) ont permis de synthétiser des poudres de zirconie photoluminescentes fonctionnalisées avec des ions samarium Sm^{3+} , europium Eu^{3+} , dysprosium Dy^{3+} , erbium Er^{3+} et thulium Tm^{3+} : des poudres de xérogel, utilisées pour l'étude et l'optimisation de nouvelles compositions de zirconie, et des poudres d'aérogel pour la fabrication de pastilles par frittage flash (SPS) et le dépôt par trempage-retrait d'architectures multicouches de BT capteur. Les différents essais de caractérisation microstructurales, thermiques, optiques et d'analyse des propriétés de fluorescence réalisés dans ce but sur les échantillons fabriqués ont été présentés. Un banc d'évaluation des propriétés de fluorescence a également été développé spécifiquement pour l'application future des méthodes de mesure de température par analyse des temps de vie et la méthode des ratios d'intensité ainsi que le contrôle non destructif précoce de l'écaillage par la méthode fluorescence accrue par réflectance, qui ont été présentées au Chapitre 1. Le chapitre 3 qui suit présente l'étude des propriétés microstructurales, thermiques et de fluorescence visant à déterminer les effets de la fonctionnalisation sur les propriétés de la zirconie, ainsi que l'optimisation de ces nouvelles compositions de poudres pour la fabrication de BT capteurs.

Chapitre 3

Synthèse de poudres de zircone YSZ:Ln³⁺ pour le dépôt par voie sol-gel de systèmes de BT capteurs

Chapitre 3 : Synthèse de poudres de zircon $YSZ:Ln^{3+}$ pour le dépôt par voie sol-gel de systèmes de BT capteurs

Contexte de l'étude.....	111
1. Synthèse des poudres de $YSZ:Ln^{3+}$	111
1.1 Sélection des marqueurs photoluminescents.....	111
1.2 Faisabilité de la synthèse par voie sol-gel	113
1.3 Comparaison des poudres issues des voies xérogel et aérogel.....	117
2. Effets de la concentration en marqueurs sur les propriétés de fluorescence et microstructurales des poudres de $YSZ:Ln^{3+}$	120
2.1 Objectifs de l'étude.....	120
2.2 Impact sur l'intensité de fluorescence	121
2.3 Impact sur le temps de vie de fluorescence	125
2.4 Impact sur la structure cristalline	127
3. Optimisation des compositions des luminophores $YSZ:Ln^{3+}$	130
3.1 Approche : substitution partielle des ions Y^{3+}	130
3.2 Effets de la substitution sur la structure cristalline de la zircon $YSZ:Eu^{3+}$	131
3.3 Effets de la substitution sur les propriétés de fluorescence de la zircon $YSZ:Eu^{3+}$	132
3.4 Proposition de compositions optimisées	133
4. Propriétés thermiques des luminophores $YSZ:Ln^{3+}$	135
4.1 Conductivité et diffusivité thermique	135
4.2 Stabilité thermique à 1150°C	138
Bilan du chapitre	142

Contexte de l'étude

L'application du concept de barrière thermique (BT) capteur aux systèmes déposés par trempage-retrait nécessite l'identification puis la synthèse par voie sol-gel de **nouvelles compositions de zirconne YSZ** contenant des activateurs photoluminescents. Ces modifications de composition doivent également être validées au préalable afin de s'assurer de l'absence d'altérations préjudiciables des propriétés du matériau, principalement microstructurales et thermiques, pour une application en tant que BT. Ce chapitre a pour but de présenter l'étude des possibilités offertes par le procédé sol-gel pour la **synthèse de lumino-phores $YSZ:Ln^{3+}$** ($Ln =$ ions lanthanides **Sm, Eu, Dy, Er et Tm**) adaptés à la fabrication de BT capteurs par trempage-retrait. Elle est basée sur la caractérisation de poudres et de pastilles de poudres frittées, et se décompose en quatre parties :

- sélection des activateurs photoluminescents, synthèse par voie sol-gel et caractérisation de poudres fluorescentes de type $YSZ:Ln^{3+}$,
- étude des effets de la concentration en activateur sur les propriétés de fluorescence et sur la microstructure de la zirconne,
- optimisation des compositions en activateur fluorescent,
- étude des propriétés thermiques des compositions retenues.

1. Synthèse des poudres de $YSZ:Ln^{3+}$

1.1 Sélection des marqueurs photoluminescents

On distingue quatre propriétés essentielles requises d'un activateur photoluminescent dans le cadre d'une utilisation dans un système de BT capteur:

- la solubilité dans la matrice hôte YSZ au degré d'oxydation désiré (Ln^{3+}),
- l'émission de fluorescence intense, préférentiellement dans le domaine de semi-transparence de la zirconne YSZ mais éloignée également de celui où la part des émissions thermiques du corps noir dans le visible est la plus significative (idéalement 400-500 nm),
- l'absence d'effets indésirables significatifs sur les propriétés de la matrice hôte (YSZ),
- la forte sensibilité et un large domaine de sensibilité à la température dans la plage de fonctionnement des turbines (800-1200°C) si l'application des méthodes de thermométrie par fluorescence est souhaitée.

Par ailleurs, dans le cadre d'une utilisation conjointe de différents activateurs dans une structure de type BT arc-en-ciel, il convient également de choisir des activateurs ayant

des longueurs d'onde d'émission distinctes. La plupart des activateurs de la famille des ions lanthanides trivalents répondent aux trois premiers critères (cf. Chapitre 1 partie 3.2.1). Le Tableau 3.1 ci-dessous résume les performances de ces derniers pour la thermométrie par fluorescence.

	Émissions principales dans YSZ ou ZrO ₂ (nm)	Thermométrie par fluorescence (analyse des temps de vie)		Méthodes Intensimétriques	Ref.
		Matrice YSZ	Autre matrice		
Ce ³⁺	400-490	-	650-1000K (Y ₂ SiO ₅)	-	[120,136,137]
Pr ³⁺	615, 640	-	170-800K (AlN)	300-1100K (YAG)	[120,129,140,141]
Nd ³⁺	875, 890, 960, 1080	-	770-1150K (YAG)	200-770K (Silica)	[120,139,181]
Sm ³⁺	572, 606, 620, 655	300-1300K	1000-1400K (Y ₂ O ₂ S)	300-1000K (Y ₂ O ₂ S)	[8,30,94,120,128]
Eu ³⁺	589, 606	750-1423K	770-1470K (Y ₂ O ₃)	290-1300K (Y ₂ O ₃)	[19,21,120]
Gd ³⁺	315	300-473K	-	-	[22]
Tb ³⁺	488, 545, 588, 620	X	1220-1570K (Y ₂ SiO ₅)	-	[119,120,182,183]
Dy ³⁺	484, 499, 591	607-1220K	1370-1970K (YAG)	300-1700K (YAG)	[22,24,120]
Ho ³⁺	549	-	-	-	[143,184]
Er ³⁺	545, 562	300-1350K	-	300-870K (ZBLANP)	[30,94]
Tm ³⁺	453, 461	-	1270-1770K (YAG)	-	[98,120,123]
Yb ³⁺	966, 980, 1040	-	10-300K (YAG)	290-770K (Silice)	[120,138]

Tableau 3.1: Longueurs d'onde des pics d'émission principaux des activateurs lanthanides Ln³⁺ dans la zircone YSZ, et principaux résultats de thermographie par fluorescence. Les données en vert et en rouge correspondent aux points forts et points faibles de chaque activateur respectivement, par rapport aux critères de sélection énoncés au paragraphe 1.1.

L'utilisation de **samarium** (Sm³⁺), d'**europium** (Eu³⁺), de **dysprosium** (Dy³⁺) et d'**erbium** (Er³⁺) dans la zircone YSZ pour la mesure de température est déjà bien documentée (cf. Chapitre 1 section 3.2.1 et le Tableau 3.1 ci-dessus). Ces activateurs présentent des domaines de sensibilité à la température compatibles avec les températures de service des BT (env. 900-1200°C) ainsi que des longueurs d'onde d'émission distinctes distribuées dans le domaine 450-650 nm. Ils sont donc des **candidats pertinents pour la fabrication de BT capteurs**. Ce n'est pas le cas du gadolinium (Gd³⁺), dont le pic d'émission dans l'UV (difficile à exciter et à extraire car dans un domaine de forte absorption de la YSZ) ne permet pas la mesure de température au-delà de 200°C [22], ni du terbium (Tb³⁺), qui est susceptible de s'oxyder en ion Tb⁴⁺ non luminescent [119,182,183].

Parmi les activateurs encore non étudiés en combinaison avec la zircone YSZ pour la thermométrie par fluorescence, le cérium (Ce³⁺), le praséodyme (Pr³⁺), le néodyme (Nd³⁺) et l'ytterbium (Yb³⁺) apparaissent peu intéressants au regard de leurs domaines de sensibilité à la température trop faible (<900°C) dans d'autres matrices hôtes. L'holmium (Ho³⁺) seul n'est quant à lui pas répertorié comme un activateur fluorescent adapté à la

mesure de température. Seul le thulium (Tm³⁺) apparaît comme un nouvel activateur prometteur pour la mesure de température dans les systèmes YSZ. Il s'agit en effet du deuxième activateur après le dysprosium en terme de limite supérieure pour la mesure de hautes températures (env. 1000-1500°C dans une matrice YAG [123]). Il présente en outre l'avantage d'émettre dans la région bleu du spectre visible (430-460nm).

Le samarium (Sm³⁺, orange-rouge), l'euporium (Eu³⁺, orange-rouge), le dysprosium (Dy³⁺, bleu-orange), l'erbium (Er³⁺, vert) et le thulium (Tm³⁺, bleu) sont donc les activateurs fluorescents retenus pour cette étude.

1.2 Faisabilité de la synthèse par voie sol-gel

Des poudres de xérogel et d'aérogel de zircone yttrée fonctionnalisées YSZ:Ln³⁺ (Ln = Sm, Eu, Dy, Er et Tm) ont été synthétisées avec succès par voie sol-gel selon la méthode présentée au Chapitre 2. La Figure 3.1 présente des photographies de quelques-unes de ces compositions sous lumière blanche et sous l'illumination UV d'une lampe à vapeur de mercure illustrant les propriétés de fluorescence, clairement perceptibles à l'œil nu, des différents luminophores fabriqués.

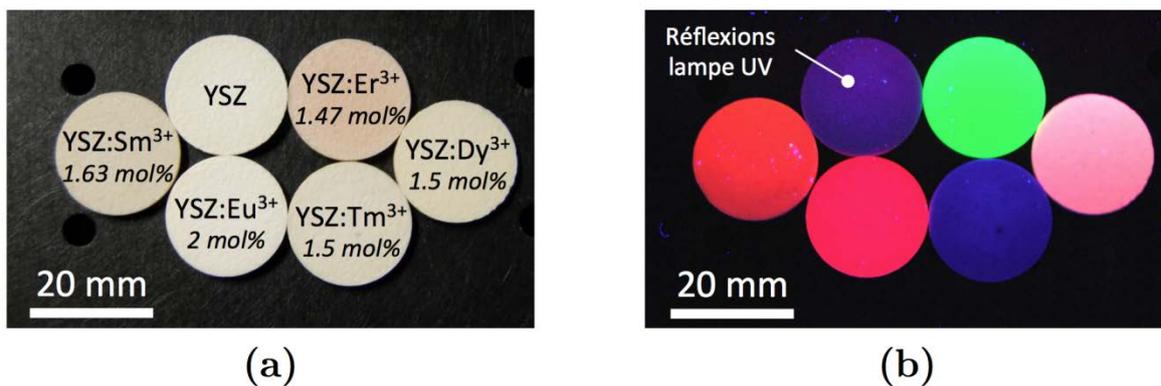


Figure 3.1 : Photographies de pastilles de poudres d'aérogel frittées des luminophores YSZ:Ln³⁺ (Ln=Sm, Eu, Dy, Er ou Tm)

(a) sous lumière blanche, (b) sous lumière UV (lampe à vapeur de mercure).

Les pourcentages sur la figure (a) indiquent les proportions molaires en oxyde LnO_{1.5}.

1.2.1 Spectres de fluorescence

Les spectres de fluorescence typiques de ces luminophores, conformes à ceux attendus (cf. Tableau 3.1), sont présentés sur la Figure 3.2. Les pics d'émissions observés, attribués aux transitions électroniques radiatives entre niveaux d'énergie des orbitales *4f*, correspondent bien aux énergies de transition prévues par le diagramme de Dieke pour des ions lanthanides trivalents isolés [16,93]. Il s'agit d'un comportement attendu pour des concentrations suffisamment faibles en activateur [16,86,100] (cf. Chapitre 1). Ces cinq activateurs permettent ainsi l'obtention de luminophores base YSZ émettant dans le **rouge-**

orange (europium Eu^{3+} , 589 & 606 nm, samarium Sm^{3+} , 575 & 622 nm, et dysprosium Dy^{3+} , 585 nm), **le vert** (erbium Er^{3+} , 545 & 562 nm), et **le bleu** (thulium Tm^{3+} , 452 et 461 nm, et Dy^{3+} , 484 & 499 nm).

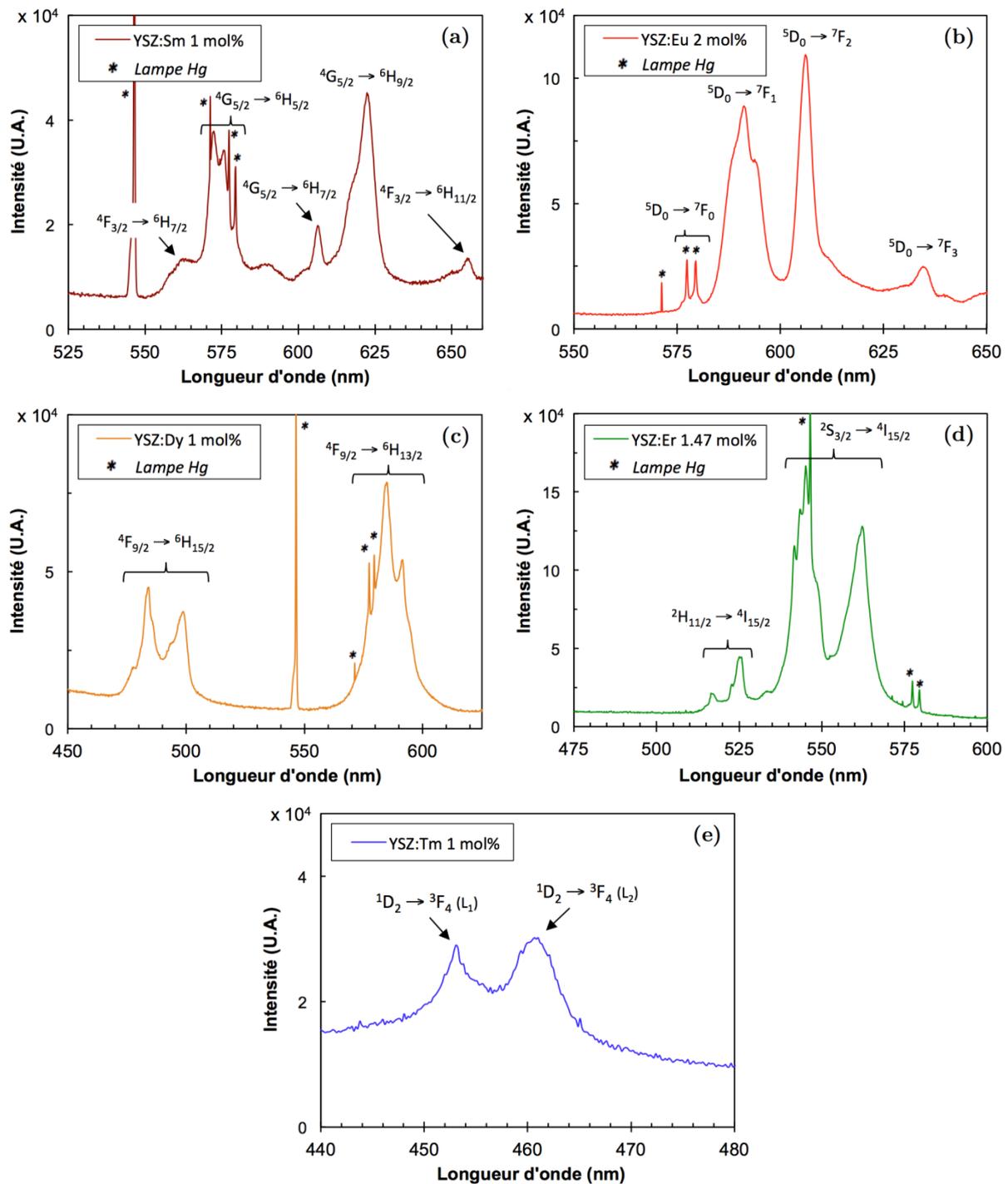


Figure 3.2: Spectres de fluorescence des différents luminophores YSZ:Ln^{3+} sous forme de poudres de xérogel de composition $(\text{YO}_{1.5})_{0.098}(\text{ZrO}_2)_{0.902-x}(\text{LnO}_{1.5})_x$ traitées à 1100°C:

- (a) YSZ:Sm^{3+} ($x=0.01$), (b) YSZ:Eu^{3+} ($x=0.02$), (c) YSZ:Dy^{3+} ($x=0.015$),
(d) YSZ:Er^{3+} ($x=0.0147$), (e) YSZ:Tm^{3+} ($x=0.01$).

Les annotations sur les spectres identifient les transitions électroniques associées à chacun des pics d'émission.

1.2.2 Microstructure des poudres

La mesure des **diagrammes de diffraction des rayons X** dans le domaine angulaire 25-100° (Figure 3.3 (a)), après un traitement thermique à 1100°C et pour des concentrations inférieures à 3 mol% en $LnO_{1.5}$, confirme la cristallisation de ces luminophores dans la phase quadratique métastable t' de la YSZ souhaitée pour une application en tant que BT. Les différents pics de diffraction observés correspondent en effet aux réflexions par les plans cristallins de la **structure quadratique métastable t'** (groupe d'espace $P4_2/nmc$ [36]) dans laquelle cristallisent les poudres standards de composition 9.8-YSZ issues de la voie sol-gel développée par le CIRIMAT [7]. On observe notamment dans le domaine angulaire 70-90° (Figure 3.3 (b)) la présence entre 73 et 74° des pics correspondants aux familles de plans $(004)_{t'}$ et $(220)_{t'}$, usuellement utilisées pour discriminer la structure quadratique de la structure cubique [7,41,42].

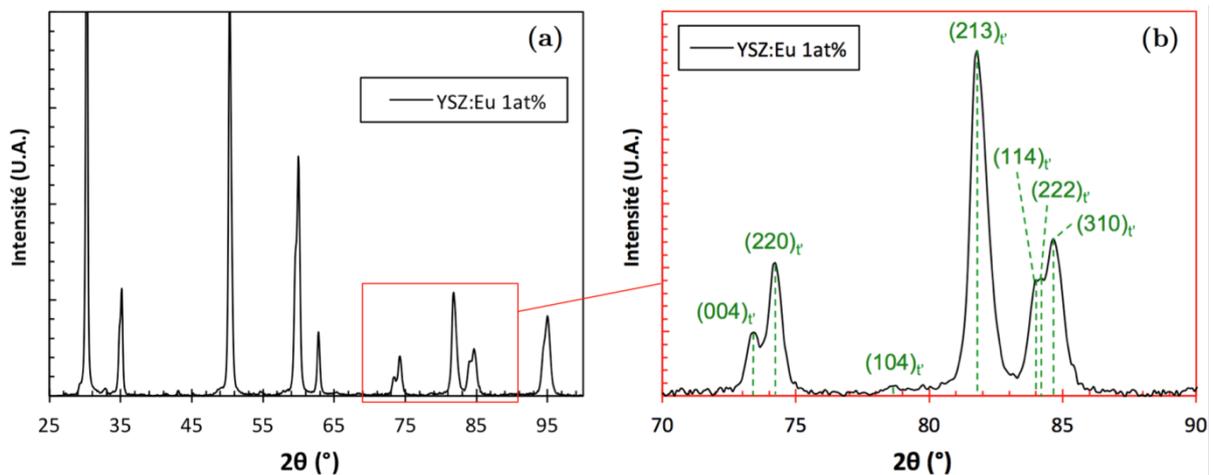


Figure 3.3: Spectre de diffraction des rayons X d'une poudre de xérogel 9.7YSZ dopée avec 1 mol% de $EuO_{1.5}$ et traitée à 1100°C
(a) dans tout le domaine angulaire, (b) limité au domaine $2\theta=70-90^\circ$.

1.2.3 Composition chimique des poudres

La composition chimique de certaines poudres d'aérogel de zirconne YSZ et $YSZ:Ln^{3+}$ a été déterminée ponctuellement par analyse par microsonde sur des particules observées dans la section de revêtements déposés par trempage-retrait. Le Tableau 3.2 ci-dessous présente les compositions chimiques moyennes en proportions molaires d'oxydes des poudres de zirconne **9.8-YSZ**, **7.8-YSZ:Eu³⁺** (2 mol%), **YSZ:Er³⁺** (1.47 mol%) et **YSZ:Dy³⁺** (1.5 mol%), dans lesquelles une partie des ions Y^{3+} a été substituée par les ions Ln^{3+} (teneur totale en dopants $YO_{1.5} + LnO_{1.5}$ de 9.75 mol%, comme dans la zirconne YSZ sol-gel standard).

Poudre	Oxyde	Composition prévue (mol%)	Analyse microsonde* (mol%)	Erreur relative	$c/a\sqrt{2}$
9.8-YSZ	ZrO ₂	90.25	92.7 ± 0.4	2.7 %	1.0102
	YO _{1.5}	9.75	7.3 ± 0.4	25.0 %	
7.8-YSZ:Eu	ZrO ₂	90.25	92.7 ± 0.4	2.7 %	1.0103
	YO _{1.5}	7.75	5.7 ± 0.3	26.8 %	
	EuO _{1.5}	2	1.6 ± 0.1	20.2 %	
8.3-YSZ:Er	ZrO ₂	90.25	92.4 ± 0.8	2.3 %	1.0102
	YO _{1.5}	8.25	6.2 ± 0.3	25.0 %	
	ErO _{1.5}	1.5	1.5 ± 0.4	2.9 %	
8.3-YSZ:Dy	ZrO ₂	90.25	92.8 ± 1.1	2.9 %	1.0106
	YO _{1.5}	8.28	6.1 ± 0.35	26.9 %	
	DyO _{1.5}	1.47	1.1 ± 0.6	26.9 %	

Tableau 3.2 : Compositions chimiques moyennes de poudres d'aérogel de zircone YSZ et YSZ:Ln³⁺ (Ln=Eu, Er, Dy), * calculée à partir des proportions massiques issues des analyses par microsonde, et paramètre cristallographique $c/a\sqrt{2}$ de ces mêmes poudres.

Toutes les poudres, à l'exception de celle dopée Dy³⁺, présentent une teneur en dopant moyenne (YO_{1.5} et LnO_{1.5}) environ 25% inférieure à celle attendue. En revanche, la teneur totale en dopants (7.2-7.7 mol%) est bien à peu près la même pour toutes les compositions, tout comme la valeur du paramètre $c/a\sqrt{2}$ déterminée par affinement de Rietveld des diagrammes de DRX (1.0102-1.0106). Cette dernière correspond d'ailleurs à celle qui est obtenue pour la teneur en dopant totale attendue de 9.75 mol% (1.010) [7,9]. La part importante de porosité submicrométrique dans les particules d'aérogel, et la présence potentielle de résine d'enrobage dans la poire d'interaction des rayons X entraîne expérimentalement une sous-estimation de la quantité totale en éléments lors des mesures. Un calcul supplémentaire ne tenant compte que des éléments attendus est nécessaire pour ramener le total à 100%. Il est possible que cela soit à l'origine des plus faibles teneurs en dopants obtenues. Cela n'exclut cependant pas la sous-estimation de la quantité de dopants introduite lors de la synthèse, lors de la préparation des solutions de nitrates d'yttrium et de lanthanides (pesée des nitrates très hygroscopiques) et leur ajout aux sols (ajout de faibles volumes de solution à la propipette). De nouvelles analyses comparatives avec une autre méthode, telle que l'ICP (spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif), permettraient de confirmer ces résultats. Dans la suite, les concentrations présentées dans les résultats correspondent systématiquement aux concentrations attendues en activateurs Ln³⁺ et en ions Y³⁺.

Dans leur ensemble, ces résultats (fluorescence, microstructure, composition) illustrent en particulier la faisabilité de la synthèse par voie sol-gel des poudres des luminophores YSZ:Ln³⁺ sélectionnés pour ces travaux.

1.3 Comparaison des poudres issues des voies xérogel et aérogel

Deux voies de fabrication distinctes ont été suivies pour la synthèse de luminophores YSZ:Ln³⁺ (cf. chapitre 2 partie 1.1), correspondant à deux types de poudre:

- un **séchage des gels dans des conditions supercritiques** du solvant (1-propanol) suivi d'une étape de broyage mécanique pendant 1h à 350 tour/min dans un broyeur à boulet en agate (**poudres d'aérogel** pour le dépôt de BT),
- un **séchage des gels standard à pression atmosphérique**, suivi d'une étape de broyage mécanique manuel dans un mortier (**poudres de xérogel** pour l'étude de nouvelles compositions de luminophores YSZ:Ln³⁺).

Chacun de ces modes de séchage et de broyage conduit à l'obtention de particules de 9.8-YSZ de morphologies différentes (Figure 3.4).

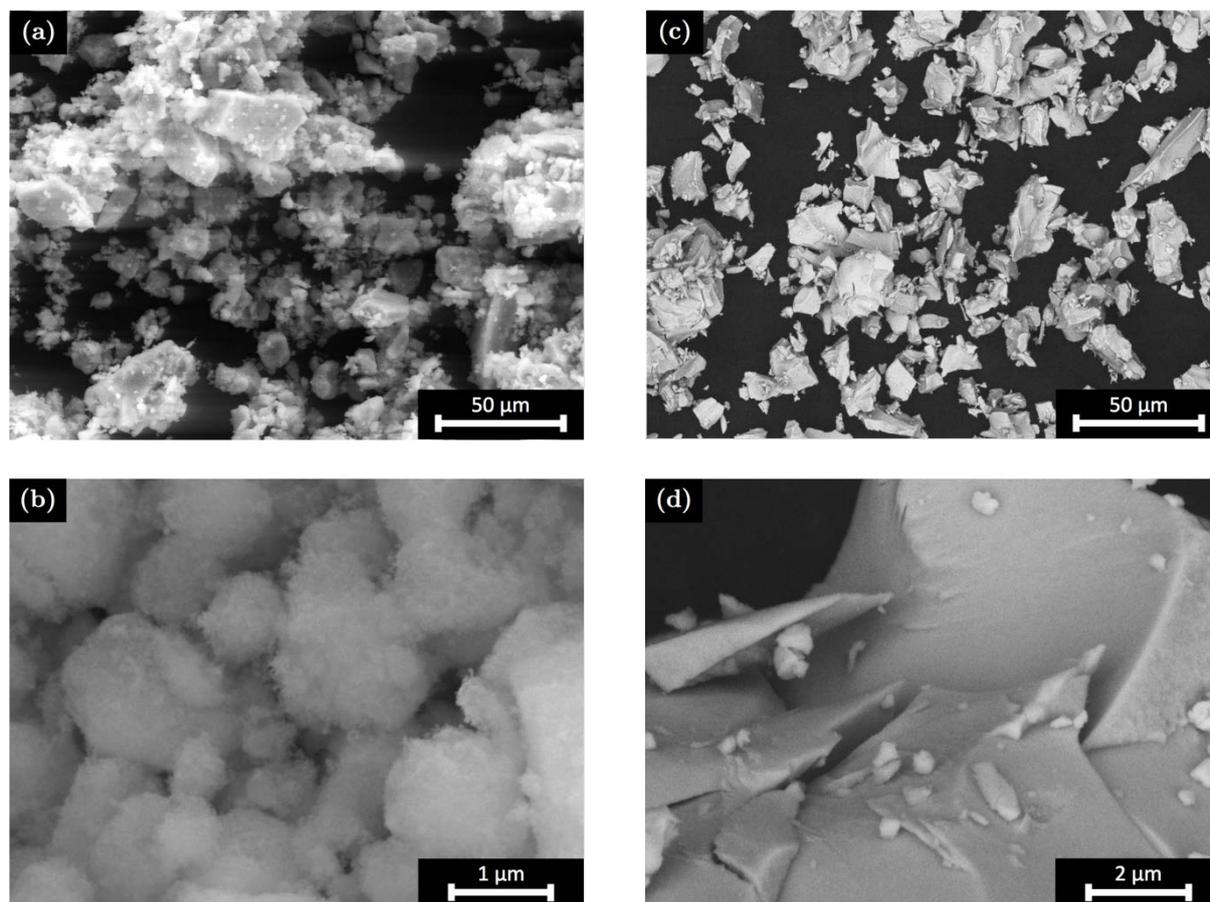


Figure 3.4: Micrographies MEB de particules de poudre de 9.8-YSZ synthétisées par la voie aérogel ((a) et (b)) et par la voie xérogel ((c) et (d)) à l'issue de la synthèse (non traitées thermiquement à 1100°C).

Le mode de broyage mécanique avec le broyeur à boulet des poudres d'aérogel conduit à un mélange de larges particules de taille comprise entre 20 et 50 μm et d'une large proportion en nombre de particules de taille inférieure à 1 μm (Figure 3.4 (a)). Toutes ces particules présentent en outre une porosité ouverte nanométrique importante (Figure 3.4 (b)) générée par l'élimination du solvant dans des conditions supercritiques. L'absence d'interface liquide-gaz dans ces conditions supprime en effet l'apparition des contraintes de capillarité et préserve la structure poreuse du réseau de monomère lors de l'élimination des poches de solvant qu'il contient [163]. Les travaux de thèse de J. Fenech [10,42] ont montré que les particules sont alors des agrégats alvéolaires de cristallites nanométriques de zircon YSZ (25 nm en moyenne) dont la surface spécifique importante ($26 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) leur confère de bonnes propriétés de dispersion pour le dépôt de BT par trempage-retrait.

Les poudres de xérogel (Figure 3.4 (c)) présentent une proportion beaucoup plus importante de particules de grande taille (20-50 μm) du fait de l'étape de broyage moins avancée (broyage manuel). Les particules, qui présentent des arêtes vives et des facettes lisses (Figure 3.4 (d)), sont constituées de cristallites coalescés de zircon YSZ (50 nm en moyenne) avec une porosité interparticulaire très faible [10,42]. La surface spécifique plus faible ($<3 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ [10]) implique une moins bonne capacité de dispersion des particules pour le dépôt par trempage retrait.

En revanche, l'étude de la structure cristalline des poudres de xérogel et d'aérogel par diffraction des rayons X montre que le type de séchage n'altère pas la structure cristalline de la zircon 9.8-YSZ, qui cristallise dans la structure quadratique métastable t' (Figure 3.5). La détermination des paramètres de maille par affinement de Rietveld des diagrammes donne des rapports de tétragonalité $c/a\sqrt{2}$ très proches pour les deux types de poudres (respectivement 1.0096 et 1.0102 pour la poudre de xérogel et d'aérogel).

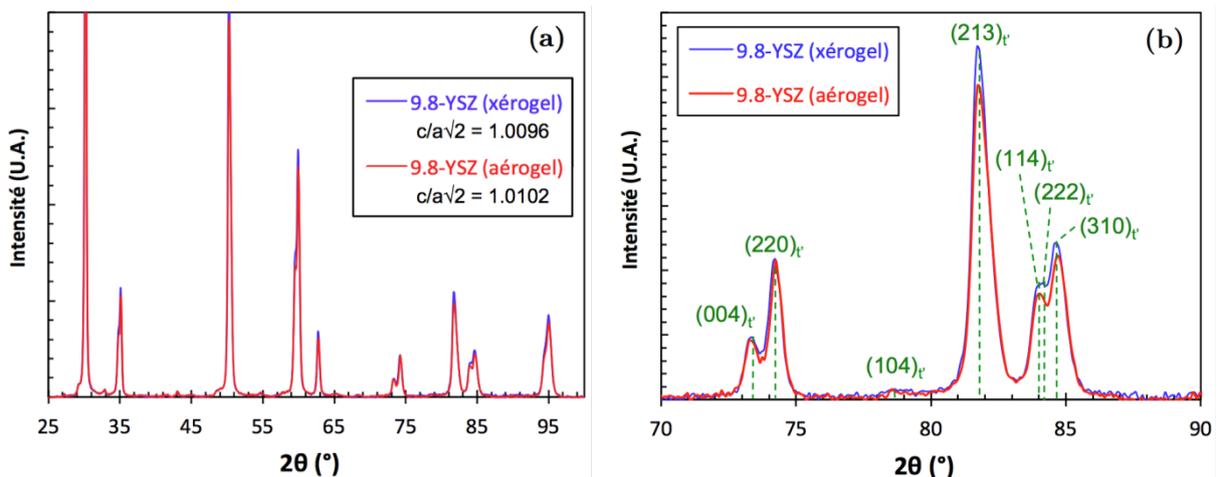


Figure 3.5: Comparaison des diagrammes de DRX de poudres de 9.8-YSZ produites par la voie aérogel et xérogel (a) dans tout le domaine angulaire, (b) limitée au domaine $2\theta=70-90^\circ$.

De même, la comparaison des spectres de fluorescence des poudres de YSZ:Ln³⁺ issues des voies aérogel et xérogel ne montre pas de différences significatives de la position et

de la morphologie des pics (Figure 3.6), ce qui indique que l'occupation des sites cristallo-
graphiques par les ions activateurs est la même pour les deux types de poudres.

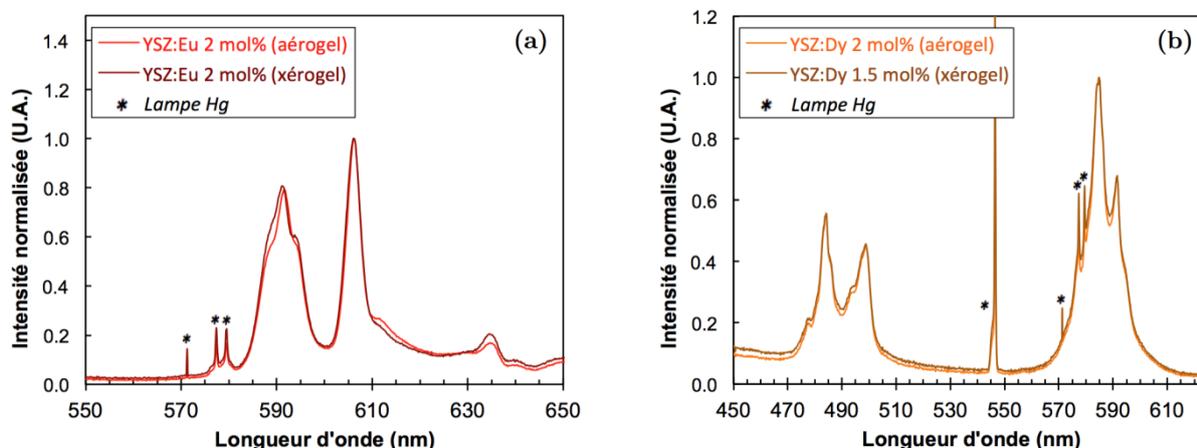


Figure 3.6: Comparaison des spectres de fluorescence normalisés de poudres
d'aérogel et de xérogel (a) $YSZ:Eu^{3+}$ 2 mol%, (b) $YSZ:Dy^{3+}$ 1.5 mol%.

Le dépôt de revêtements YSZ par trempage-retrait utilise des dispersions de poudres
d'aérogel dont la taille et la morphologie des particules sont plus adaptées [10,42,59]. Ce-
pendant, le procédé de séchage supercritique en autoclave et le broyage dans le broyeur à
boulets ne se prête qu'à la synthèse de grandes quantités de poudre (36 g) de composition
unique. De par sa plus grande simplicité (séchage à pression atmosphérique en étuve), la
voie xérogel permet la synthèse simultanée de plusieurs petites quantités de poudres (1-2 g)
de compositions différentes. Elle offre donc une plus grande flexibilité pour la caractérisa-
tion de nouvelles compositions, en particulier pour l'étude des effets de la concentration en
activateur sur les propriétés de fluorescence et les propriétés cristallographiques. **On ad-
mettra** alors dans ce cas, au vu des résultats de la comparaison des deux types de poudre
présentés plus haut, **que les observations des variations des propriétés cristallo-
graphiques et de fluorescence avec la composition en activateurs faites sur des
poudres de xérogel restent valides pour des poudres d'aérogel.**

2. Effets de la concentration en marqueurs sur les propriétés de fluorescence et microstructurales des poudres de YSZ:Ln³⁺

2.1 Objectifs de l'étude

La réduction significative de l'intensité de fluorescence, combinée avec les interférences causées par les émissions thermiques au-delà de 1000°C, sont les principales problématiques limitant le rapport signal sur bruit lors de mesures de thermométrie par fluorescence sur des systèmes à haute température comme les BT [75,105,120]. Il est alors judicieux de choisir des plages de concentration en activateur privilégiant des émissions de fluorescence intenses, en particulier dans les applications de visualisation comme le suivi de l'endommagement (cf. Chapitre 1 partie 3.2.2), bien que les gammes de concentration pour lesquelles le temps de vie montre une dépendance appropriée à la température puissent amener à réviser ces choix pour les applications de mesure de la température. En effet, l'accroissement des interactions et des transferts d'énergie non-radiatifs entre atomes d'activateurs, en partie lié à la concentration, est susceptible de réduire le temps de vie ou de conduire à des formes d'onde de décroissance du signal plus complexes (par exemple multi-exponentiel) qui peuvent rendre plus difficile l'analyse et l'interprétation des données lors de la détermination du temps de vie [12,16]. Enfin, l'introduction d'atomes photoluminescents dans le réseau hôte doit également rester suffisamment non-intrusive pour éviter des effets préjudiciables sur les propriétés et les fonctions premières du matériau hôte. **On s'attachera pour cela en premier lieu à conserver et à limiter les altérations de la structure cristalline initiale.**

L'objectif de cette étude est donc d'investiguer **les effets de la concentration en dopants Ln³⁺ sur les propriétés de fluorescence (intensité et temps de vie) ainsi que sur la structure cristalline du matériau hôte 9.8-YSZ ((YO_{1.5})_{0.098} + (ZrO₂)_{0.902})**. Pour ce faire, des poudres de type 9.8-YSZ contenant diverses concentrations en SmO_{1.5}, EuO_{1.5}, DyO_{1.5}, ErO_{1.5} et TmO_{1.5} ont été synthétisées (0.25-10 mol%). Comme mentionné précédemment, la voie xérogel a été choisie car plus commode pour la synthèse d'un grand nombre de petits lots de poudres de compositions différentes. Bien qu'il y ait des différences en termes de taille et de morphologie des particules avec les poudres d'aérogel utilisées pour le dépôt de BT, les effets relatifs de la concentration en activateur sont considérés comme restant les mêmes [42]. Ainsi, sauf indication contraire, les résultats présentés dans la suite concernent des poudres de xérogel.

2.2 Impact sur l'intensité de fluorescence

2.2.1 Approche de l'étude

La modification du nombre de centres photoluminescents dans une matrice hôte affecte principalement l'**intensité du signal** émis mais peut également modifier la **morphologie** et les **intensités relatives** des pics de fluorescence [12,86]. L'étude de l'impact de la teneur en ions activateurs sur l'intensité de fluorescence est réalisée à partir de la mesure expérimentale de l'intensité des principaux pics de fluorescence à différentes concentrations. Pour les activateurs sujets au phénomène de «**concentration quenching**» («*self-quenching*» ou encore **auto-inhibition**) décrit au Chapitre 1 section 2.1.4, le **modèle de self-quenching sous excitation directe de Johnson-Williams** [185,186] a été utilisé pour la régression des données expérimentales. Ce modèle relie l'efficacité de fluorescence η d'un activateur (supposée ici être proportionnelle à l'intensité relative observée) à la concentration C connue dudit activateur par l'expression :

$$\eta = \frac{C(1-C)^Z}{C + \frac{\sigma}{\sigma'}(1-C)} \quad (3.1)$$

Les deux paramètres Z et σ/σ' sont spécifiques à un couple matrice:activateur et à une excitation donnés, et ne sont donc pas *a priori* connus. Ainsi sont-ils en règle générale déterminés à partir des données expérimentales par régression [15]. Le premier (Z) correspond au nombre de sites cristallographiques interstitiels et de substitution au voisinage d'un ion activateur tel que, si un autre atome d'activateur occupe une de ces positions, ces derniers sont suffisamment proches pour interagir de sorte qu'aucune émission de fluorescence n'aura lieu (transfert d'énergie d'un atome à l'autre suivie d'une relaxation non radiative). Le ratio σ/σ' correspond quant à lui au rapport des sections efficaces d'interaction des photons avec la matrice hôte et les activateurs. Enfin, l'évolution de la morphologie et des intensités relatives des pics d'émission avec la concentration en activateur a également été étudiée par analyse des spectres de fluorescence.

2.2.2 Évolution de l'intensité de fluorescence avec la concentration en ions activateurs

L'évolution de l'intensité intégrée sous excitation UV des principaux pics de fluorescence des poudres de YSZ:Ln³⁺ avec la teneur en ions Ln³⁺ est présentée sur la Figure 3.7. Les longueurs d'ondes correspondent aux pics d'émission identifiés sur les spectres de fluorescence des différents activateurs (cf. Figure 3.2 paragraphe 1.2). Pour chaque pic, les intensités reportées ont été normalisées par rapport à l'intensité maximale obtenue dans la gamme de concentration étudiée.

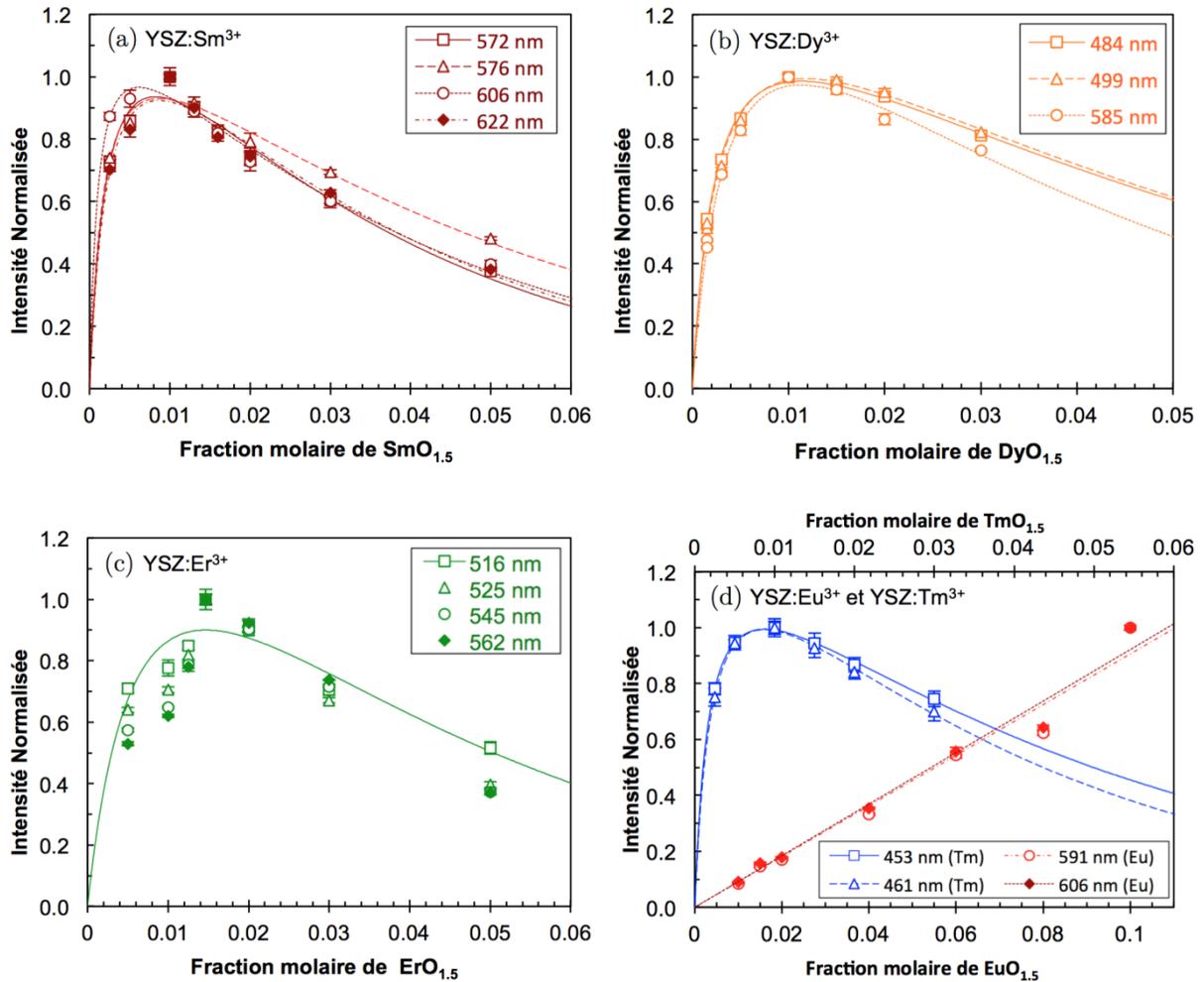


Figure 3.7: Évolution de l'intensité intégrée des pics de fluorescence des poudres de xérogel $YSZ:Ln^{3+}$ avec la concentration en activateur $Ln_{0.15}$: (a) $YSZ:Sm^{3+}$, (b) $YSZ:Dy^{3+}$, (c) $YSZ:Er^{3+}$, (d) $YSZ:Eu^{3+}$ et $YSZ:Tm^{3+}$. Les courbes sur chaque graphique ($YSZ:Eu^{3+}$ excepté) correspondent aux résultats de la régression des données expérimentales avec le modèle de *self-quenching* de Johnson-Williams [185,186], cf. équation 3.1.

Les poudres dopées Sm^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+} et Tm^{3+} présentent toutes un **optimum d'intensité de fluorescence** pour des teneurs comprises entre **1 et 1.5 mol%**, typique du phénomène de **d'auto-inhibition** décrit au Chapitre 1 section 2.1.4. Au-delà de cet optimum, l'ajout d'activateurs supplémentaires conduit à une réduction du signal du fait de l'augmentation des transferts d'énergie non radiatifs entre ions dopants suffisamment proches [16,94,107,187]. Dans le cas présent, les intensités intégrées pour ces quatre éléments suivent une évolution similaire à celle décrite par le modèle de *self-quenching* sous excitation directe de Johnson-Williams [185,186] (cf. paragraphe 2.2.1 et équation 3.1), illustré sur la Figure 3.7 par les courbes tracées à partir de la régression des points expérimentaux. Les valeurs obtenues typiquement pour le paramètre Z (20-28) et le ratio σ/σ' (0.001-0.008) sont en cohérence avec les valeurs reportées par Clarke *et al.* [15] pour des luminophores $YSZ:Sm^{3+}$ et $YSZ:Er^{3+}$ (respectivement autour de 30 et 0.006). En ne tenant compte que des sites cationiques autour d'un atome d'activateur comme positions pouvant

être occupé par un second atome d'activateur, ces valeurs du paramètre Z correspondraient à des distances maximales rendant possible le transfert partiel d'énergie de l'un à l'autre d'environ 7.4 Å. Cette distance est cependant inférieure aux distances moyennes entre atomes d'activateurs d'environ 15-13 Å déterminées pour les concentrations de *quenching* observées expérimentalement (1-1.5 mol%), et ce y compris pour les ions activateurs comme le thulium et le dysprosium (Figure 3.7 (b) et (d)) pour lesquels la concordance entre le modèle et les points expérimentaux est très bonne.

Les niveaux des concentrations optimales proches pour les ions Sm³⁺ Dy³⁺, Er³⁺ et Tm³⁺ (1-1.3 mol%, Figure 3.7 (a)-(d)), et les valeurs proches des paramètres Z calculés suggèrent que les mécanismes de transferts d'énergie non radiatifs sont similaires pour ces activateurs. Le plus probable est le phénomène de «*cross relaxation*» décrit sur la Figure 3.8 dans le cas de l'ion dysprosium Dy³⁺ qui y est particulièrement sensible [16] : si les conditions de résonance sont respectées, le transfert incomplet d'énergie d'un atome excité vers un atome non excité (Figure 3.8 (a)-(b)) conduit à deux atomes excités dans des états intermédiaires entre le niveau excité initial et le niveau fondamental (Figure 3.8 (b)), qui vont ensuite relaxer de manière non radiative (Figure 3.8 (c)).

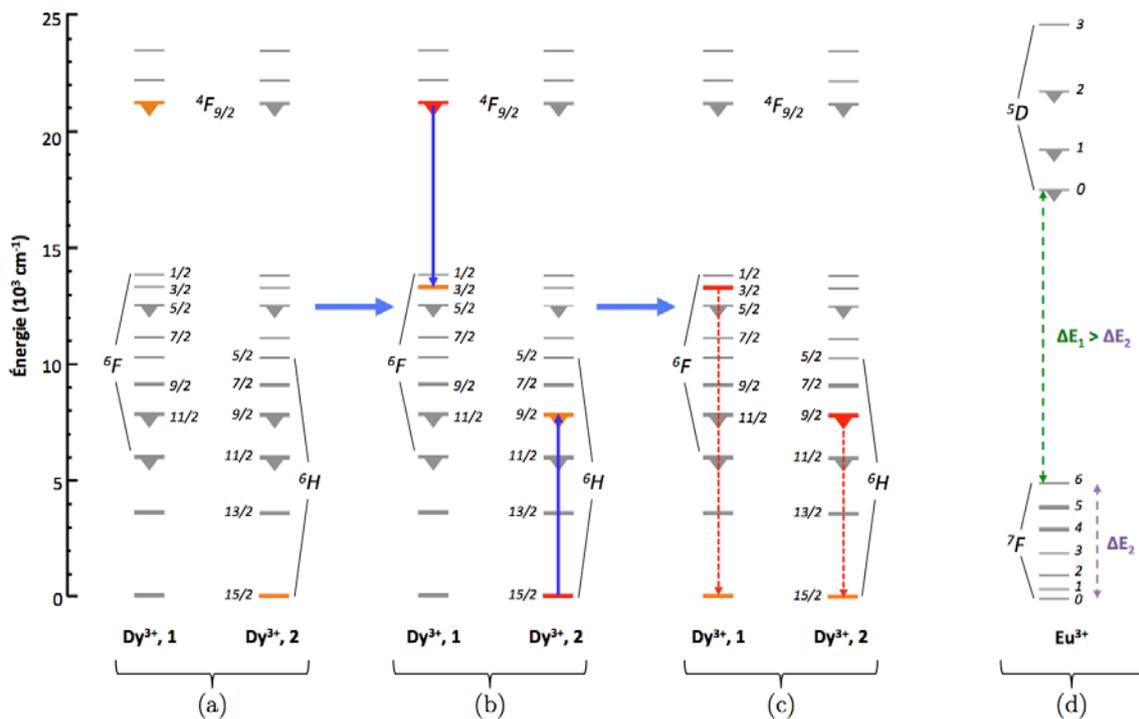


Figure 3.8: (a), (b), (c) Illustration du mécanisme de cross-relaxation entre deux ions dysprosium Dy³⁺, responsable du phénomène de self-quenching [16], (d) structure électronique des ions europium Eu³⁺ illustrant la distribution des niveaux d'énergie ne permettant pas au phénomène de cross-relaxation d'avoir lieu pour le niveau émetteur ⁵D₀ à l'origine des émissions de fluorescence principales à 591 et 606 nm de cet activateur.

En revanche, ce phénomène d'auto-inhibition n'est pas observé pour les poudres de zircone YSZ:Eu³⁺ dans le domaine de concentration 1-10 mol%

étudié (Figure 3.7 (d)). On observe en effet une augmentation quasi-linéaire d'un ordre de grandeur de l'intensité émise par les pics principaux à 591 et 606 nm dans cette gamme de concentration. Cette différence de comportement s'explique par les propriétés d'auto-inhibition des ions Eu^{3+} différentes des autres activateurs étudiés. La présence de nombreux niveaux d'énergie intermédiaires entre le niveau initial excité et le niveau fondamental dans la structure électronique des ions Sm^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+} et Tm^{3+} (cf. diagramme de Dieke, Chapitre 1, Figure 1.15 p. 41) favorise l'auto-inhibition par le mécanisme de cross-relaxation décrit sur la Figure 3.8 (a)-(c), et ce pour des concentrations relativement faibles [16,187,188]. En revanche, dans le cas des ions Eu^{3+} , le large gap énergétique entre le niveau émetteur supérieur 5D_0 à l'origine des transitions à 591 nm et 606 nm ($\sim 17\,250\text{ cm}^{-1}$) et le niveau supérieur du multiplet fondamental ${}^7F_{6,0}$ ($\sim 5\,000\text{ cm}^{-1}$) réduit fortement la probabilité d'auto-inhibition par ce processus de transfert d'énergie multipolaire [16,107,187,188] (Figure 3.8 (d)). L'auto-inhibition des ions Eu^{3+} se fait plutôt par des interactions de transfert d'énergie non résonantes qui dépendent fortement de la structure cristalline de la matrice hôte [187], et n'est généralement pas observée dans la zircone à des concentrations inférieures à 5-10 mol% [19,108,109,162,189] comme cela est le cas ici.

Ainsi, **des intensités de fluorescence jusqu'à 4 fois supérieures à celles des autres activateurs peuvent être obtenues avec l'addition de 10 mol% d'ions Eu^{3+}** . Compte tenu du rôle stabilisateur de l'oxyde d'euporium Eu_2O_3 sur la structure quadratique t' de la zircone [108,190,191], cette propriété offre donc **plus de flexibilité pour le dimensionnement et la fabrication de luminophores YSZ: Eu^{3+} fortement émetteurs**. En revanche, les niveaux d'intensité maximaux dans les luminophores base YSZ dopés Sm^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+} et Tm^{3+} apparaissent limités par le phénomène de *concentration quenching* intervenant autour de 1-1.5 mol%. Cependant, ces concentrations assez faibles permettent d'envisager l'optimisation des intensités de fluorescence avec des modifications limitées de la composition du matériau initial.

2.2.3 Évolution de la morphologie des pics et des intensités relatives avec la concentration

Les modifications de la concentration en activateur peuvent également avoir un effet, moins significatif, sur la **morphologie** de certains pics de fluorescence, ainsi que sur les **intensités relatives** de certains pics. On observe par exemple sur les spectres des poudres de **YSZ: Sm^{3+}** (Figure 3.9 (a)) une diminution progressive de l'intensité de la composante à 572 nm du doublet de pic de la transition ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$ par rapport à sa composante à 575 nm avec l'accroissement de la teneur en Sm^{3+} . Initialement plus intense à 0.25 mol%, elle n'est presque plus qu'un épaulement à 5 mol%. À l'inverse, on note sur les spectres de poudres de **YSZ: Eu^{3+}** un affinement de l'épaulement à droite (592 nm) sur le pic de la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ à 589 nm au fur et à mesure que la concentration en Eu^{3+} s'accroît.

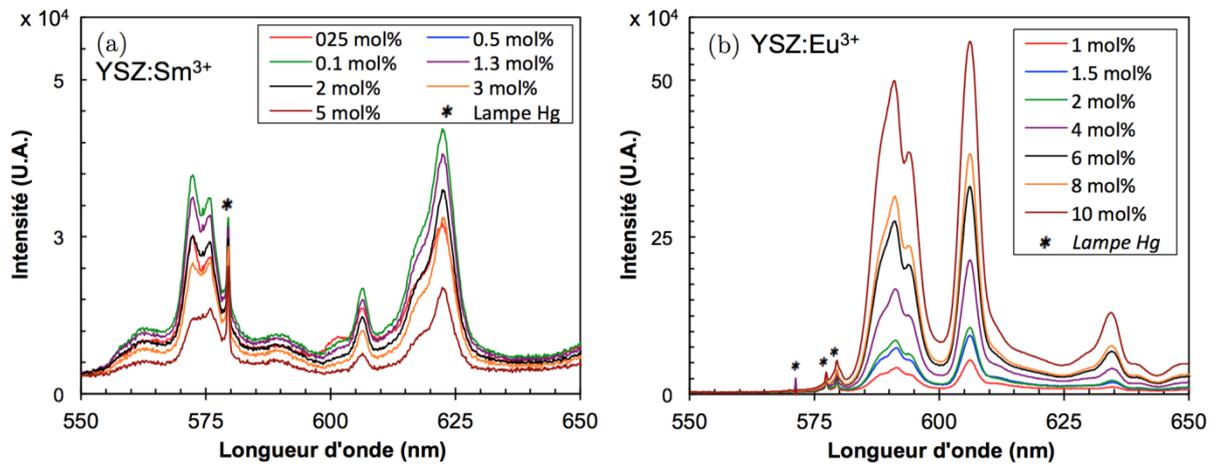


Figure 3.9: Évolution des spectres de fluorescence de poudres de $YSZ:Ln^{3+}$ avec la concentration en activateur $LnO_{1.5}$: (a) $YSZ:Sm^{3+}$, (b) $YSZ:Eu^{3+}$.

Ce type d'observations concerne l'ensemble des luminophores étudiés et traduit des variations des règles et des probabilités de transition électronique causées par des modifications de l'environnement de symétrie et du champ cristallin environnant les ions activateurs. **Cela est en général révélateur de changements des propriétés cristallographiques de la matrice hôte, telle qu'une transition de la phase quadratique t' vers la phase cubique c [109,192–194], qui sont étudiées plus en détail au paragraphe 2.4.** La modification des probabilités de transition radiative implique également un impact de la concentration en ions activateurs sur le temps de vie de fluorescence qu'il convient d'étudier.

2.3 Impact sur le temps de vie de fluorescence

La Figure 3.10 ci-dessous présente les effets de la teneur en ions Er^{3+} et Eu^{3+} sur le temps de vie de fluorescence des principaux pics d'émission de ceux-ci. On note dans le cas de l'erbium (Figure 3.10 (a)-(b)), sujet au phénomène d'auto-inhibition dans la plage 0.5-5 mol%, une baisse quasi-linéaire du temps de vie de fluorescence entre 56 μs à 0.25 mol% et 21 μs à 5 mol%. Cette baisse s'accompagne d'une déviation progressive de l'allure de la courbe d'extinction du signal par rapport au modèle de relaxation mono-exponentiel utilisé pour déterminer le temps de temps de vie (Figure 3.10 (b)). **Ce modèle retranscrit cependant toujours bien la décroissance temporelle de l'intensité à la concentration optimale en ions Er^{3+} qui génère l'intensité de fluorescence maximale (1.47 mol%, cf. Figure 3.7).** L'étude de l'effet de la concentration sur le temps de vie de fluorescence n'a pu être réalisée sur les activateurs Sm^{3+} , Dy^{3+} et Tm^{3+} faute de source d'excitation pulsée adéquate. Cependant, les mesures réalisées à l'aide du lecteur à balayage de spectre Varioskan sur des pastilles frittées de poudre d'aérogel confirment également le caractère mono-exponentiel de la décroissance de l'intensité des principaux pics fluorescence pour les teneurs optimales de ces dopants.

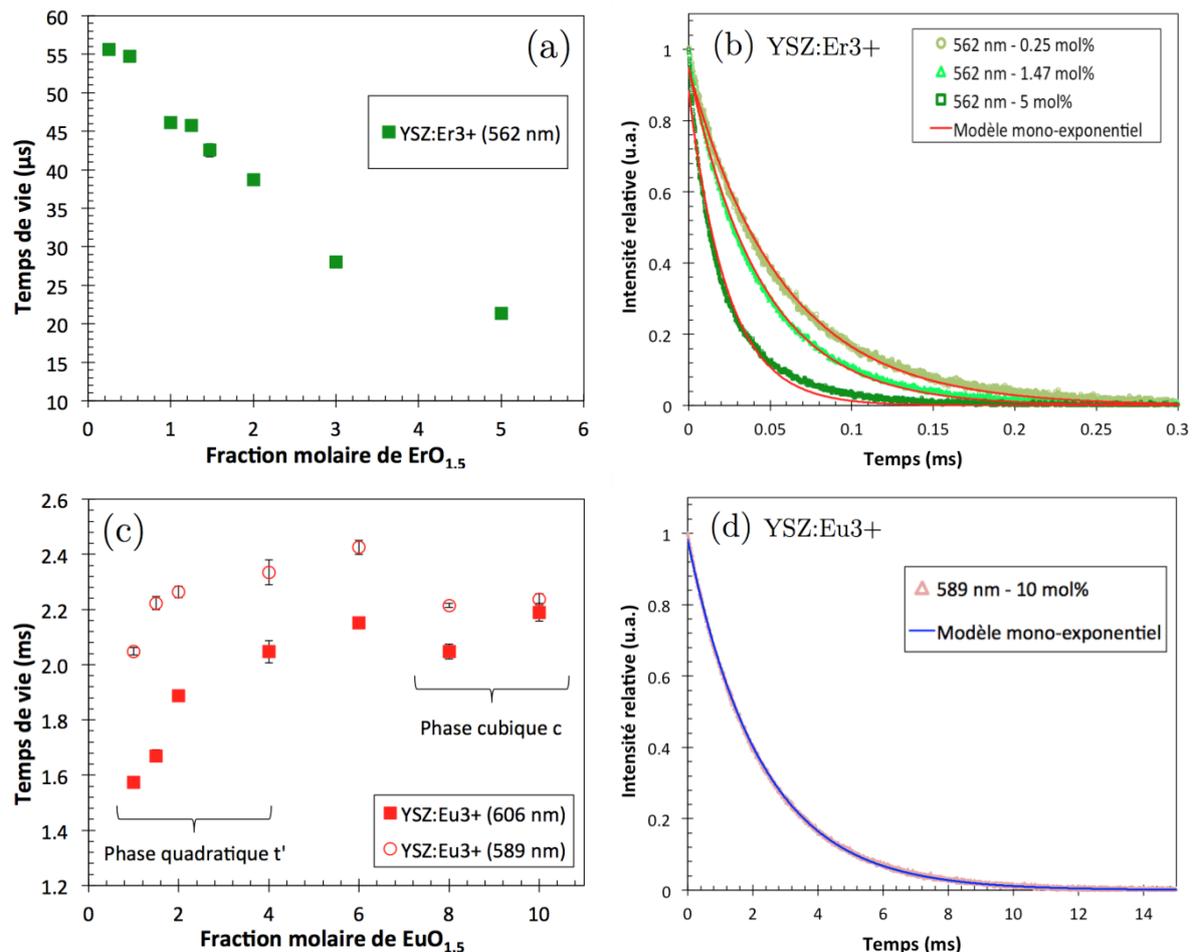


Figure 3.10 : Évolution du temps de vie de fluorescence en fonction de la teneur en (a) ions Er^{3+} , (c) ions Eu^{3+} dans la zircone YSZ ; comparaison de l'extinction du signal de fluorescence mesurée expérimentalement (128 impulsions) et du signal calculé à partir de la régression non linéaire de celui-ci avec le modèle théorique de relaxation mono-exponentiel pour les lumino-phores (b) YSZ:Er³⁺ (0.25, 1.47 et 5 mol%) et (d) YSZ:Eu³⁺ (10 mol%).

Cette baisse du temps de vie, et l'augmentation de l'écart avec le modèle non mono-exponentiel traduisent des variations des probabilités des transitions électroniques non radiatives causées par l'augmentation des interactions entre ions activateurs lorsque la concentration de ces derniers augmente [12]. Steenbakker *et al.* [22] ont reporté une baisse similaire du temps de vie de fluorescence à température ambiante entre 0.3 mol% et 3 mol% pour le lumino-phore YSZ:Dy³⁺, également sujet au phénomène de *concentration quenching*. Cependant, malgré un léger décalage à de plus hautes températures de la température de *thermal quenching*, cet effet n'altère en rien la sensibilité à la température du temps de vie, et les courbes d'étalonnage aux différentes concentrations reste ainsi quasiment les mêmes. Étant donné le comportement vis-à-vis de la concentration proche des dopants Sm³⁺, Dy³⁺, Er³⁺, et Tm³⁺ (teneur optimale 1-1.5 mol%, cf. Figure 3.7) dans la présente étude, on peut supposer que l'effet de la concentration en activateurs soit similaire. Ainsi, la teneur en ions activateurs, dans le domaine de concentration restreint autour de la teneur optimale (1-1.5 mol%), ne devrait que peu altérer la plage de sensibilité du temps de vie à la température et le caractère mono-exponentiel de la relaxation.

Dans le cas de l'euprimum (Figure 3.10 (c)-(d)), qui n'est pas sujet au phénomène d'auto-inhibition dans la plage 1-10 mol%, on observe une légère augmentation du temps de vie des pics à 589 nm et 606 nm qui n'est pas continue (2.1-2.4 ms et 1.5-2.1 ms respectivement). On note en effet une légère chute du temps de vie entre 6 mol% et 8 mol%, qui semble augmenter à nouveau au-delà. Cette évolution du temps de vie est probablement liée à l'évolution de la structure cristalline de la zircone dans cette plage de concentration, qui fait l'objet du paragraphe 2.4 plus loin. La matrice hôte éprouve en effet une distorsion de sa maille cristalline initiale avec l'augmentation de la teneur en ions Eu³⁺, qui cause une transition de la structure quadratique métastable vers une structure cubique [195]. En dessous de 6 mol%, la première est majoritaire, tandis que la phase cubique domine au-delà. Les différences de l'environnement de symétrie des ions Eu³⁺ entre les deux structures, influant sur les probabilités de relaxation non radiatives, pourraient expliquer l'évolution du temps de vie et la discontinuité observée sur la Figure 3.10 (c). On observe également que contrairement à l'activateur erbium, la relaxation du signal à haute teneur en ions Eu³⁺ apparaît comme purement mono-exponentielle. Cet aspect **facilite ainsi l'application de la méthode d'analyse des temps de vie y compris pour des concentrations élevées en ions Eu³⁺** (Figure 3.10 (d)). Il s'avère de plus que le caractère mono-exponentiel de la relaxation est plus marqué au-delà de 6 mol%, possiblement en raison de la plus grande symétrie de la phase cubique.

Gentleman *et al.* [19] ont également observé une augmentation du temps de vie à température ambiante avec la concentration en ions Eu³⁺ dans la zircone YSZ entre 1 mol% et 6 mol%, qui cause un léger décalage de la température de *thermal quenching* vers les plus basses températures. Les variations de la concentration n'ont en revanche pas eu d'effets sur le temps de vie à haute température, et la courbe d'étalonnage temps de vie/température jusqu'à 1100°C reste ainsi identique dans cette plage de concentration. **L'activateur Eu³⁺ offrirait ainsi une grande flexibilité pour dimensionner et fabriquer des luminophores YSZ:Eu³⁺ très intenses, exploitables pour mesurer la température par analyse des temps de vie jusqu'à potentiellement 1100°C.**

2.4 Impact sur la structure cristalline

2.4.1 Approche

Afin de déterminer l'impact de l'introduction des dopants Sm³⁺, Eu³⁺, Dy³⁺, Er³⁺ et Tm³⁺ sur la structure cristalline de la zircone 9.8-YSZ, les modifications de celle-ci ont été étudiées par **diffraction des rayons X**. Les paramètres de maille ont été déterminés par affinement de Rietveld à partir des diagrammes de diffraction afin de calculer le **paramètre de tétragonalité $c/a\sqrt{2}$** des différentes compositions, utilisé par la suite comme indicateur des variations de la géométrie de la maille cristalline avec la concentration en ions activateurs.

2.4.2 Évolution de la structure cristalline et des paramètres de maille avec la concentration en ions activateurs Ln^{3+}

La Figure 3.11 présente les diagrammes de diffraction dans le domaine angulaire $2\theta=25-100^\circ$ de la zircone 9.8-YSZ non dopée et dopée avec des ions Er^{3+} .

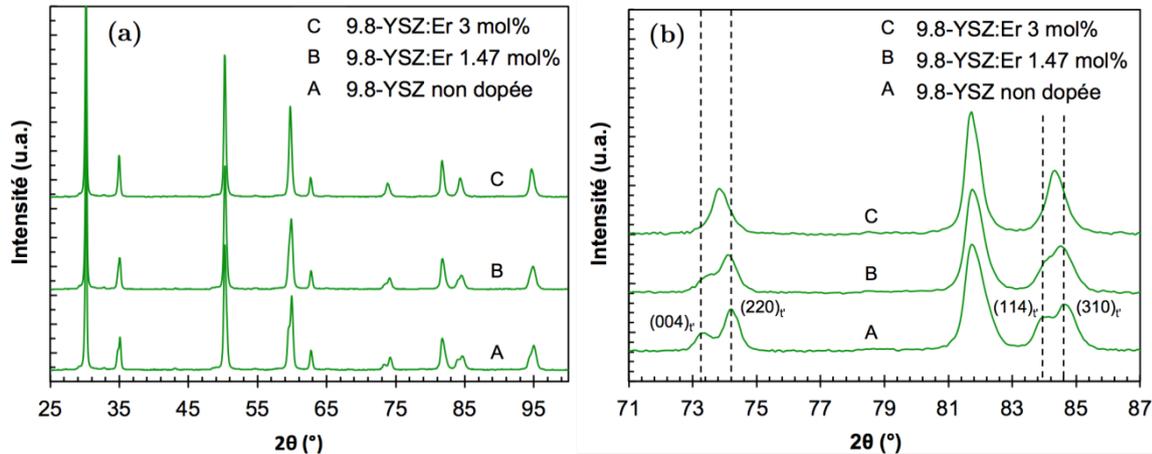


Figure 3.11 : Évolution des diagrammes de DRX de poudres de YSZ et 9.8-YSZ:Er³⁺ avec la concentration en Er³⁺ (a) dans tout le domaine angulaire, (b) limitée au domaine $2\theta=71-87^\circ$.

La figure de diffraction de la zircone stabilisée non dopée 9.8-YSZ ainsi que son coefficient de tétragonalité calculé par la méthode de Rietveld (1.0096) correspondent à la phase quadratique métastable t' attendue pour cette composition [7,42]. Il en est de même pour les poudres dopées avec 1.47 mol% et 3 mol% de $\text{ErO}_{1.5}$, bien que des évolutions marquées soient observables avec l'augmentation du taux de dopage, notamment au niveau des pics présents aux grands angles de diffraction. En particulier, on note sur la Figure 3.11 (b) que la distance angulaire entre les pics correspondant aux réflexions des plans $(004)_t$ et $(220)_t$, initialement situés aux angles 73.2° et 74.3° , tend à décroître progressivement avec l'augmentation de la concentration en Er^{3+} . Finalement, ces deux pics sont entièrement convolués à 3 mol%. Ce décalage vers les grands angles et les petits angles respectivement des pics $(004)_t$ et $(220)_t$ révèle une baisse du coefficient de tétragonalité de la maille (réduction du paramètre de maille c et accroissement du paramètre de maille a), qui passe de 1.0096 à 1.004 entre 0 et 3 mol%. Ce constat est le même pour les doublets de pics situés aux angles 35° , 60° , 84° et 85° (Figure 3.11 (a) et (b)). **L'augmentation du taux de substitution des ions Zr^{4+} par les ions Er^{3+} fait donc tendre progressivement la structure quadratique vers une structure de symétrie cubique [7,41], une tendance observée pour tous les activateurs étudiés.**

L'évolution des rapports de tétragonalité reportée sur la Figure 3.12 (a) illustre également ce basculement progressif de la phase quadratique t' (groupe d'espace $P4_2/nmc$ [36,169]) vers une structure cubique c (groupe d'espace $Fm3m$ [36,169]) avec l'accroissement du taux de dopage. Pour tous les activateurs, ce rapport décroît linéairement depuis la valeur initiale de 1.0096 jusqu'à quasiment 1 entre 0.5 et 6 mol%, tradui-

sant ce **passage d'une symétrie quadratique vers une symétrie cubique**. Ces changements s'accompagnent également d'une augmentation linéaire du volume global de la maille cristalline (Figure 3.12 (b)). Cette tendance s'observe dès l'introduction des premiers dopants, i.e. la structure cristalline est altérée y compris pour les faibles concentrations correspondant aux optima en termes d'intensité de fluorescence déterminés précédemment (1-1.5 mol%, cf. Figure 3.7). **Enfin, uniquement la phase cubique c , indésirable pour une application de type BT [1,3], est obtenue pour les poudres contenant plus de 6 mol% d'ions Eu^{3+}** . Les tendances observées sur les données des activateurs Sm^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+} et Tm^{3+} suggèrent que la phase 100% cubique c serait également obtenue pour des concentrations similaires.

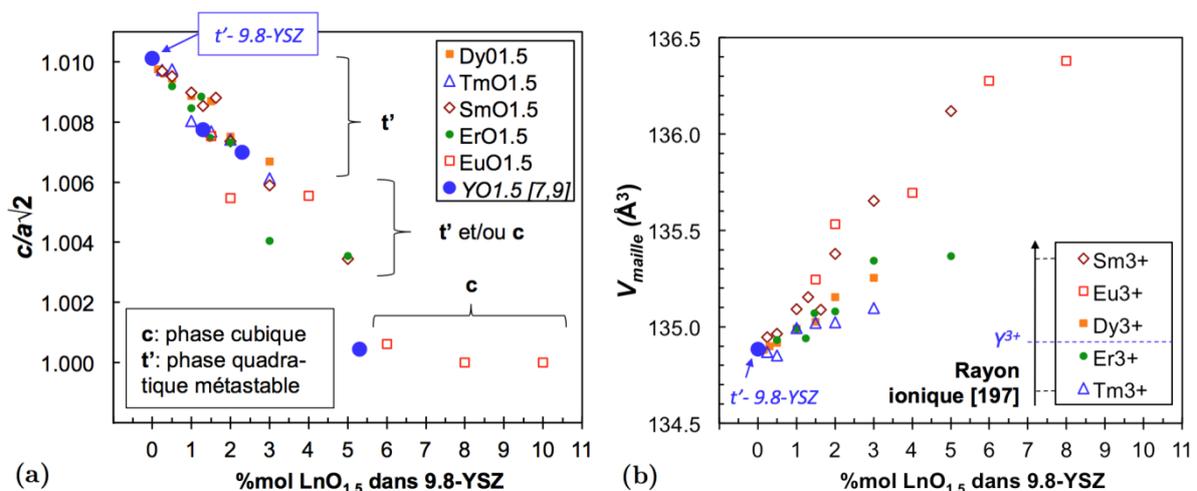


Figure 3.12: Évolution (a) du paramètre de tétragonalité $c/a\sqrt{2}$ et (b) du volume de la maille cristalline en fonction de la concentration molaire en $LnO_{1.5}$ ($Ln=Sm, Eu, Dy, Er, Tm$) dans la zircon ZrO_2 contenant déjà 9.75 mol% de $YO_{1.5}$.

Cette décroissance linéaire du rapport $c/a\sqrt{2}$ depuis 1.01 vers 1 est typique de la stabilisation de la zircon par l'oxyde d'yttrium $YO_{1.5}$ au-delà de 10 mol% [7,9,41] également reportée sur la Figure 3.12 (a)). Cette concentration seuil correspond à peu près à la quantité minimum nécessaire pour assurer la stabilisation complète de la zircon dans la phase quadratique métastable t' [1,9,41], tandis que la stabilisation de la phase cubique c intervient autour de 15-16% de $YO_{1.5}$ [7,42]. Ces valeurs sont comparables à la quantité totale d'éléments dopants ($YO_{1.5} + EuO_{1.5}$) de 15.75 mol% requise pour stabiliser complètement la phase cubique de la poudre de 9.8-YSZ:Eu³⁺ (Figure 3.12 (a)).

2.4.3 Discussion

Les ions lanthanides trivalents étudiés ici, qui présentent des rayons ioniques proches de celui des ions Y^{3+} (respectivement de 1,079Å (Sm^{3+}) à 0.994Å (Tm^{3+}) contre 1.019Å (Y^{3+}) en coordination VIII [196]), se substituent aux ions Zr^{4+} et introduisent de la même façon des lacunes d'oxygène pour compenser la différence de charge. Ils contribuent donc ainsi à la stabilisation des phases hautes températures métastables de la zircon, t' ou

c selon la proportion substituée [6,41,108,109,190,191]. Ainsi, la réduction de la tétragonalité de la maille cristalline de 9.8-YSZ observée sur la Figure 3.12 (a) est le résultat de concentrations totales en éléments stabilisateurs ($\text{YO}_{1.5} + \text{LnO}_{1.5}$) au-delà de l'optimum (8-10 mol% $\text{YO}_{1.5}$) qui garantit la structure t' ($c/a\sqrt{2}=1.01$ [7,9]) affichant de bonnes performances thermomécaniques pour un système de BT [1].

La fonctionnalisation de la zircone 9.8-YSZ sans altération significative de la structure cristalline désirée (quadratique t' , $c/a\sqrt{2}=1.01$) est ainsi limitée par le taux relativement élevé d'oxyde d'yttrium déjà présent dans la structure comme stabilisateur. Ceci est particulièrement limitant pour l'activateur europium Eu^{3+} qui a montré un très large accroissement d'intensité du signal de fluorescence dans le domaine 1-10 mol% (Figure 3.7 (d)), et pour lequel **un compromis pour un bon équilibre entre les propriétés microstructurales et les propriétés de fluorescence apparaît donc nécessaire si l'on ne veut pas perturber l'équilibre cristallin.**

3. Optimisation des compositions des lumino-phores YSZ:Ln^{3+}

3.1 Approche : substitution partielle des ions Y^{3+}

Il est souhaitable de **limiter au maximum les différences entre la structure cristalline et les paramètres de maille de la zircone dopée (YSZ:Ln^{3+}) et non dopée (YSZ)** afin d'éviter d'éventuelles dégradations des propriétés thermomécaniques du revêtement lors de l'intégration de ces différentes compositions dans une structure de BT multicouches. Or la fonctionnalisation de la zircone 9.8-YSZ avec des activateurs photoluminescents Ln^{3+} sans altération de la structure cristalline est **limitée par le taux global de dopants stabilisateurs de la zircone ($\text{YO}_{1.5} + \text{LnO}_{1.5}$)** qui dans l'idéal ne devrait pas dépasser 10 mol% (cf. paragraphe 2.4).

Compte tenu des propriétés stabilisatrices des ions Ln^{3+} sur la zircone discutées précédemment, on se propose donc, pour contourner ce problème, de conserver constant le taux de dopants global actuel de 9.8 mol%, i.e. **en substituant partiellement les ions Y^{3+} par des activateurs photoluminescents [195]**. Les effets de cette substitution sur les propriétés cristallographiques et les propriétés de fluorescence de ces nouvelles compositions ont été étudiés, et un ensemble de compositions de zircone YSZ:Ln^{3+} optimisées pour une utilisation dans des BT capteurs a été proposé. Cette étude a dans un premier temps été initiée avec l'activateur europium Eu^{3+} . Celui-ci étant peu sensible à l'effet d'auto-inhibition de la fluorescence (cf. Figure 3.7 (d) section 2.2.2), il est en effet intéressant de pouvoir augmenter le seuil limite de concentration sans altération de la cristallographie de la matrice. Le concept a ensuite été étendu aux autres activateurs sensibles à l'effet d'auto-inhibition afin d'atténuer complètement l'impact sur la structure cristalline et d'améliorer

l'intensité de fluorescence émise suite à l'introduction des activateurs dans les proportions optimales déterminées au paragraphe 2.2.2.

3.2 Effets de la substitution sur la structure cristalline de la zircone YSZ:Eu³⁺

Les diagrammes de DRX de poudres de 9.75-YSZ (xérogel) et de 7.75-YSZ (aérogel) toutes deux dopées avec 2 mol% de EuO_{1.5} sont comparés sur la Figure 3.13 afin d'illustrer les effets de la substitution partielle des ions Y³⁺ sur la structure cristalline de la zircone. Comme il a été vu précédemment dans le paragraphe 2.4, l'addition de 2 mol% de EuO_{1.5} dans la zircone 9.8-YSZ conduit à une distorsion significative de la maille cristalline, illustrée sur la Figure 3.13 par la convolution des pics de diffraction (004)_{t'} et (220)_{t'} entre 73° et 74°, la faible valeur du coefficient de tétragonalité $c/a\sqrt{2}$ (1.0048) et une augmentation de 0.5% du volume de la maille. En revanche, **ces effets indésirables sont supprimés par la substitution de 2 mol% des ions Y³⁺ par la même quantité d'ions Eu³⁺** (Figure 3.13): **la structure tétragonale t' initiale est préservée** (absence de modifications significatives de la position des pics de diffraction), avec une valeur du ratio $c/a\sqrt{2}$ très proche celle désirée (1.0107) et une augmentation du volume de la maille négligeable (<0.01%).

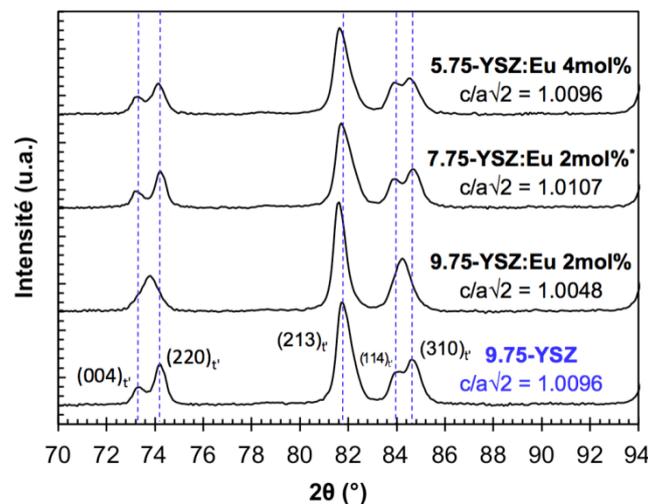


Figure 3.13: Spectres de DRX de différentes poudres de zircone YSZ illustrant les effets sur la structure cristalline de la substitution partielle des ions Y³⁺ par les ions Eu³⁺.

(* Poudre d'aérogel)

L'accroissement du **taux de substitution jusqu'à 4 mol%** conserve également la tétragonalité de la structure cristalline ($c/a\sqrt{2}=1.0096$) et ne provoque qu'une dilatation mineure de la maille (+0.36%) dû au rayon ionique légèrement plus important des ions Eu³⁺ par rapport aux ions Y³⁺ (env. 4% en coordination VIII [196]). **La substitution des ions Y³⁺ par les ions Eu³⁺, peu sensibles au phénomène de *concentration quenching*, apparaît donc comme une solution particulièrement intéressante pour la fabrication de luminophores YSZ:Eu³⁺ à fort taux de dopage (>2 mol%) pour**

une plus grande efficacité de fluorescence. D'une manière plus générale, il s'agit aussi d'une solution qui permettrait d'atténuer complètement l'impact sur la structure cristalline de l'addition des dopants Sm^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+} et Tm^{3+} à de faibles concentrations (1-1.5 mol%) correspondants aux optima d'efficacité de fluorescence déterminés dans la partie 2.2.2.

3.3 Effets de la substitution sur les propriétés de fluorescence de la zircone YSZ:Eu³⁺

La Figure 3.14 illustre les effets secondaires particulièrement intéressants de la substitution partielle des ions Y^{3+} par les ions Eu^{3+} sur les propriétés de fluorescence des échantillons étudiés par DRX au paragraphe 3.2 précédent. On y observe, pour un **taux de substitution de 2 mol%** par les ions Eu^{3+} dans une poudre d'aérogel (Figure 3.14 (a)), l'augmentation d'environ 53 % de l'intensité de fluorescence des transitions principales ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (591 nm) et ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (606 nm). Cet effet semble indépendant du procédé de fabrication de la poudre (voie xérogel ou aérogel). Il semble dépendre de la concentration en ions Y^{3+} comme l'augmentation du taux de substitution à 4 mol% dans une poudre de xérogel (Figure 3.14 (b)) génère une augmentation de plus de 60% des intensités d'émission de ces mêmes transitions (par ailleurs déjà supérieures de 100% par rapport à la poudre non substituée à 2 mol%, cf. partie 2.2). Les temps de vie de fluorescence déterminé pour les pics à 589 nm et 606 nm ne montrent en revanche pas de différences très significatives entre les compositions substituées ou non (ex. à 606 nm: 1.72 ms contre 1.89 à 2 mol% et 1.95 contre 2.05 ms à 4 mol%).

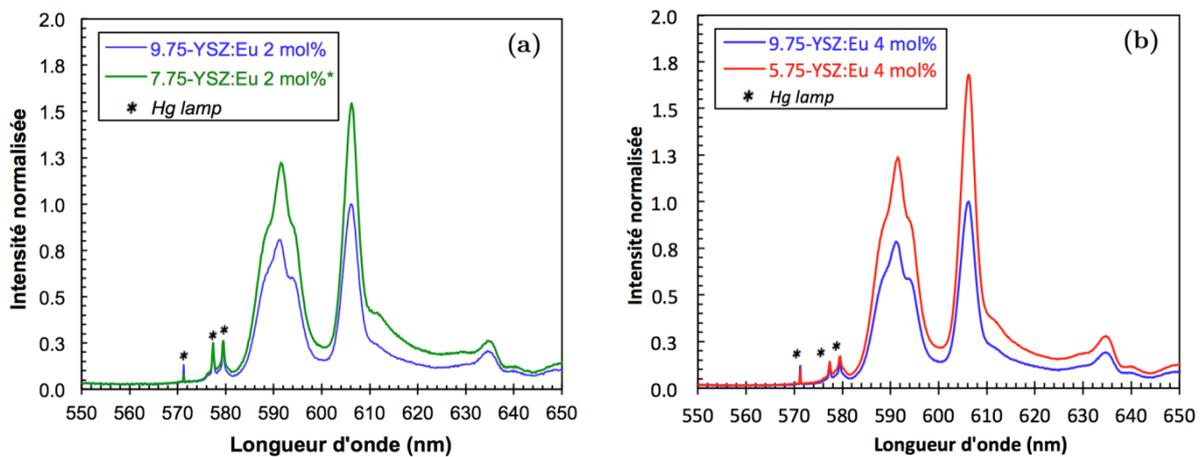


Figure 3.14: Spectres de fluorescence de poudres de YSZ:Eu³⁺ illustrant l'effet d'accroissement de l'intensité de fluorescence avec la substitution partielle de $\text{YO}_{1.5}$ par $\text{EuO}_{1.5}$ à hauteur de (a) 2 mol%**, (b) 4 mol%. (** poudre d'aérogel).

Il semblerait donc que les ions Y^{3+} , ou bien les lacunes d'oxygène qu'ils contribuent à générer, agissent comme des inhibiteurs de la fluorescence des ions Eu^{3+} (« quencher »). Deux hypothèses particulières sont envisagées pour l'interprétation de cet effet d'inhibition.

Il pourrait tout d'abord s'agir du résultat d'éventuelles modifications des propriétés optiques du matériau, comme par exemple des changements des propriétés d'absorption aux longueurs d'onde d'excitation et/ou d'émission des ions Eu³⁺. D'autre part, il est possible que les ions Y³⁺, ou les lacunes d'oxygène associées, génèrent des modes de relaxation non radiatifs des électrons du niveau émetteur concerné (⁵D₀) pour les ions Eu³⁺ proches. La diminution des distances Eu³⁺-Y³⁺ avec l'augmentation de la concentration en YO_{1.5} favoriserait alors les transferts d'énergie non radiatifs au détriment de la relaxation radiative, identiquement au phénomène de *concentration quenching* discuté au paragraphe 2.2.

Il est reporté dans la littérature des modifications des propriétés de fluorescence pouvant être du même ordre de grandeur (intensité de fluorescence et ratios d'intensité des principaux pics, temps de vie) avec la teneur en YO_{1.5} pour des zircones YSZ dopées Eu³⁺ [109,192], Dy³⁺ [193] ou Er³⁺ [194]. Il s'agit principalement de variations des intensités relatives de certaines transitions par rapport à d'autres, et de variations des temps de vie. Celles-ci sont en général associées à des changements significatifs de l'environnement électrostatique des ions activateurs (champ cristallin) affectant les règles et les probabilités de transition électronique. Elles sont le résultat des changements des symétries des sites cationiques lors du passage de la structure monoclinique vers la structure tétragonale ou cubique. Dans le cas présent, la morphologie générale des pics et le temps de vie de fluorescence ne sont pas significativement modifiés, et pour 2 mol% d'Eu³⁺ la structure est et reste principalement quadratique. L'analyse des différences relatives d'intensité sur tout le domaine visible révèle que les augmentations d'intensité affectent principalement les plages proches des longueurs d'onde centrales de chaque pic, ce qui suggère que l'hypothèse d'un **effet d'inhibition des ions Y³⁺ ou des lacunes d'oxygène** par accroissement des transferts d'énergie non radiatifs doit être privilégiée.

La substitution partielle de l'yttrium avec l'euporium afin de garder constant le taux global en espèces stabilisatrices de la structure *t'* (9.8 mol%) permet donc, en plus de préserver cette dernière, d'accroître significativement l'intensité des pics d'émission principaux des ions Eu³⁺.

3.4 Proposition de compositions optimisées

Au vu des résultats encourageants obtenus avec les ions Eu³⁺, les compositions des poudres d'aérogel utilisées pour le dépôt de BT par trempage-retrait ont été optimisées sur le principe de la substitution partielle des ions Y³⁺ par les activateurs fluorescents. Les taux de substitution pour les activateurs sujets au phénomène de *concentration quenching* (Sm³⁺, Dy³⁺, Er³⁺ et Tm³⁺) ont été choisis proches des optima de concentration déterminés dans les sections 2.2. Il est à noter que du fait du manque d'une partie des données sur les optima de concentration au moment de la synthèse des aérogels, les teneurs en Sm³⁺ (1.63 mol%) et en Tm³⁺ (1.5 mol%) ne correspondent pas tout à fait aux concentrations optimales permettant les émissions les plus intenses (respectivement 1.3 et 1 mol%). Enfin, pour des raisons de disponibilité des matières premières, mais aussi afin de limiter la distor-

sion globale de la maille cristalline, le taux de substitution par les ions Eu^{3+} est maintenu à 2 mol%. Le Tableau 3.3 ci-dessous présente ces compositions ainsi que leurs paramètres de maille cristalline et les gains en intensité de fluorescence obtenus par rapport aux compositions sans substitution des ions Y^{3+} .

Matériau	a (Å)	c (Å)	c/a/2	c/a/2 sans substitution des ions Y^{3+}	Gain moyen d'intensité sur les pics de fluorescence principaux*
9.75-YSZ	3,6137	5,1625	1.0102	-	-
8.12-YSZ:Sm 1.63mol%	3.6153	5.1656	1.0103	1.0088	8-25 %
7.75-YSZ:Eu 2mol%	3.6154	5.1664	1.0107	1.0055	52-53 %
8.25-YSZ:Dy 1.5mol%	3.6134	5,1640	1.0106	1.0087	25-27 %
8.28-YSZ:Er 1.47mol%	3.6135	5.1623	1.0102	1.0075	19-28 %
8.25-YSZ:Tm 1.5mol%	3.6133	5.1617	1.0101	1.0077	8-11 %

Tableau 3.3: Paramètres de maille cristalline des poudres d'aérogel YSZ:Ln^{3+} optimisées ($\text{Ln}=\text{Sm}, \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Er}$ ou Tm) calculés par affinement de Rietveld des diagrammes de DRX, et comparaison des rapports de tétragonalité et des gains d'intensité des pics de fluorescence principaux avec ceux de poudres xérogel de même teneur en activateur sans substitution des ions Y^{3+} . (* Spectres disponibles en Annexe I).

Tout comme pour les ions Eu^{3+} , **l'impact sur la structure cristalline de l'introduction des activateurs Ln^{3+} est fortement atténué par la substitution avec les ions Y^{3+}** , comme en témoignent les valeurs des rapports de tétragonalité proches de celle du matériaux initial. Les variations du volume global de la maille causées par la plus grande taille (ou plus petite dans le cas des ions Er^{3+} et Tm^{3+}) des ions Ln^{3+} restent minimales pour ces faibles niveaux de concentration. On observe également pour les dopants autres que Eu^{3+} une augmentation de l'intensité de tous les pics de fluorescence (de 8 jusqu'à 30 % selon l'activateur et la transition concernés) dont le degré dépend de la nature de l'activateur et de la transition électronique. Par ailleurs, le fait que les gains en intensité diffèrent entre les pics d'émission d'activateurs différents mais de longueurs d'ondes proches supporte l'hypothèse selon laquelle il s'agit du résultat d'un effet de désinhibition plutôt que d'une modification des propriétés optiques de la matrice hôte (+8% pour la transition ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$ (607 nm) du Sm^{3+} (1.63 mol%) contre +52 % pour la transition ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (606 nm) du Eu^{3+} (2 mol%) ; +28 % pour la transition ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ (585 nm) du Dy^{3+} (1.5 mol%) contre +53% pour la transition ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ (591 nm) du Eu^{3+} (2 mol%)).

La substitution partielle des ions Y^{3+} apparaît donc comme une solution efficace pour limiter l'intrusivité de la fonctionnalisation sur la microstructure de la zircone YSZ quadratique. Ce faisant, elle offre la possibilité, dans le cas où cela est souhaitable, d'optimiser les compositions dans l'optique de maximiser l'intensité du signal émis en contournant la nécessité d'un compromis intensité/microstructure tout en générant des gains d'intensité du signal appréciables.

4. Propriétés thermiques des luminophores

$YSZ:Ln^{3+}$

L'étude des propriétés cristallographiques des compositions optimisées $YSZ:Ln^{3+}$ a montré que la structure de la zirconne YSZ originale est conservée. Ces nouvelles compositions doivent être également validées sur la base des critères propres aux barrières thermiques. Il est nécessaire en particulier de s'assurer que leurs propriétés d'isolation thermique et leur stabilité thermique aux températures de service des BT soient équivalentes à ceux de la zirconne 9.8-YSZ. Pour ce faire, des pastilles de $YSZ:Ln^{3+}$ ont été fabriquées à partir des poudres d'aérogel optimisées décrites au paragraphe 3.4 par le procédé de frittage flash (*Spark Plasma Sintering*) et leur propriétés thermiques (conductivité thermique, et stabilité thermique à 1150°C) ont été étudiées. Il est à noter qu'il s'agit avant tout de la comparaison relative de ces propriétés, réalisée sur des pastilles de poudres frittées fabriquées dans des conditions identiques et reproductibles.

4.1 Conductivité et diffusivité thermique

L'objectif de ces mesures de conductivité thermique est de contrôler que la fonctionnalisation de la zirconne YSZ avec les ions lanthanides Ln^{3+} ne génère pas une réduction significative des propriétés d'isolation thermique du matériau, ou à l'inverse contribue à réduire sa conductivité thermique, ce qui serait dans ce cas favorable pour leur application dans des systèmes de BT.

4.1.1 Rappels sur la conduction thermique dans la zirconne

Les transferts de chaleur dans les solides peuvent se faire selon trois modes distincts [197]: électronique (circulation des électrons pour les matériaux conducteurs), vibratoire (transport de la chaleur via les modes de vibration du réseau ou phonons), et radiatif (photons). **En dessous de 1200°C, la conduction de la chaleur par la zirconne, de nature diélectrique, est dominée par les vibrations du réseau cristallin (phonons)** [45]. Les lacunes d'oxygène introduites par la présence de cations étrangers de valence inférieure à celle des ions Zr^{4+} , et les champs locaux de déformation à proximité d'atomes étrangers de rayon ionique supérieur constituent des sources ponctuelles de dispersion des phonons qui contribuent à limiter leur libre parcours moyen en favorisant les interactions phonons-phonon, réduisant ainsi la conductivité de la zirconne [45]. Ainsi, la stabilisation de la zirconne avec des ions yttrium Y^{3+} contribue également à la réduction de sa conductivité thermique [45].

Les ions de masse importante constituent en théorie des sources plus efficaces de dispersion des phonons [197]. Aussi, l'introduction dans la zirconne d'ions lanthanides trivalents, de masses près de deux fois supérieures à celle des ions Zr^{4+} et de plus grand rayon

ionique, dans le but de réduire la conductivité thermique, a fait l'objet de nombreuses études. La présence de praséodyme (Pr^{3+})[45,47], de néodyme (Nd^{3+})[45,47], de samarium (Sm^{3+})[10], de gadolinium (Gd^{3+})[45,47–49], de dysprosium (Dy^{3+})[50], d'erbium (Er^{3+})[45,47] ou d'ytterbium (Yb^{3+})[45,47,50] entre autres permet de réduire significativement (jusqu'à 40% dans certains cas) la conductivité thermique de la zircone pour des concentrations entre 8 et 30 mol%. Ces résultats suggèrent que l'ajout de 1-2 mol% d'ions Sm^{3+} , Eu^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+} et Tm^{3+} ne devrait à minima pas altérer les propriétés d'isolation thermique de la zircone YSZ.

4.1.2 Résultats

Le Tableau 3.4 ci-dessous présente le résultat des mesures de conductivité et de diffusivité thermique à température ambiante obtenus avec l'analyseur thermique «*hot disk*» sur les pastilles frittées par SPS de 20 mm de diamètre et 2.5 mm d'épaisseur (cf. Chapitre 2). Lorsque les dimensions des échantillons le permettaient (épaisseur < 2.5mm), des mesures avec la méthode «*slab sheet*» plus adaptée aux échantillons de faible épaisseur ont également été réalisées pour comparaison. Il est à noter que les dimensions de tous les échantillons (épaisseurs faibles) tombent dans la limite inférieure de validité de la méthode standard, et que les valeurs obtenues avec la méthode «*slab sheet*» pour les échantillons concernés sont *a priori* plus fiables.

	Mesure <i>Hot Disk</i>				Masse volumique
	Méthode standard		Méthode « <i>slab sheet</i> »		
Matériau	Conductivité k (W/m/K)	Diffusivité D (m^2/s)	Conductivité k (W/m/K)	Diffusivité D (m^2/s)	ρ (g/cm^3)
YSZ	2.0 ± 0.1	$7.3 \times 10^{-7} \pm 4 \times 10^{-8}$	*	*	5.94 ± 0.01
YSZ:Eu ³⁺	1.9 ± 0.1	$7.8 \times 10^{-7} \pm 4 \times 10^{-8}$	*	*	5.93 ± 0.01
YSZ:Sm ³⁺	2.3 ± 0.1	$6.3 \times 10^{-7} \pm 4 \times 10^{-8}$	2.4 ± 0.1	$8.9 \times 10^{-7} \pm 4 \times 10^{-8}$	6.02 ± 0.01
YSZ:Dy ³⁺	2.1 ± 0.1	$7.2 \times 10^{-7} \pm 4 \times 10^{-8}$	2.2 ± 0.1	$8.7 \times 10^{-7} \pm 4 \times 10^{-8}$	6.13 ± 0.01
YSZ:Er ³⁺	2.2 ± 0.1	$6.8 \times 10^{-7} \pm 4 \times 10^{-8}$	2.3 ± 0.1	$8.9 \times 10^{-7} \pm 4 \times 10^{-8}$	5.99 ± 0.01
YSZ:Tm ³⁺	2.1 ± 0.1	$7.0 \times 10^{-7} \pm 4 \times 10^{-8}$	2.2 ± 0.1	$8.8 \times 10^{-7} \pm 4 \times 10^{-8}$	6.12 ± 0.01

Tableau 3.4 : Conductivités et diffusivités thermiques mesurées à $20 \pm 1^\circ\text{C}$ et masse volumique mesurée par pesée hydrostatique des pastilles de poudre d'aérogel frittées YSZ:Ln³⁺.

4.1.3 Interprétation

Malgré l'épaisseur limite de l'échantillon pour la méthode, la **conductivité thermique** mesurée pour la zircone 9.8-YSZ de $2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ correspond à la valeur moyenne admise pour la zircone stabilisée de type 8-YSZ dense reportée dans la littérature [3,45,198]. L'échantillon dopé Eu³⁺ mis à part, les pastilles dopées Ln³⁺ présentent des conductivités thermiques supérieures à celle de la zircone non dopée, jusqu'à 15 % dans le cas du samarium Sm³⁺. Par ailleurs, la baisse observée avec l'ajout de 2 mol% d'euporium reste assez limitée (5%). Cependant, on note également que les échantillons YSZ et YSZ:Eu³⁺

présentant les conductivités thermiques les plus faibles possèdent une masse volumique légèrement inférieure à celles des autres échantillons (respectivement 5.94 et 5.93 $g.cm^{-3}$ contre environ plus de 6 $g.cm^{-3}$, Tableau 3.4). Ceci ne peut s'expliquer uniquement par les différences de composition. Cette différence peut être notamment reliée à leur épaisseur légèrement plus importante (>2.5 mm) ne permettant pas de leur appliquer la méthode « *slab sheet* ». Les différences de conductivité thermique constatées pourraient être en partie liées à des différences de niveaux de densification des échantillons (présence d'une part plus importante de porosité) plutôt qu'à un effet purement lié à la composition chimique.

L'étude de la diffusivité thermique, et surtout la comparaison des valeurs obtenues d'une composition à une autre, nécessite des pastilles hautement densifiées pour que la porosité ne soit pas un facteur influençant l'interprétation de ces valeurs. La Figure 3.15 présente les micrographies MEB de la surface de la pastille de zircono 9.8-YSZ utilisée pour les mesures de la conductivité thermique, qui illustrent la présence de deux niveaux de porosité résiduelle après frittage: micrométrique entre particules de taille supérieure à 10 μm , et submicrométrique entre les plus petites particules.

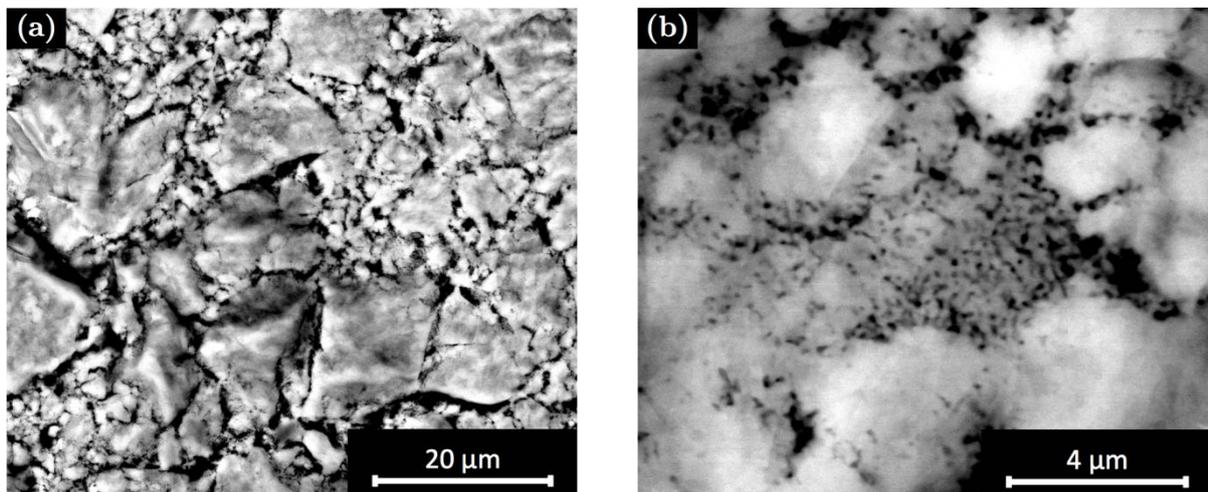


Figure 3.15: (a) et (b) micrographie MEB en électrons rétrodiffusés à différents grossissements de la surface d'une pastille frittée de 9.8-YSZ utilisée pour les mesures de conductivité thermique.

Cette porosité se traduit également par une rugosité superficielle des pastilles significative, qui peut également jouer sur la résistance thermique de contact avec la sonde, et impacter ainsi les mesures. Les valeurs de conductivité et de diffusivité thermique sont donc supposées sous-estimer la conductivité thermique intrinsèque des différentes compositions, bien que la détermination celle-ci ne constitue pas l'objectif premier de l'étude (comparaison par rapport à une pastille de référence non dopée).

Bien que l'on retrouve cette porosité sur l'ensemble des échantillons, il ressort des comparaisons de la porosité et des épaisseurs des pastilles de YSZ et $YSZ:Eu^{3+}$ avec les autres que les premières pourraient être en effet légèrement moins densifiées, bien que le

cycle de frittage n'ait pas été modifié. Ceci expliquerait leurs plus faibles conductivités thermiques et masses volumiques. Il n'est donc pas ici possible de conclure à un impact significatif, positif comme négatif, du dopage sur les propriétés de conduction thermique de la zirconie. Le fait que l'on n'observe pas de baisse de la conductivité thermique comme on aurait pu s'y attendre avec l'ajout des ions lanthanides provient le plus probablement du fait qu'ils se substituent à une partie des ions Y^{3+} de même valence (le nombre de lacunes d'oxygène est donc conservé), qui contribuaient eux même à limiter le libre parcours moyen des phonons. Le taux de substitution (1-2 mol%) serait alors trop faible pour que la légère différence de rayon ionique et la masse plus importante des dopants lanthanides accroissent significativement la dispersion des phonons par rapport à la zirconie 9.8-YSZ. De nouvelles mesures, notamment à haute température, permettraient cependant de s'en assurer.

4.2 Stabilité thermique à 1150°C

4.2.1 Approche

Les matériaux constitutifs des BT sont amenés à séjourner de longues périodes à des températures supérieures à 1000°C. Il est donc important de contrôler la stabilité à haute température des nouvelles compositions de zirconie YSZ:Ln³⁺, en particulier pour vérifier:

- l'absence de transformations ou de ségrégations de phases,
- la stabilité du spectre d'émission de fluorescence après une longue période à haute température.

Dans ce but, des pastilles de poudre d'aérogel frittées par SPS (diamètre 20 mm, épaisseur 2.5 mm) ont subi deux traitements thermiques isothermes consécutifs de 250 heures à 1150°C. La température choisie, proche de la température limite d'utilisation des BT base YSZ (1 200°C), correspond à une température de référence communément utilisée pour la sollicitation thermique particulièrement sévère de systèmes de BT en zirconie YSZ [26,64,150,199,200]. Au terme de ce traitement thermique, les propriétés cristallographiques et de fluorescence ont été étudiées et comparées avec celles initiales et celles de pastilles de référence non traitées.

4.2.2 Effets du traitement thermique sur la microstructure

La Figure 3.16 compare les diagrammes de DRX de pastilles de 9.8-YSZ et 7.8-YSZ:Eu³⁺ avant et après le traitement thermique. On note tout d'abord la présence de pics de faible et moyenne intensité aux angles $2\theta = 34^\circ, 35.5^\circ, 36^\circ$ et 38° qui ne correspondent pas aux réflexions de la phase quadratique t' , et que l'on retrouve pour toutes les pastilles quelles que soient la composition ou le traitement thermique subi. Ces pics ne correspondent pas aux autres formes polymorphes de la zirconie ni à aucun composé contenant les éléments Zr, Y ou Ln répertorié dans la base de donnée du logiciel d'analyse (PDF-2 -

ICDD). Étant spécifiques aux pastilles frittées, on suppose qu'il s'agit d'impuretés introduites pendant la phase de fabrication par frittage SPS, ou d'un artefact lié à la rugosité importante des échantillons générant des réflexions hors du plan de diffraction de la zone de mesure.

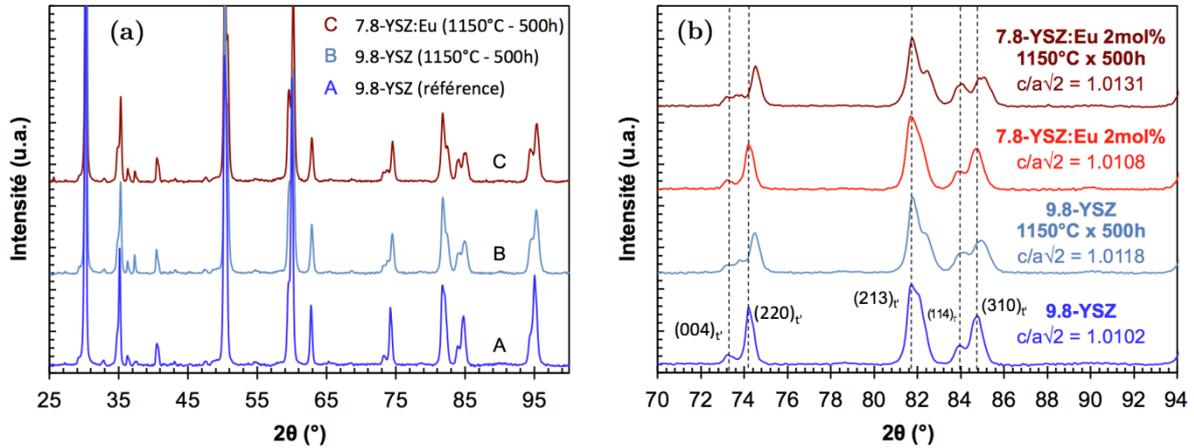


Figure 3.16: Spectres de DRX mesurés sur des pastilles de 9.8-YSZ (références) et 7.8-YSZ:Eu³⁺ avant et après un traitement thermique de $2 \times 250h$ à $1150^\circ C$ (a) dans tout le domaine angulaire, (b) limité au domaine $2\theta=70-94^\circ$.

Les diagrammes des pastilles vieilles comme ceux des pastilles non vieilles sont caractéristiques de la phase quadratique métastable t' précédemment évoquée. On note toutefois quelques différences après le traitement thermique qui témoignent de certaines évolutions de la microstructure. Il y a pour les pastilles YSZ et YSZ:Eu³⁺ vieilles un décalage, plus ou moins prononcé selon les familles de plans cristallins concernées, vers les grands angles (par exemple les pics 74° , 82.4° et 88.4° Figure 3.16) qui traduit une contraction de la maille cristalline. L'augmentation du rapport tétragonalité $c/a\sqrt{2}$, indique que cette contraction est plus prononcée au niveau de la base de la maille. La pastille dopée YSZ:Eu³⁺ 2 mol% est légèrement plus affectée que la pastille non dopée 9.8-YSZ (1.0108 \rightarrow 1.0130 contre de 1.0102 \rightarrow 1.0118, Figure 3.16). Cependant, les variations constatées sur les autres pastilles de 1.0115 (YSZ:Tm³⁺ 1.5 mol%) à 1.0127 (YSZ:Sm³⁺ 1.63 mol%) semblent indiquer qu'il pourrait y avoir un lien avec la proportion d'ions présentant un rayon ionique plus grand ($R(Sm^{3+}) > R(Eu^{3+}) > R(Dy^{3+})$) ou plus petit ($R(Er^{3+}) > R(Tm^{3+})$) que les ions Y³⁺. **On en conclut que la stabilité thermique en conditions isothermes à $1150^\circ C$ de la microstructure des nouvelles compositions est équivalente à celle de la zircone 9.8-YSZ.**

Les photographies de la surface des échantillons avant et après le traitement de vieillissement présentés sur la Figure 3.17 montrent la coloration jaunâtre des pastilles vieilles par rapport aux pastilles non vieilles. Cette coloration est plus marquée sur les surfaces libres exposées à l'atmosphère du four (notamment les pastilles de YSZ et YSZ:Eu³⁺) et varie également selon la position de l'échantillon dans le four. À noter que la coloration grisâtre de la pastille YSZ:Sm est quant à elle dû à la diffusion de carbone de-

puis le papier graphite utilisé pour protéger le moule lors du traitement de frittage. Elle disparaît après le traitement thermique.

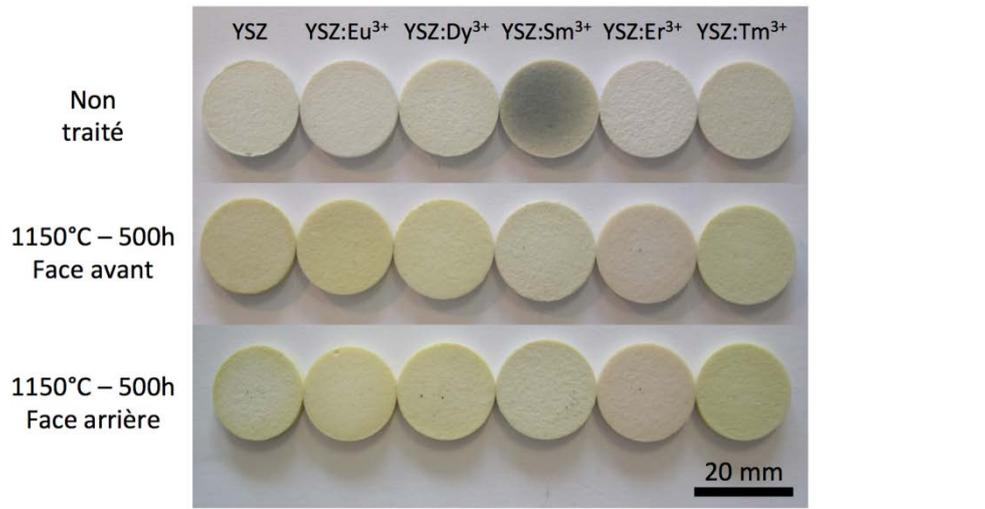


Figure 3.17: Photographies des pastilles frittées de YSZ:Ln³⁺ avant et après le traitement thermique de vieillissement de 2 × 250h à 1150°C.

L'observation au MEB en mode électrons rétrodiffusés de la surface des pastilles vieilles (Figure 3.18) révèle par comparaison avec les pastilles non vieilles (cf. Figure 3.15 p. 137) l'oxydation de la surface (présence de particules globulaires typiques de l'oxydation) ainsi que la présence de cristallites de 5 à 20 μm distribuées sur toute la surface qui ne sont pas observés avant le traitement thermique. Le contraste atomique plus sombre en mode électrons rétrodiffusés laisse penser qu'elles sont constituées d'éléments plus légers que le reste de l'échantillon. Les analyses chimiques réalisées par EDS, peu concluantes cependant, suggèrent que ces cristallites pourraient contenir du nickel ou du vanadium, ce qui correspondrait peut être à une contamination par l'atmosphère du four.

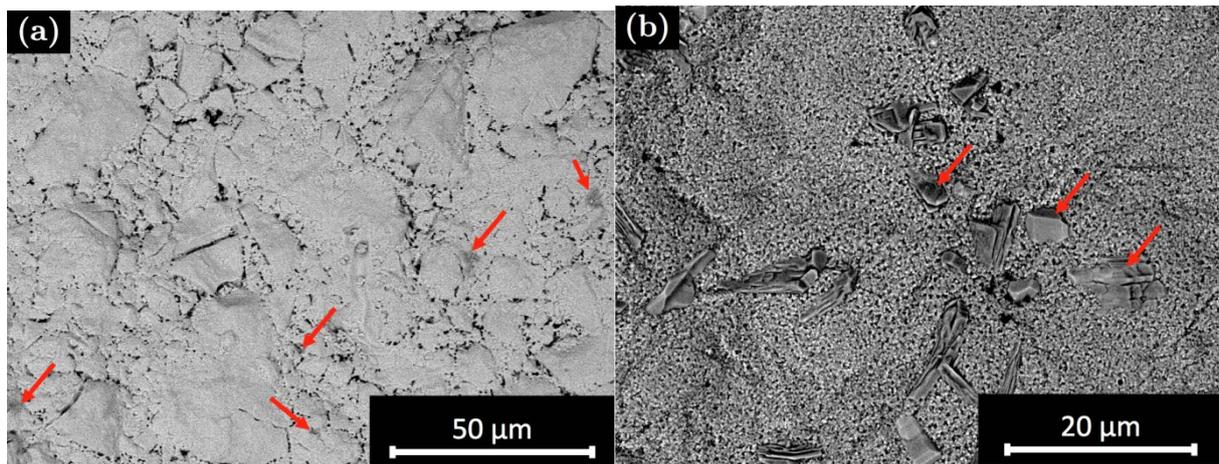


Figure 3.18: Micrographies MEB en mode électrons rétrodiffusés de la surface des pastilles YSZ et YSZ:Ln³⁺ après le traitement thermique de vieillissement de $2 \times 250h$ à $1150^{\circ}C$
(a) 9.8-YSZ, (b) 8.2-YSZ :Sm³⁺.

Les flèches rouges indiquent la position de possibles impuretés supposées issues de la pollution des échantillons par l'atmosphère du four.

4.2.3 Effets du traitement thermique sur les propriétés de fluorescence

Les effets du traitement thermique sur les spectres de fluorescence des pastilles de YSZ:Eu³⁺ et de YSZ:Er³⁺ sont présentés sur la Figure 3.19. On note pour la pastille de YSZ:Eu³⁺ (Figure 3.19 (a)) une forte baisse de l'intensité de fluorescence (-76%) des pics à 591 et 606 nm pour la face exposée à l'atmosphère du four après 500h à 1150°C qui était la plus affectée par le changement de coloration (Figure 3.17). Le spectre de la face non exposée n'est quant à lui pas affecté. Cette tendance est également observée, bien que moins importante, pour les pastilles dopées Dy³⁺, Tm³⁺ et Sm³⁺. En revanche, on n'observe pas de différences significatives entre les spectres des pastilles de YSZ:Er³⁺ vieilles, moins sujettes à la coloration, et non vieilles quelle que soit la face (Figure 3.19 (b)). En ce qui concerne le temps de vie de fluorescence des pastilles, le traitement thermique ne génère qu'une augmentation peu significative de celui-ci dans le cas du luminophore YSZ:Eu³⁺, et les faces avant et arrière présente également un temps de vie très proches (ex. à 589 nm: 1.88 ms initialement, puis 2.09 ms et 2.14 ms en face arrière et avant après le traitement thermique). Le temps de vie du pic à 562 nm de l'erbium ne varie également que très peu après le traitement thermique (43.5 μs initialement, puis 42.5 μs et 41.4 μs en face arrière et avant).

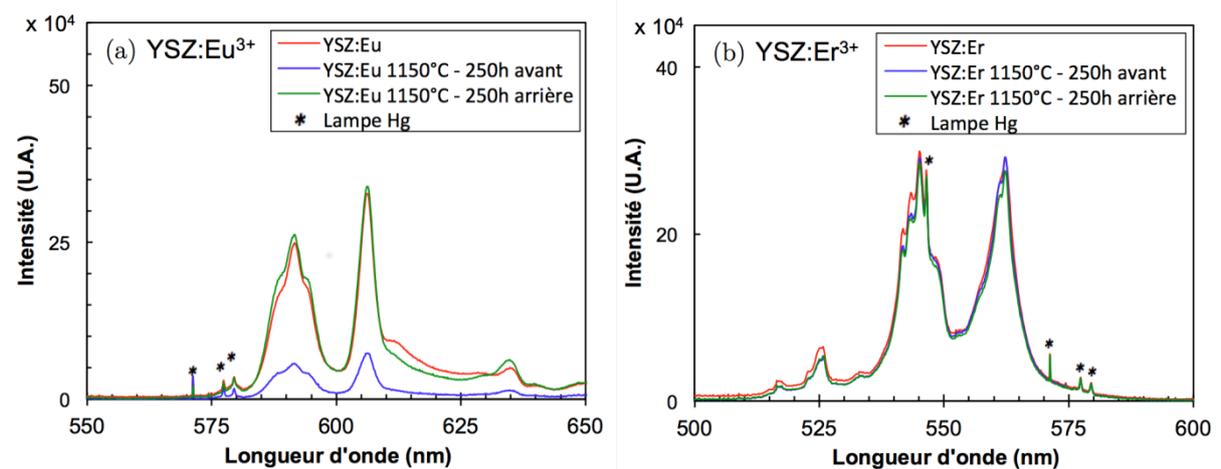


Figure 3.19 : Spectres de fluorescence de pastilles de zircone $YSZ:Ln^{3+}$ avant et après un traitement thermique de $2 \times 250h$ à $1150^{\circ}C$

(a) 7.8-YSZ:Eu³⁺ 2 mol%, (b) 7.3-YSZ:Er³⁺ 1.47 mol%.

Ces résultats illustrent l'impact que peuvent avoir les évolutions de la surface des matériaux (oxydation, contamination etc.) sur le rapport signal sur bruit des émissions de fluorescence, et souligne l'importance de disposer de méthodes de thermométrie par fluorescence robustes par rapport aux variations d'intensité absolue de fluorescence (ex. analyse des temps de vie). En dehors de ces variations d'intensité absolue et de quelques variations relatives de certains pics mineurs de fluorescence (ex. épaulement du pic à 606 nm et pic à 635 nm des ions Eu³⁺, Figure 3.19 (a)), le temps de vie et les spectres de fluorescence ne sont pas perturbés significativement par le traitement thermique de vieillissement de 500h à 1150°C. **On en conclut donc que les propriétés de fluorescence intrinsèques des nouvelles compositions sont également assez stables à haute température, mais que ses manifestations sont sensibles aux évolutions dans le temps de la surface des échantillons (oxydation et contamination notamment).**

Bilan du chapitre

Ces 15 dernières années, les applications des méthodes de thermométrie et de contrôle non destructif de systèmes de BT en zircone YSZ par fluorescence ont démontré leur intérêt pour accéder à la température et diagnostiquer l'endommagement des couches de zircone fonctionnalisées avec des ions lanthanides trivalent Ln^{3+} intégrées dans le volume de la BT, et ce de manière non intrusive (méthodes sans contact) [21,22,27,29]. Ces méthodes constituent ainsi des outils particulièrement intéressants pour le développement de BT et la meilleure compréhension des mécanismes d'endommagement thermoactivés de ce type de revêtement. Les travaux présentés dans ce chapitre ont pour but la fabrication par voie sol-gel, la caractérisation et l'optimisation de nouvelles compositions de poudres de luminophores $YSZ:Ln^{3+}$ adaptées à la fabrication de BT capteur avec la méthode de dépôt par trempage-retrait développé par l'Institut Carnot CIRIMAT.

L'analyse des données de la littérature a permis de sélectionner cinq luminophores correspondant à des ions lanthanide trivalent Ln³⁺ pour une utilisation en tant que marqueurs de la température et de l'endommagement : le **samarium (Sm³⁺)**, l'**europium (Eu³⁺)**, le **dysprosium (Dy³⁺)**, l'**erbium (Er³⁺)**, quatre activateurs bien documentés dans le cas du dopage de la zircone YSZ et dont les domaines de sensibilité à la température reportés couvrent la plage 500-1000/1100°C ; et enfin le **thulium Tm³⁺**, encore non étudié dans la zircone et qui **disposerait d'un potentiel intéressant pour la mesure de température au-delà de 1000°C [123]**. Une modification mineure du procédé de synthèse par voie sol-gel existant a permis la fabrication avec succès des poudres de luminophores YSZ:Ln³⁺ correspondantes. Les poudres, issues de la voie xérogel (séchage standard des gels) comme de la voie aérogel (séchage supercritique), combinent les propriétés de fluorescence attendues dans le rouge-orange (Eu³⁺, Sm³⁺, Dy³⁺), le vert (Er³⁺) et le bleu (Tm³⁺, Dy³⁺). **La voie sol-gel apparaît donc adaptée à la synthèse de poudres de zircone YSZ:Ln³⁺ fluorescentes de composition contrôlée pour le dépôt de BT par trempage-retrait, et offre en outre des avantages en termes de flexibilité pour l'étude de nouvelles compositions de luminophores base zircone (voie xérogel).**

L'étude des propriétés de fluorescence de ces poudres en fonction de la concentration en ions activateurs a montré que le signal de fluorescence du Sm³⁺, Dy³⁺, Er³⁺ et Tm³⁺ est auto-inhibé à partir de 1-1.5 mol% du fait des interactions de type *cross-relaxation* entre atomes d'activateur trop proches, qui accroissent les probabilités de relaxation non radiative. Ceci limite donc l'intensité du signal maximale à cet optimum. Le phénomène est également à l'origine d'une diminution du temps de vie et de la réduction du caractère mono-exponentiel de la relaxation des ions Er³⁺ avec la concentration, un effet supposé être valable également pour les ions Sm³⁺, Dy³⁺ et Tm³⁺. À l'inverse, l'intensité de fluorescence des transitions à 591 et 606 nm des ions Eu³⁺, qui ne sont pas sujets au phénomène d'auto-inhibition par *cross-relaxation*, augmentent linéairement d'un ordre de grandeur dans le domaine 1-10 mol%, excédant significativement celles des autres activateurs (jusqu'à 4 fois supérieure à 10 mol%). Le temps de vie de cet activateur augmente légèrement, et surtout la relaxation conserve son caractère mono-exponentiel dans toute cette plage de concentrations. Ceci offre ainsi plus de **flexibilité pour la fabrication de luminophores YSZ:Eu³⁺ à forte intensité de fluorescence et exploitables par des méthodes d'analyse des temps de vie**. Par ailleurs, l'identification des concentrations optimales en Sm³⁺, Dy³⁺, Er³⁺ et Tm³⁺ offre l'opportunité **d'optimiser les teneurs en dopants**. Ceci permet de maximiser les intensités émises pour contrebalancer les baisses de rapport signal sur bruit résultant de l'augmentation de la température, des émissions thermiques visibles du corps noir ou de la présence de couches de YSZ fortement diffusantes qui recouvrent les couches fonctionnalisées dans un système de BT multicouches.

En revanche, **l'augmentation du taux de substitution global des ions Zr⁴⁺** sur les sites cationiques de la zircone (initialement de 9.75 mol% en l'absence de fonctionnalisation) par les ions Y³⁺ et Ln³⁺, de plus grand rayons ioniques, a un **impact signifi-**

tif sur la structure cristalline de la matrice hôte. Les déformations de la maille cristalline induites (augmentation du volume) et l'augmentation du nombre de lacunes d'oxygène générées pour compenser le déficit de charges positives promeuvent une transition progressive de la maille quadratique métastable t' requise pour des applications de BT vers une phase cubique indésirable, visible dès l'introduction de 1.5-2 mol% d'ions Ln^{3+} . **Cet effet peut être supprimé par la substitution partielle au moins jusqu'à 4 mol% des ions Y^{3+} par les ions Ln^{3+} [195],** également stabilisateurs de la phase t' , afin de conserver le taux global en dopant de 9.75 mol% qui garantit la stabilisation de la phase t' avec un rapport de tétragonalité $c/a\sqrt{2}$ de 1.01. De plus, cette substitution partielle s'accompagne d'un **accroissement de l'intensité de fluorescence (>10%)** pouvant aller jusqu'à +50% dans le cas de **YSZ:Eu³⁺ à 2 mol%**. Cela est en apparence lié à un **effet d'inhibition de la fluorescence par les ions Y^{3+} ou par les lacunes d'oxygène qu'ils génèrent**, de manière similaire au phénomène de *concentration quenching*.

Les **compositions finales optimisées** retenues pour les dépôts de BT par trempage-retrait sont ainsi **basées sur ce principe de substitution d'une partie des ions Y^{3+} par des quantités en activateur Ln^{3+} choisies proches des optima de concentration** afin de maximiser les intensités de fluorescence tout en préservant la microstructure (taux global en dopant de 9.75 mol%). Les mesures de conductivité et de diffusivité thermiques à température ambiante de ces compositions ne permettent pas de conclure quant à l'absence d'altérations des propriétés d'isolation thermique de la zircone par rapport au matériau initial du fait de la présence de différents taux de porosité entre les échantillons. Cependant, les faibles taux de substitution, et le fait que l'introduction dans la zircone de cations de la famille des lanthanides soit reportée dans la littérature comme réduisant sa conductivité thermique laissent penser que celle-ci ne devrait pas être altérée. Enfin, **les tests de stabilité thermique isothermes à 1150°C n'ont pas montré de différences entre les performances de la zircone 9.8-YSZ originale et celles des nouvelles compositions.** On retiendra cependant que la pollution des échantillons, notamment l'oxydation et les salissures en surface peuvent provoquer des réductions significatives du rapport signal sur bruit des émissions de fluorescence dont il faudra tenir compte dans le dimensionnement de systèmes de BT capteur.

Chapitre 4

Élaboration de barrières thermiques sol-gel multicouches photoluminescentes

Chapitre 4 : Élaboration de barrières thermiques sol-gel multicouches photoluminescentes

Contexte de l'étude.....	149
1. Dimensionnement de systèmes de BT fonctionnalisés	149
1.1 Objectifs.....	149
1.2 Points clés du dimensionnement de BT capteurs.....	150
1.2.1 Compatibilité des dopants avec la matrice hôte et sa fonction primaire.....	150
1.2.2 Rapport signal sur bruit du signal de fluorescence.....	150
1.2.3 BT arc-en-ciel ou multi-longueurs d'ondes	154
1.2.4 Performances de la mesure de la température	154
1.2.5 Plage de variation du temps de vie pour les phénomènes transitoires rapides et les pièces en mouvement	156
1.2.6 Compromis entre les différents points clés.....	156
1.3 Dimensionnement d'architectures de BT capteurs sol-gel	158
1.3.1 Compatibilité des activateurs Ln^{3+}	158
1.3.2 Agencement des couches dopées	160
1.3.3 Épaisseur des couches fonctionnalisées.....	165
1.3.4 Propositions de structures de BT capteurs.....	165
2. Étude de prototypes de BT multicouches fonctionnalisées déposées par voie sol-gel.....	167
2.1 Objectifs de l'étude.....	167
2.2 Faisabilité de la fabrication d'un prototype de BT capteur multi-longueurs d'onde sol-gel.....	167
2.2.1 Architecture prototype de BT arc-en-ciel.....	167
2.2.2 Caractérisations morphologiques et microstructurales	168
2.2.3 Caractérisation de l'architecture multicouches	171
2.2.4 Conclusions.....	175
2.3 Validation du potentiel pour le sondage dans l'épaisseur des propriétés de fluorescence.....	176
2.3.1 Images de l'intensité de fluorescence	176
2.3.2 Spectres de fluorescence.....	177
2.3.3 Temps de vie de fluorescence.....	179
Bilan du chapitre	180

Contexte de l'étude

Le concept de BT « arc-en-ciel » capteur présenté au Chapitre 1 repose sur l'intégration dans l'épaisseur du revêtement de couches minces de zircone fonctionnalisées avec des ions lanthanides trivalents. Sa mise en pratique nécessite le dimensionnement de structures multicouches devant concilier différents aspects liés à la fonction du capteur souhaitée, aux propriétés des matériaux et aux moyens de mesure disponibles (compatibilité des différents activateurs, épaisseur et agencement des couches dopées, propriétés optiques de la zircone, sources d'excitation disponibles etc.). D'autre part, ces architectures se doivent d'être compatibles avec le procédé de dépôt retenu pour leur fabrication. Ce chapitre a pour but de décrire le dimensionnement de BT fonctionnalisées et d'étudier la faisabilité du dépôt de ce type de revêtement par la méthode de trempage-retrait à partir des poudres de zircone YSZ:Ln³⁺ étudiées au Chapitre 3 (Ln= Sm, Eu, Dy, Er et Tm). Il se divise en deux parties :

- le dimensionnement d'architectures de BT multicouches adaptées à la mesure du gradient thermique (BT arc-en-ciel) ou au contrôle non destructif précoce de l'écaillage,
- l'étude de faisabilité de la fabrication de ce type de revêtement par trempage-retrait, à travers notamment la fabrication et l'évaluation du potentiel pour le sondage optique dans toute l'épaisseur d'un prototype de BT intégrant trois couches fluorescentes de longueurs d'onde d'émission distinctes (dopées Eu³⁺, Er³⁺, Dy³⁺ respectivement).

1. Dimensionnement de systèmes de BT fonctionnalisées

1.1 Objectifs

Cette étude a pour but de dimensionner des structures de BT capteurs multicouches « optimales » adaptées aux problématiques de mesure de température dans l'épaisseur et d'évaluation non destructive des processus précurseurs de l'écaillage par fluorescence. Celles-ci requièrent en effet chacune des architectures distinctes. Dans un premier temps, les **points clés et limitants** du dimensionnement, de la fabrication et de l'utilisation de BT capteurs sont identifiés, et des **stratégies de dimensionnement** adéquates sont discutées. À noter que l'étude est focalisée sur le dimensionnement des revêtements uniquement, et non sur les éventuelles approches expérimentales pouvant également être mises en place en parallèle pour pallier aux problématiques soulevées. L'application de ces stratégies dans le cadre spécifique de la thèse est ensuite étudiée. Enfin, **deux types d'architecture de BT capteur sont proposés**: une BT multi-longueurs d'onde pour la mesure de température/gradient dans toute l'épaisseur (**BT « arc-en-ciel »**), et une BT dont la fonc-

tionnalisation est limitée à l'interface céramique/métal pour la détection de défauts tels que ceux précédant l'étape d'écaillage (BT « **diagnostic de défauts** »)

1.2 Points clés du dimensionnement de BT capteurs

De nombreux facteurs d'ordre environnementaux ou liés aux matériaux sont à prendre en considération lors de la mise en pratique du concept de BT capteur. La plupart des problématiques associées sont communes aux deux types de BT capteurs, aussi bien pour la mesure de température que pour le suivi de l'endommagement, bien que certaines soient spécifiques au contexte d'utilisation (mesure dans un environnement de combustion, sur des pièces en mouvement etc.). Une prise en compte de ces problématiques lors du dimensionnement des revêtements est essentielle pour la mise en place de systèmes fiables de diagnostic par fluorescence. Dans la suite sont présentés les principaux **points clés** du dimensionnement et les **stratégies** pouvant être mis en place pour répondre aux problématiques correspondantes.

1.2.1 Compatibilité des dopants avec la matrice hôte YSZ et sa fonction primaire

Une des premières étapes du dimensionnement de BT capteurs est le **choix des activateurs photoluminescents**. En dehors de toute considération pour les propriétés de fluorescence intrinsèques des activateurs envisagés, une certaine solubilité des ions activateurs au degré d'oxydation voulu dans la zircone YSZ, et la non-altération de ses propriétés et fonctions de barrière thermique doivent faire partie des critères discriminants lors du choix. D'une part, afin de générer les propriétés de fluorescence requises, et d'autre part afin que les résultats des mesures (température et endommagement) soient représentatifs d'un système de BT plutôt que de l'introduction intrusive de la fonction de capteur. Ces deux aspects, dans le cas des activateurs Sm^{3+} , Eu^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+} et Tm^{3+} , ont fait l'objet de l'étude présentée au Chapitre 3. Celle-ci a permis de valider des compositions optimisées de zircone fluorescentes dont les propriétés microstructurales sont préservées, notamment grâce à la substitution partielle des ions Y^{3+} . Les différences entre les compositions fonctionnalisées et non fonctionnalisées sont minimales et ne devraient ainsi pas compromettre l'intégrité des revêtements.

1.2.2 Rapport signal sur bruit du signal de fluorescence

Les méthodes de diagnostic basées sur l'utilisation de BT capteurs reposent sur la collection du signal de fluorescence émis par les couches fonctionnalisées. Plusieurs facteurs, souvent combinés, sont susceptibles de limiter le rapport signal sur bruit des émissions de fluorescence, et donc de réduire la précision et la fiabilité des mesures, voire de les rendre impossibles dans certains cas.

i. Propriétés optiques de la zircone et des couches fonctionnalisées

Le **premier facteur limitant** l'extraction des informations en provenance d'une couche fonctionnalisée située dans l'épaisseur d'une BT est **l'atténuation de l'intensité du signal d'excitation et/ou d'émission transmis par le revêtement**. La zircone YSZ présente en effet l'inconvénient de voir sa transmission optique diminuer avec la longueur d'onde, et d'être opaque dans le domaine UV où se situent les pics d'excitation des activateurs lanthanides les plus efficaces (transmission $<1\%$ à 400 nm contre 14% à 550 nm pour une BT déposée par PS de $115\ \mu\text{m}$ d'épaisseur [13], Figure 4.1 (a)). Les longueurs d'onde d'excitation classiquement utilisées en fluorescence (248 nm & 355 nm) ont ainsi une profondeur de pénétration limitée dans la zircone [13,15,19]. Bien que réalisable [201], cela rend particulièrement délicate la transmission de l'énergie d'excitation et l'extraction du signal de fluorescence pour les activateurs émettant dans le bleu et/ou excitables principalement dans l'UV, comme le dysprosium Dy^{3+} et le thulium Tm^{3+} , si les couches se trouvent sous une épaisseur de matériau non dopé (Figure 4.1 (a)). En outre, les revêtements de type BT, notamment ceux déposés par projection plasma et trempage-retrait [15,27,61], présentent une importante porosité microscopique causant une **forte diffusion dans le volume du revêtement du signal reçu et émis par les couches inférieures**. Cette diffusion augmente également avec la diminution de la longueur d'onde (Figure 4.1 (b)).

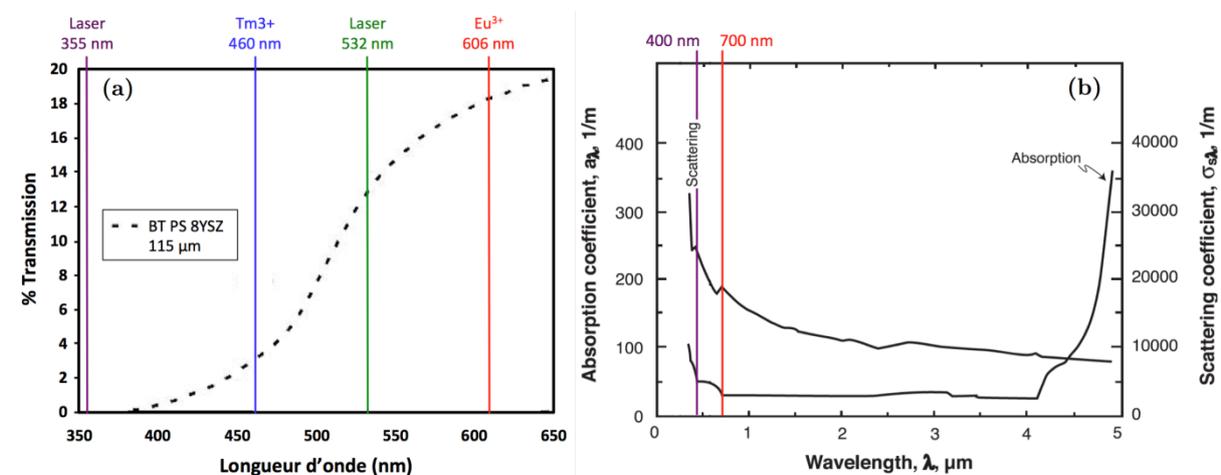


Figure 4.1: (a) Spectre de transmission dans le domaine visible d'une BT de $115\ \mu\text{m}$ d'épaisseur déposée par projection plasma [13], (b) évolution des coefficients d'absorption et de diffusion avec la longueur d'onde d'une BT déposée par projection plasma [15,202].

Il est possible d'**optimiser le rapport signal sur bruit** en adaptant **l'agencement des couches fluorescentes** dans la BT à ses propriétés optiques. Il est en effet préférable de positionner les couches excitées et émettant aux courtes longueurs d'onde (UV-bleu) à la surface ou proche de la surface de la BT, et de favoriser les activateurs présentant des pics d'excitation et d'émission dans le domaine visible pour la fonctionnalisation des couches inférieures de la BT (Figure 4.1). C'est le cas par exemple de

l'europlum Eu^{3+} (émission dans le rouge à 606 nm, Figure 4.1 (a)) pouvant être excité avec un laser émettant à 532 nm au travers d'une épaisseur de BT non dopée supérieure à 100 μm afin de réaliser des mesures de température [13,21] ou d'enregistrer des cartes d'intensité à l'interface céramique/métal [25,203]. Enfin, à longueur d'onde d'émission et d'excitation équivalentes, les activateurs présentant **l'efficacité quantique** la plus grande (émissions les plus intenses) sont à privilégier pour l'occupation des couches inférieures de la BT, telles que celles proches de l'interface céramique/métal. À noter que la sélectivité optique du matériau hôte vis-à-vis des longueurs d'onde d'excitation disponibles peut être exploitée pour le sondage sélectif dans l'épaisseur en choisissant un agencement et plusieurs sources d'excitation UV-visible appropriés.

L'optimisation de l'intensité du signal émis par chaque couche contribue également à l'amélioration du rapport signal sur bruit. Elle peut être dans un premier temps réalisée par l'optimisation des compositions. Il a été vu par exemple au Chapitre 3 qu'il existe pour les activateurs Sm^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+} et Tm^{3+} une **concentration optimale** dans la zircone (1-1.5 mol%) qui maximise l'intensité de fluorescence émise [195]. Pour l'activateur Eu^{3+} , non concerné par le phénomène d'auto-inhibition (*concentration quenching*), l'augmentation significative de la concentration entre 2 mol% et 10 mol% permet un accroissement important de l'intensité des émissions de fluorescence [189,195]. Ceci offre la possibilité d'adapter le niveau d'émission au besoin, différent dans le cas d'une couche dopée Eu^{3+} en surface ou à l'interface céramique/métal. L'optimisation des compositions passe aussi par la **réduction de la quantité d'impuretés inhibitrices de la fluorescence**, en utilisant par exemple des procédés de synthèse et de dépôt limitant les contaminations, tels que les procédés par voie sol-gel. Par ailleurs, la **substitution d'une partie des ions Y^{3+}** , agissant comme des inhibiteurs de la fluorescence, par les ions activateurs permet des gains conséquents d'intensité de fluorescence par rapport aux compositions non substituées [195], pouvant aller jusqu'à plus de 50 % dans le cas de l'activateur Eu^{3+} (cf. Chapitre 3 section 3.3).

L'autre alternative consiste à accroître l'épaisseur des couches fonctionnalisées de manière à augmenter le nombre d'ions activateurs sollicités à chaque mesure. Il existe cependant, en fonction de la profondeur à laquelle est située la couche et des longueurs d'onde concernées (notamment dans le domaine UV), une épaisseur limite au-delà de laquelle toute augmentation supplémentaire ne contribue plus à l'augmentation du signal collecté [4]. Par ailleurs, si elle peut être pertinente pour certaines méthodes de visualisation, cette stratégie peut également s'avérer incompatible avec l'objectif visé par la fonctionnalisation. Cela est par exemple le cas pour la mesure précise de la température dans un revêtement soumis à d'importants gradients thermiques (cf. paragraphe 1.2.4 plus loin).

ii. Gamme de température

Le deuxième facteur limitant le rapport signal sur bruit est **la gamme de température de mesure**. Les mesures réalisées dans des environnements à haute température sont en effet sujettes à d'avantage de réductions du rapport signal sur bruit. Celles-ci sont

en premier lieu le résultat de la baisse du signal émis avec la température causée par le phénomène d'**extinction thermo-activée de la fluorescence** ou *thermal quenching* (cf. Chapitre 1 section 2.1.3), dont l'effet principal est la limitation de la température maximale pouvant être mesurée. Tous les activateurs utilisés en thermométrie par fluorescence sont affectés de manière plus ou moins importante selon leur sensibilité à la température. La meilleure stratégie pour un activateur donné consiste à optimiser l'intensité initiale (i.e. à température ambiante) de la couche considérée suivant les principes énoncés au paragraphe (i) précédent.

La baisse du rapport signal sur bruit à haute température est également causée par des **interférences avec les émissions thermiques dites du corps noir** dans le visible issues de l'échantillon lui-même et des objets environnants. La part visible du spectre des émissions thermiques constituent en effet un problème majeur lors des mesures **au-delà de 1000°C**, qui impacte particulièrement les luminophores émettant aux grandes longueurs d'onde (> 600 nm) [12,75,105]. La Figure 4.2 illustre la luminance spectrale du corps noir prédit par la loi de Planck à différentes températures entre 600°C et 1200°C, dans la plage d'émission des activateurs Sm^{3+} , Eu^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+} et Tm^{3+} . L'utilisation d'activateurs émettant dans le domaine du bleu (< 500 nm) comme le thulium Tm^{3+} (453 nm et 460 nm) et le dysprosium Dy^{3+} (484 nm et 498 nm) permet de réduire la part des émissions thermiques dans le signal collecté. À 1200°C, celles-ci sont 45 fois moins importantes dans le domaine d'émission du thulium (env. 460 nm) que dans celui du pic de l'euporium à 610 nm (Figure 4.2). Les activateurs dont les **longueurs d'onde d'émission sont inférieures à 500 nm** sont donc à privilégier dans les environnements où les interférences avec les émissions du corps noir sont très significatives [204].

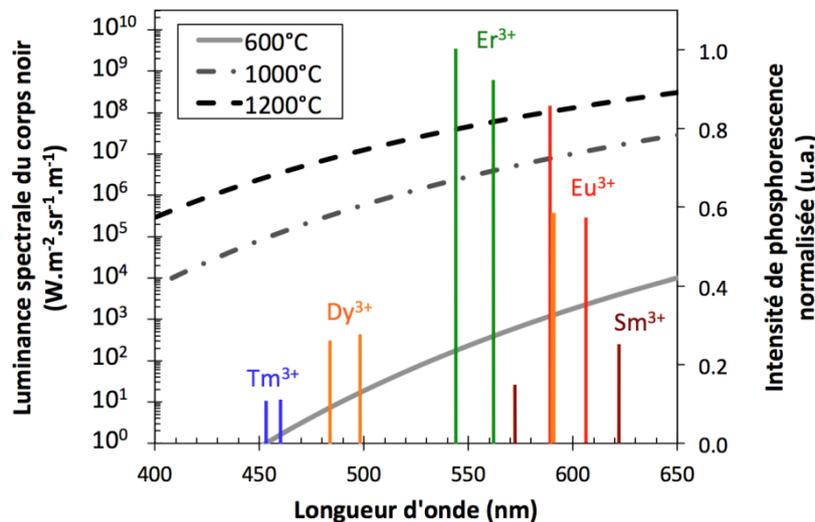


Figure 4.2: Luminance spectrale théorique du corps noir calculée à différentes températures, et intensités relatives maximales des principaux pics de fluorescence de compositions optimisées de zircone YSZ:Ln^{3+} ($\text{Ln}=\text{Sm}, \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Tm}$) (cf. Chapitre 3 section 3.4).

Cependant, l'intensité des émissions thermiques du corps noir à la longueur d'onde d'émission de fluorescence ne saurait être le seul paramètre à prendre en considération lors du choix d'un activateur. Il est en effet également nécessaire de tenir compte de **l'efficacité quantique** du luminophore [205] et du **contexte de la mesure** (mesure en surface ou dans l'épaisseur de la BT). Ainsi, dans le cadre de la mesure de la température à l'interface céramique/métal, la plus grande efficacité quantique des luminophores YSZ:Eu³⁺ et YSZ:Er³⁺ (illustrée sur la Figure 4.2 par leurs intensités maximales relatives plus élevées) ainsi que leurs longueurs d'onde d'émission et d'excitation dans la plage visible de semi-transparence de la zircone (cf. Figure 4.1 (a)) priment par rapport à la réduction de l'impact des émissions du corps noir obtenue avec les luminophores YSZ:Tm³⁺ et YSZ:Dy³⁺, qui sont eux plus adaptés aux mesures en surface de la BT.

Enfin, des interférences avec les **émissions de chimiluminescence des flammes** peuvent également avoir lieu dans les environnements de combustion. Il est dans ce cas nécessaire de sélectionner des luminophores dont les longueurs d'onde d'émission sont distinctes de celles des pics de chimiluminescence des espèces les plus courantes tels que CH (390 et 431 nm) et C₂ (473 nm et 517 nm) [204,206,207], ce qui est valable pour la plupart des pics d'émission des activateurs ions lanthanides trivalents.

1.2.3 BT arc-en-ciel ou multi-longueurs d'ondes

Le concept de BT arc-en-ciel repose sur la possibilité de discriminer les signaux de fluorescence en provenance de différentes couches du revêtement. L'absence de recouvrement des pics d'émission des différents activateurs utilisés est ainsi nécessaire. À ce titre, la famille des ions lanthanides trivalents offre une grande variété de longueurs d'onde d'émission distinctes réparties dans le domaine visible, à l'exemple des activateurs Sm³⁺, Eu³⁺, Dy³⁺, Er³⁺ et Tm³⁺ sélectionnés dans ces travaux de thèse (Figure 4.2). Le diagramme de Dieke (cf. Figure 15 p. 41 au Chapitre 1) permet également de déterminer les dopants lanthanides compatibles à partir de la distribution de leurs niveaux d'énergie.

1.2.4 Performances de la mesure de la température

i. Sensibilité de l'activateur à la température

La sensibilité à la température d'une couche fonctionnalisée dépend de l'activateur, qui doit être choisi en fonction de la plage de mesure visée, généralement 800-1200°C pour les composants des zones chaudes des turbines. Cependant, les variations de température entre la surface et l'interface céramique/métal peuvent être importantes (>100°C [4,16]). Il peut être dans ce cas intéressant d'**adapter la position dans l'épaisseur** d'une couche fonctionnalisée particulière à la plage de sensibilité de l'activateur qu'elle contient (ex : activateur « haute température » comme le thulium Tm³⁺ en surface où la température est la plus élevée). Dans certains cas, **la concentration en activateurs** peut avoir une in-

fluence sur la sensibilité à la température du fait de son influence sur les probabilités de transition non radiative, de même que la taille des particules peut affecter à la fois le temps de vie et les propriétés spectrales [12,208]. Cependant, hormis des variations de la température de *thermal quenching*, Nicholls *et al.* [96] et Clarke *et al.* [19] n'ont pas noté dans la zircone YSZ de différences significatives de la sensibilité à la température du temps de vie de fluorescence avec l'augmentation de la concentration en dysprosium (0.3-2 mol%) et en europium (0.5-5mol%) respectivement.

ii. Morphologie des couches fonctionnalisées

L'épaisseur, l'homogénéité spatiale et l'homogénéité de composition des couches fonctionnalisées font partie des facteurs impactant le degré de précision avec lequel la température peut être déterminée dans une BT capteur. Les **gradients thermiques au sein d'une BT standard sont de l'ordre de 0.5-1°C/μm** [4,16], aussi la température déterminée à l'aide d'une couche fonctionnalisée correspond en réalité à la température moyenne dans l'épaisseur de la couche. Cette dernière doit ainsi être suffisamment faible et homogène afin de limiter l'erreur sur les mesures : à une épaisseur de 20 μm correspondrait en effet une différence maximale de 10°C entre la limite inférieure et supérieure de la couche si le gradient thermique est de 0.5 °C/μm. Cette stratégie est cependant limitée par l'intensité minimale du signal pouvant être collectée par le système de mesure, ainsi que par les capacités du procédé de dépôt utilisé. Bien que les méthodes de thermométrie par fluorescence aient été validées sur des épaisseurs d'environ 2 μm [4], il est considéré dans la pratique que l'épaisseur acceptable d'une couche dopée dans une BT est de l'ordre de la **dizaine de micromètres** [15,19]. Ceci correspond en effet au compromis entre l'erreur commise sur la température, l'intensité du signal émis et les capacités de dépôt d'épaisseurs contrôlées des méthodes standards (EB-PVD, projection plasma et trempage-retrait) [3,8,21,23,30].

iii. Stabilité des couches fonctionnalisées sur le long terme

Dans le cas de BT utilisées dans le cadre de **campagnes d'essais de longue durée à haute température, la stabilité sur le long terme des couches fonctionnalisées est un facteur important**. Les phénomènes de dérive dans le temps des propriétés de fluorescences (temps de vie, intensité) affectant la sensibilité à la température doivent être limités ou connus, de même que les variations spatiales et de composition des couches dopées, provoquées par exemple par la diffusion des activateurs. Ces problématiques sont spécifiques à la nature des activateurs et de la matrice, néanmoins le choix d'activateurs lanthanides trivalents permet de limiter ces effets dans la zircone. En général, la diffusion des cations lanthanides, comme celle des ions Y^{3+} [209], est très limitée dans la zircone yttrée même pour des température supérieures à 1000°C (de l'ordre de 10^{-16} - 10^{-18} cm².s⁻¹ pour l'euporium à 950°C [210] et le cérium et le gadolinium à 1200 °C [211,212], soit des vitesses de diffusion équivalentes à celle des ions Zr^{4+} en autodiffusion). Il n'est ainsi attendu au-

cune variation significative de l'épaisseur d'une couche dopée de 10 μm par diffusion même après 1 000h à 1200°C [16]. Certaines études ont également montré l'absence de variations significatives de la sensibilité du temps de vie à la température des luminophores YSZ:Dy³⁺ après 300h à 1400°C [22] et YSZ:Eu³⁺ après 200 cycles d'une heure à 1150°C [19], y compris, dans le cas de ce dernier, après la transformation de 50 % de la phase quadratique en phase monoclinique suite à un vieillissement à 1425°C [70].

1.2.5 Plage de variation du temps de vie pour les phénomènes transitoires rapides et les pièces en mouvement

Dans le cas de mesures par analyse des temps de vie à réaliser sur des pièces en mouvement (ex. aubes de turbine dans un moteur en fonctionnement) ou soumises à des variations rapides de température, la **plage de variation du temps de vie** est un paramètre important dans le choix de l'activateur fluorescent. Le temps de vie doit en effet rester dans l'idéal au moins un ordre de grandeur inférieur au temps caractéristique des événements concernés, comme le passage de l'échantillon dans le champ de vue du système de détection ou les fluctuations minimales de température que l'on souhaite pouvoir mesurer [23,120].

1.2.6 Compromis entre les différents points clés

Les points clés à prendre en considération lors de l'application des systèmes de BT capteurs sont nombreux et dépendent fortement de l'application visée et du contexte d'utilisation. Les différentes approches dans le dimensionnement de ce type de structures permettant de répondre aux problématiques rencontrées ne sont ainsi pas toujours compatibles. **Le dimensionnement d'une BT capteur particulière** (compositions, épaisseur et agencement des couches) **repose donc sur un compromis** permettant de répondre au mieux aux problématiques du contexte et du type d'application concernée (mesure de température, imagerie à température ambiante etc.). Le Tableau 4.1 ci-dessous résume les principales propositions concernant le dimensionnement de BT capteurs en fonction du contexte et des différentes problématiques associées évoquées dans les paragraphes précédents.

Contexte	Points clés	Solutions proposées
Fonctionnalisation de la zircone YSZ	Émissions de fluorescence dans le visible Non altération des propriétés de la matrice	Activateurs ions lanthanides Ln^{3+} Substitution partielle des ions Y^{3+}
Collection du signal	Optimisation du rapport signal sur bruit pour un activateur donné Absorption/diffusion du signal d'excitation/émission par la matrice YSZ aux courtes longueurs d'ondes	Optimisation des concentrations en activateur Limiter la présence d'impuretés inhibitrices Substitution partielle des ions Y^{3+} Augmentation de l'épaisseur des couches fonctionnalisées Adapter l'agencement des couches à leurs longueurs d'onde d'excitation/émission (ex. bleu-UV en surface, vert-rouge à l'interface céramique métal)
BT multi-longueurs d'onde	Discrimination du signal en provenance des différentes couches	Activateurs de longueurs d'onde d'émission distinctes
Gamme de température	Baisse de l'intensité émise à haute température (<i>thermal quenching</i>) Interférences avec les émissions thermiques visibles du corps noir à haute température Interférences avec les émissions de chimiluminescence des flammes dans les environnements de combustion	Optimisation de l'intensité émise par les couches fonctionnalisées (cf. Collection du signal) Privilégier les activateurs émettant dans le bleu (Tm^{3+}) ou à grande efficacité quantique (Eu^{3+}) Activateur dont les émissions sont distinctes des émissions de chimiluminescence de flammes courantes (ex. 431, 473, 517 nm)
Mesure performante de la température	Sensibilité à la température dans la gamme désirée Épaisseur et homogénéité des couches fonctionnalisées (précision des mesures) Stabilité à haute température (diffusion des activateurs, variation de sensibilité)	Choix de l'activateur Position des couches dans l'épaisseur adaptée à la plage de sensibilité des activateurs Épaisseur faible (env. 10-15 μm) Procédé de dépôt standard (PS, EB-PVD etc.) Activateur ion lanthanide Ln^{3+}
Mesure de temps de vie	Temps caractéristiques des systèmes courts (ex. pièces en mouvement, variations de température)	Temps de vie de fluorescence un ordre de grandeur inférieur au temps caractéristique minimal du système

Tableau 4.1: Résumé des principales problématiques rencontrées lors de la fabrication de BT capteurs en fonction du contexte, et propositions de solutions et de stratégies en termes de dimensionnement du capteur.

1.3 Dimensionnement d'architectures de BT capteurs sol-gel

L'étude menée au Chapitre 3 a permis la fabrication de poudres de zircono YSZ:Ln³⁺ dont les compositions ont été optimisées dans le but de maximiser l'intensité du signal de fluorescence et de limiter l'impact de la fonctionnalisation sur la structure du matériau hôte. L'étape suivante est le dimensionnement de deux structures de BT capteurs pouvant être déposées à partir de ces poudres par le procédé de trempage-retrait :

- une structure de **BT capteur « arc-en-ciel »** contenant plus de deux activateurs fluorescents dans différentes couches fonctionnalisées distribuées dans l'épaisseur. Celles-ci doivent permettre le sondage optique depuis la surface jusqu'à l'interface céramique/métal pour la mesure du gradient thermique,
- une structure de **BT capteur de diagnostic des défauts** contenant une couche fonctionnalisée à l'interface céramique/métal permettant le suivi des délaminations locales précédant l'écaillage de la couche supérieure.

Le dimensionnement de ces deux structures (choix des activateurs, agencement et épaisseur des couches) est réalisé conformément aux solutions proposées dans le paragraphe 1.2 précédent, à partir des spécificités des matériaux étudiés, du procédé de trempage-retrait et du banc de mesure présenté au Chapitre 2.

1.3.1 Compatibilité des activateurs Ln³⁺

La Figure 4.3 ci-dessous présente les spectres de fluorescence des poudres d'aérogel disponibles pour la fabrication de BT capteurs, et dont les compositions ont été optimisées pour maximiser le signal de fluorescence (à l'exception de l'activateur Eu³⁺, limité à une teneur de 2 mol%). Les différents activateurs présentent de nombreux pics d'émission répartis dans les domaines spectraux 450-500 nm (Tm³⁺ et Dy³⁺), 500-550 nm (Er³⁺), 550-600 nm (Sm³⁺, Eu³⁺, Dy³⁺ et Er³⁺), et 600-650 nm (Sm³⁺ et Eu³⁺).

Plusieurs **doublets et triplets d'activateurs compatibles (longueurs d'onde d'émission distinctes)** tels que **Tm-Er-Eu** ou **Dy-Er-Eu** sont ainsi identifiés sur la Figure 4.3 comme des **candidats potentiels pour la fabrication de BT capteurs multi-longueurs d'onde** pour la mesure du gradient thermique dans l'épaisseur (Tableau 4.2). La position spectrale intermédiaire des pics d'émission des ions Er³⁺ dans la plage 500-560 nm en fait ici un activateur incontournable pour la fabrication de BT contenant plus de deux activateurs. Ceci malgré le fait que la sensibilité de cet activateur soit inférieure à celle des autres sur la plage 500-1200°C [94] (cf. Chapitre 1, Figure 1.26 (a) p. 60).

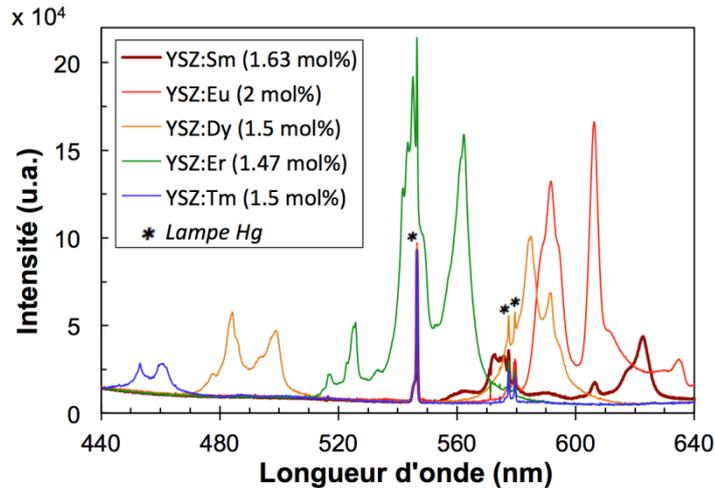


Figure 4.3 : Comparaison des spectres de fluorescence sous excitation UV (lampe à vapeur de mercure) des poudres d'aérogel optimisées YSZ: Ln^{3+} ($Ln=Sm, Eu, Dy, Er, Tm$) utilisées pour le dépôt de BT par trempage-retrait (cf. Chapitre 3 section 3.4).

Bien que les ions Dy^{3+} et Tm^{3+} semblent avoir des pics d'émission distincts dans la plage 450-500 nm, le phénomène de thermalisation entre les niveaux $^4F_{9/2}$ et $^4I_{15/2}$ des ions Dy^{3+} génère dès 200°C l'apparition d'un pic de fluorescence à 458 nm [17,101,213] pouvant interférer avec les émissions des ions Tm^{3+} à 453 et 460 nm. **Cela limite donc à trois le nombre d'activateurs** (parmi ceux étudiés) **pouvant être utilisés en combinaison dans une BT capteur de la température**. En revanche, les quadruplets Tm-Dy-Er-X (X=Sm ou Eu) peuvent éventuellement être utilisés pour des applications à basse température, telle que par exemple le contrôle non destructif de l'érosion par la méthode basée sur le suivi de l'extinction des pics d'émission définie par Gentleman *et al.* [15] (cf. Chapitre 1 section 3.1.2 p. 57).

La problématique du léger recouvrement de la queue du pic à 585 nm du Dy^{3+} et du pic à 606 nm du Eu^{3+} observé sur la Figure 4.3 peut être contournée si d'une part ce dernier est excité avec une longueur d'onde visible n'excitant pas le dysprosium (ex. 532 nm), et d'autre part si la couche dopée Eu^{3+} se trouve à une profondeur suffisante sous la couche dopée Dy^{3+} pour que le signal UV utilisé pour exciter les ions Dy^{3+} , fortement absorbé par la matrice, n'y génère pas de fluorescence significative. À noter que la même stratégie peut être utilisée concernant les pics à 562 nm du Er^{3+} et à 585 nm du Dy^{3+} (Figure 4.3).

Triplets d'activateurs Ln ³⁺ compatibles		
Dy(458, 484 & 498nm)-Er(544nm)-Eu(606nm)	Dy(458, 484 & 498nm)-Er(544 & 562nm)-Sm(622nm)	
Tm(453 & 461nm)-Er(544 & 562nm) Eu(606 & 589nm)	Tm(453 & 461nm)-Er(544 & 562nm) Sm(622 & 572nm)	
Doublets d'activateurs Ln ³⁺ compatibles		
Tm(453 & 461nm)-Eu(606 & 589nm)	Dy(458, 484 & 498nm)-Eu(606nm)	Er(544nm)-Eu(606 & 589nm)
Tm(453 & 461nm)-Sm(572 & 622nm)	Dy(458, 484 & 498nm)-Sm(622nm)	Er(544nm)-Sm(622nm)
Tm(453 & 461nm)-Er(544 & 562nm)	Dy(458, 484 & 498nm)-Er(544 nm)	

Tableau 4.2 : Triplets et doublets d'activateurs Ln³⁺ compatibles pour la fabrication de BT capteurs multi-longueurs d'onde (Ln=Sm, Eu, Dy, Er, Tm). Les longueurs d'onde indiquées entre parenthèses correspondent aux pics d'émission compatibles des activateurs de la combinaison concernée.

Des quatre triplets possibles, les combinaisons **Dy-Er-Eu** et **Tm-Er-Eu** constituent les candidates les plus intéressantes pour la fabrication d'un prototype de BT capteur arc-en-ciel pour une application de mesure de gradient thermique. Les combinaisons avec le samarium sont en effet moins intéressantes en raison de son efficacité quantique moindre et de sa plage de sensibilité à la température plus limitée (1000°C maximum [19,30,128]). Les poudres dopées **Eu³⁺**, **Er³⁺** et **Dy³⁺** présentent une efficacité quantique dans la zircone YSZ significativement plus importante que celles dopées Tm³⁺ et Sm³⁺ pour la source d'excitation utilisée (Figure 4.3). Par ailleurs, le dysprosium et l'euporium sont à l'heure actuelle les deux activateurs appliqués en pratique dans des systèmes de BT capteur [21–23], et dont la sensibilité est plus importante dans la plage de température 500-950/1150°C. Enfin, le dysprosium offre la possibilité d'utiliser la méthode des ratios d'intensité pour mesurer des cartes de température [17,101,213]. Le triplet **Tm-Er-Eu** possède quant à lui l'avantage de présenter plus de pics mieux distincts dans les régions du vert et du rouge du spectre visible (Figure 4.3). De plus, même si la sensibilité à la température des ions Tm³⁺ dans la zircone reste pour le moment inconnue, les données disponibles concernant d'autres matrices laissent espérer qu'il puisse permettre la mesure de température dans la plage 1000-1200°C [22,123].

1.3.2 Agencement des couches dopées

L'approche la plus simple pour la conception d'une **BT capteur arc-en-ciel** contenant l'un des triplets d'activateurs X-Er-Y décrit au paragraphe précédent (X= Tm, Dy, Y= Eu, Sm) consiste à répartir les couches fonctionnalisées à la **surface (couche supérieure)**, à **mi-épaisseur (couche intermédiaire)**, et au contact de **l'interface céramique/métal (couche inférieure)**. L'agencement des activateurs dans ce type de struc-

ture peut être optimisé en fonction des propriétés optiques des matériaux et des sources d'excitation disponibles, dans le cas présent une lampe UV à vapeur de mercure et un laser Nd:YAG doublé en fréquence (532 nm, cf. Chapitre 2).

i. Transmission des BT sol-gel dans le domaine UV-visible

La Figure 4.4 (a) ci-dessous présente les spectres de transmission mesurés sur des écailles de BT sol-gel et EB-PVD dans le domaine visible 400-650 nm. Tout comme les BT standards (cf. Figure 4.1 p. 151), les BT sol-gel transmettent peu aux courtes longueurs d'ondes (transmission <10% en dessous de 460 nm, et <1% à 400 nm), tandis que la transmission dans le domaine 500-650 nm est largement supérieure à 20 %, avec un maximum à environ 70% à 610 nm. Malgré son épaisseur plus importante (200 μm contre 150 μm), la transmission de la BT EB-PVD est plus élevée dans le domaine visible (jusqu'à + 14 % à 600 nm) du fait des différences de microstructure entre les deux systèmes. En effet, les BT sol-gel présentent une porosité équiaxe très importante [195] diffusant davantage les photons que la structure colonnaire des BT EB-PVD.

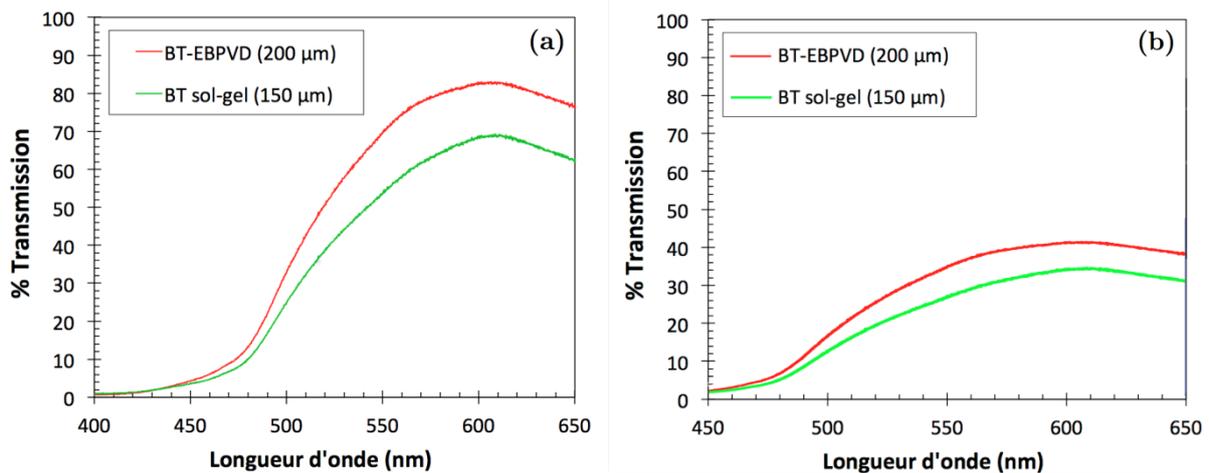


Figure 4.4: Spectres de transmission mesurés sur des écailles de BT EB-PVD et sol-gel pour une distance lentille de collection/échantillon (a) minimale (au contact), (b) d'environ 5 mm.

La diffusion des photons par la microstructure des deux types de revêtement rend également les résultats des mesures de transmission très dépendants des conditions expérimentales, i.e. de la distance entre la lentille de collection du détecteur et l'échantillon. Ceci est illustré sur la Figure 4.4 (b) où l'on constate qu'un éloignement supplémentaire d'environ 5 mm de la tête de collection a pour effet de diviser par deux la valeur de la transmission dans le domaine 500-650 nm. Ces spectres renseignent néanmoins qualitativement sur les domaines spectraux favorisant la transmission d'un signal d'excitation ou d'émission de fluorescence. Ainsi, **la transmission au travers d'une épaisseur de zircone YSZ du signal émis par la source laser à 532 nm et des émissions de fluorescence dans la plage 540-620 nm des activateurs Er^{3+} , Eu^{3+} , Sm^{3+} et Dy^{3+} est**

bien favorisée par rapport aux émissions de la lampe UV (350-405 nm) et des activateurs Tm^{3+} et Dy^{3+} (440-500 nm).

ii. Spectres d'excitation des luminophores YSZ:Ln^{3+}

La Figure 4.5 montre les **spectres d'excitation** correspondant aux pics d'émissions principaux des activateurs mesurés sur des pastilles de poudre d'aérogel frittée. Chaque spectre présente un pic d'excitation large entre 200 et 250 nm ainsi qu'une série de pics étroits dans les domaines UVA-visible. Le premier correspond à l'énergie nécessaire au transfert d'un électron du ligand oxygène vers l'ion lanthanide (transfert de charge $\text{Ln}^{3+}-\text{O}^2$, *charge transfer state* ou CTS). Les autres pics correspondent aux transferts d'électrons des orbitales $4f$ vers certains états excités de la structure électronique de l'ion activateur concerné (transitions $4f^n - 4f^m$). La connaissance de ces derniers est utilisée en particulier pour la sélection de sources d'excitation spécifiquement adaptées à chaque activateur (laser ou LED par exemple).

Tous les activateurs étudiés présentent des pics d'excitation dans le domaine 350-405 nm couvert par les émissions de la lampe UV à vapeur de mercure, dont la profondeur de pénétration dans la zircone est néanmoins limitée ($\%T < 1\%$, cf. Figure 4.3). Il s'agit cependant de l'unique plage d'excitation (en dehors de celle correspondant au CTS) des émissions de fluorescence dans le domaine 450-500 nm des activateurs Tm^{3+} (453 et 461 nm) et Dy^{3+} (458, 484 et 498 nm). Cet état de fait limite l'utilisation de ces deux activateurs à la **fonctionnalisation de la couche supérieure de la BT** afin de garantir une excitation suffisante avec le dispositif expérimental disponible.

Les activateurs Er^{3+} et Eu^{3+} (Figure 4.5 (c) et (e)) possèdent tous deux un pic d'excitation relativement large à 524 et 535 nm respectivement, pour lesquels la longueur d'onde du laser Nd:YAG doublée en fréquence (532 nm), relativement bien transmise par la matrice YSZ (cf. Figure 4.4), est particulièrement bien adaptée. **L'euporium et l'erbium** sont donc **mieux adaptés à la fonctionnalisation de la couche intermédiaire et inférieure du revêtement**. Le samarium possède également un pic d'excitation à 535 nm (Figure 4.5 (a)). Cependant, compte tenu de sa très faible intensité et de l'efficacité quantique peu élevée du luminophore YSZ:Sm^{3+} en comparaison de YSZ:Er^{3+} et YSZ:Eu^{3+} (cf. Figure 4.3), il reste préférable de limiter son utilisation à la couche en surface de manière à pouvoir utiliser la source d'excitation UV. Enfin, il est intéressant de noter que l'emploi d'une source Nd:YAG triplée en fréquence (355 nm), classiquement utilisée en thermographie par fluorescence, se révèle assez peu adapté à l'excitation de ces trois activateurs, qui ne possèdent pas de pics d'excitation véritablement appropriés à cette longueur d'onde.

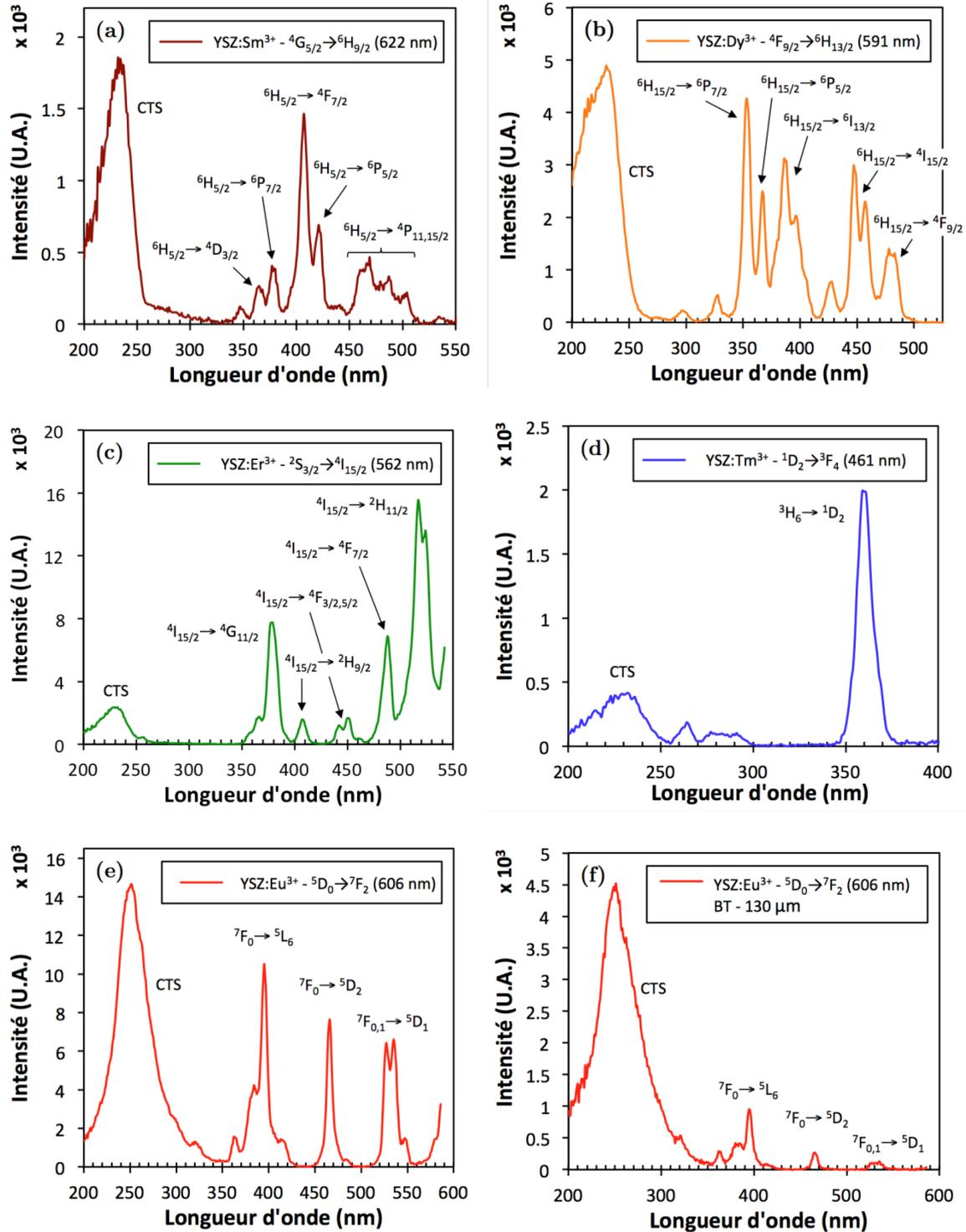


Figure 4.5 : Spectres d'excitation mesurés sur des pastilles de poudre d'aérogel frittée de (a) YSZ:Sm^{3+} (1.63 mol%), (b) YSZ:Dy^{3+} (1.5 mol%), (c) YSZ:Er^{3+} (1.47 mol%), (d) YSZ:Tm^{3+} (1.5 mol%), (e) YSZ:Eu^{3+} (2 mol%) ; et (f) sur une BT sol-gel de YSZ:Eu^{3+} (2 mol%) de 130 μm d'épaisseur.

La longueur d'onde d'émission à laquelle a été mesuré chaque spectre est indiquée dans la légende de chaque figure, et les annotations sur les spectres indiquent les transitions électroniques correspondant à chaque pic d'excitation.

Il est important de noter que les spectres des Figure 4.5 (a) à (e), mesurés sur des pastilles de 2.5 mm d'épaisseur, ne renseignent pas en revanche sur l'efficacité relative des différents pics d'excitation. En effet, le volume de matériau sondé varie avec la longueur d'onde, et est plus important au-delà 500 nm (cf. Figure 4.4). Ainsi, l'intensité relative du pic d'excitation à 535 nm de la zircone YSZ:Eu³⁺ vis à vis du pic correspondant aux transitions vers le CTS est fortement réduite lorsque la mesure est réalisée sur un revêtement de 130 µm d'épaisseur (Figure 4.5 (f)). L'efficacité moindre de ce pic d'excitation, et des pics d'excitation dans le visible en général, est néanmoins compensée, pour des couches situées sous une épaisseur de zircone, par une meilleure transmission de la longueur d'onde d'excitation [13,15,27] et le moindre coût à puissance transmise équivalente des sources visibles (lasers et LED) par rapport aux sources UV [15,27].

iii. Agencement optimal des couches fonctionnalisées

L'agencement permettant de maximiser à la fois le signal d'excitation reçu et le signal émis qu'il est possible de collecter consiste à positionner préférentiellement les couches dopées Sm³⁺, Dy³⁺ et Tm³⁺ en surface et les couches dopées Eu³⁺ et Er³⁺ dans l'épaisseur. Dans le cas d'une BT arc-en-ciel X-Er-Y (X= Tm, Dy, Y= Eu, Sm), la nécessité de positionner l'activateur émettant dans le bleu retenu (Dy³⁺ ou Tm³⁺) dans la couche supérieure en surface privilégie donc le choix des ions Eu³⁺ par rapport aux ions Sm³⁺ en tant qu'activateurs émettant dans le rouge (cf. paragraphe 1.3.2.ii précédent).

Les ions **Dy³⁺ et Tm³⁺ constituent donc les deux choix possibles à privilégier pour la fonctionnalisation de la couche supérieure.** Le dysprosium présente l'avantage d'avoir des pics d'émissions à 584 et 598 légèrement mieux transmis par la matrice et plus intenses que les pics à 453 et 461 nm du Tm³⁺ (cf. Figure 4.3 et Figure 4.4). En revanche, le thulium serait plus intéressant dans la couche supérieure si sa plage de sensibilité à la température potentielle entre 1000 et 1200°C, estimée d'après ses performances reportées dans la matrice YAG [22,123], était confirmée.

En ce qui concerne les couches plus enfouies de la BT, plusieurs éléments justifient le choix du **dopage de la couche intermédiaire par les ions Er³⁺** et de la **couche à l'interface céramique/métal par les ions Eu³⁺**, bien que les luminophores YSZ:Er³⁺ et YSZ:Eu³⁺ émettent avec une intensité équivalente (cf. Figure 4.3). La transmission de la zircone YSZ aux longueurs d'onde d'émission de l'euporium (589 et 606 nm) est plus élevée qu'à celles des émissions de l'erbium (544 et 562 nm, cf. Figure 4.4). D'autre part, la sensibilité à la température de l'euporium reportée dans la littérature est également plus élevée que celle de l'erbium sur la plage 500-1100°C [94], ce qui assurerait une plus grande précision des mesures de la température à l'interface céramique/métal, facteur clé dans les processus d'endommagement du revêtement. Enfin, il est préférable de positionner la couche dopée Er³⁺ au-dessus de la couche dopée Eu³⁺ afin d'éviter l'absorption éventuelle d'une partie du signal émis par les ions Er³⁺ en direction de la surface par les ions Eu³⁺.

L'euporium Eu^{3+} possède en effet un pic d'excitation large à 535 nm recouvrant partiellement le pic d'émission des ions Er^{3+} à 544 nm (Figure 4.5 (e)).

1.3.3 Épaisseur des couches fonctionnalisées

Comme il a été vu précédemment au paragraphe 1.2.4, l'épaisseur idéale des couches fonctionnalisées d'une BT capteur destinée à la mesure de la température est **de l'ordre d'une dizaine de micromètres** [15,19], afin de limiter les erreurs sur la détermination de la température dues au gradient thermique important dans l'épaisseur du revêtement. Contrairement à la méthode de dépôt par EB-PVD, l'augmentation de l'épaisseur au cours du dépôt par trempage-retrait est discrète, i.e. chaque trempage accroît l'épaisseur totale du dépôt d'une épaisseur donnée, relativement importante à l'échelle du revêtement (environ 10% de l'épaisseur totale en moyenne). Cette épaisseur est fixée par les conditions de dépôt (viscosité du sol chargé, déterminée par sa formulation, vitesse de retrait, température etc.), et peut donc constituer un facteur limitant en termes de flexibilité des épaisseurs de couche fonctionnalisée pouvant être déposées.

Dans les conditions standards décrites au chapitre 2, chaque trempage conduit au dépôt d'un film de 8-12 μm en moyenne [5,8,60], ce qui reste compatible avec la fabrication de BT capteurs de la température. **L'introduction d'une couche fonctionnalisée pourrait donc se réaliser en un ou deux trempages, de manière à obtenir des couches d'environ 10-20 μm d'épaisseur.** Il s'agit cependant d'une valeur moyenne empirique déterminée expérimentalement à partir de l'épaisseur finale. Il existe dans la pratique une augmentation de l'épaisseur déposée à chaque trempage durant le dépôt, dû notamment à l'évolution des propriétés de surface de l'échantillon (ex. présence d'un dépôt déjà important) et possiblement à l'augmentation de la viscosité du sol chargé au cours du temps. Les films déposés sont notamment plus minces lors des tous premiers trempages, ce qui nécessite d'adapter le nombre de dépôt en conséquence, par exemple en rajoutant un trempage supplémentaire pour le dépôt d'une couche fonctionnalisée d'épaisseur suffisante au niveau de l'interface céramique/métal. Cela peut également être davantage si il s'agit d'un revêtement destiné au suivi du processus de délamination à l'interface précédant l'écaillage, auquel cas une épaisseur importante permet d'accroître le rapport signal sur bruit des mesures, sans impact significatif sur la précision de ces dernières.

1.3.4 Propositions de structures de BT capteurs

La Figure 4.6 présente les deux architectures de BT capteur finalement retenues à partir de l'analyse réalisée aux paragraphes précédents. La première (Figure 4.6 (a)) correspond à une BT d'environ 130 μm d'épaisseur émettant à des longueurs d'onde distinctes dans le bleu, le vert et le rouge pour permettre le sondage optique dans toute l'épaisseur grâce à la présence d'un triplet d'activateurs **$\text{Tm}^{3+}/\text{Dy}^{3+}-\text{Er}^{3+}-\text{Eu}^{3+}$** dans les couches fonctionnalisées. Celles-ci sont situées respectivement en surface, à mi-épaisseur et au ni-

veau de l'interface céramique/métal, et sont séparées par des couches de zircone YSZ standard. Chacune de ces couches fonctionnalisées, de 15 à 20 μm d'épaisseur, est prévue pour être déposée selon le procédé de trempage-retrait en deux trempages, pour un total de 12 trempages afin de déposer l'épaisseur totale du revêtement.

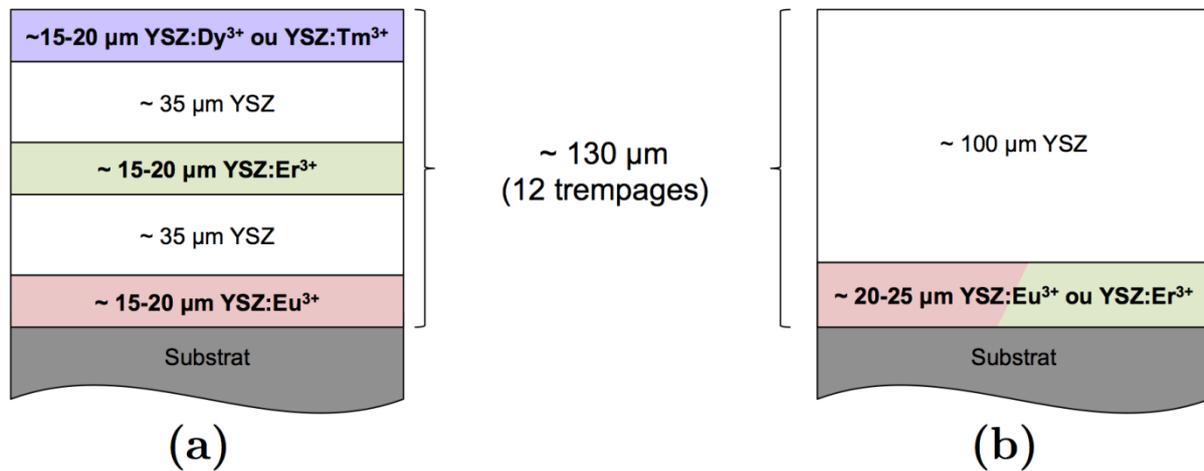


Figure 4.6: Propositions d'architectures de BT capteurs sol-gel (a) arc-en-ciel pour la mesure du gradient thermique, et (b) pour le contrôle non destructif précoce de l'écaillage.

La deuxième architecture, prévue pour suivre la progression des délaminations locales précédant l'écaillage par imagerie (cartes d'intensité de fluorescence), ne contient qu'une seule couche dopée Er³⁺ ou Eu³⁺ à l'interface céramique/métal pouvant être excitée avec le laser Nd:YAG à 532 nm. Cette application, non limitée par la présence d'un gradient thermique dans l'épaisseur, permet d'envisager une épaisseur plus importante de la couche fonctionnalisée (3 ou 4 trempages) afin d'accroître le rapport signal sur bruit et de faciliter la visualisation de défauts lors de l'enregistrement de cartes d'intensité avec une caméra.

2. Étude de prototypes de BT multicouches fonctionnalisées déposées par voie sol-gel

2.1 Objectifs de l'étude

Cette étude a pour objectif de vérifier la faisabilité de la fabrication par le procédé de trempage-retrait de **BT capteurs « arc-en-ciel »** fonctionnelles. La validation de l'étape de fabrication est réalisée par le dépôt d'un prototype d'architecture multicouches telle que dimensionnée dans la partie 2 précédente. La caractérisation de la morphologie et de la microstructure de ce prototype a notamment pour but de déterminer le degré de contrôle offert par le procédé concernant le positionnement précis dans la structure de couches fonctionnalisées d'épaisseurs déterminées. Cet aspect a en effet un impact direct sur la précision de la fonction de capteur de la température. Les propriétés de fluorescence du revêtement sont ensuite évaluées afin de valider son potentiel en tant que BT capteur permettant le sondage optique des paramètres de fluorescence depuis la surface jusqu'à l'interface céramique/métal. L'application future de ce type de revêtement pour des mesures de température dans l'épaisseur et la détermination du gradient thermique est notamment discutée.

2.2 Faisabilité de la fabrication d'un prototype de BT capteur multi-longueurs d'onde sol-gel

2.2.1 Architecture prototype de BT arc-en-ciel

La structure du prototype déposé correspond à l'architecture multi-longueurs d'onde proposée à l'issue de l'étape de dimensionnement, contenant le **triplet d'ions activateurs Eu^{3+} - Er^{3+} - Dy^{3+}** répartis dans des couches **en surface, à mi-épaisseur et au contact de l'interface céramique/métal**, et séparées par des couches de zircon **YSZ non dopées** (Figure 4.7). Cette structure est prévue pour émettre simultanément à des longueurs d'onde distinctes dans les domaines du bleu (458, 484 et 498 nm, ions Dy^{3+} de la couche supérieure), du vert (544 et 562 nm, ions Er^{3+} de la couche intermédiaire) et du rouge (606 nm, ions Eu^{3+} de la couche inférieure) sous excitation UV et visible (lampe UV à vapeur de mercure et laser Nd:YAG à 532 nm). L'activateur Dy^{3+} a été préféré au Tm^{3+} en raison de ses émissions de fluorescence plus intenses (Figure 4.3) et de la possibilité d'appliquer la méthode des ratios d'intensité.

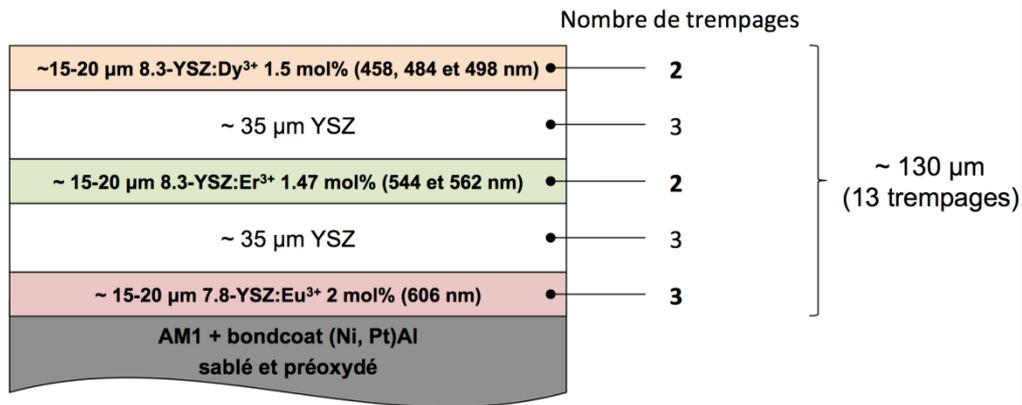


Figure 4.7: Schéma du prototype de BT arc-en-ciel déposé précisant les compositions et les longueurs d'onde d'émission de fluorescence distinctes spécifiques à chaque couche, ainsi que les épaisseurs souhaitées et le nombre de trempages-retraits réalisés pour y parvenir.

L'épaisseur des couches fonctionnalisées (15-20 μm) est telle qu'elles sont prévues pour être déposées par le procédé de trempage-retrait en deux trempages. Un trempage supplémentaire est réalisé pour la première couche, dopée Eu^{3+} , afin de compenser le déficit d'épaisseur de film obtenu en début de dépôt. L'épaisseur totale du revêtement souhaitée, incluant les couches non dopées, est d'environ 130 μm pour un nombre total de treize trempages.

Les dépôts ont été réalisés avec quatre sols chargés différents, préparés à partir des poudres d'aérogel YSZ et $\text{YSZ}:\text{Ln}^{3+}$ de compositions optimisées, sur des substrats en superralliage AM1 revêtus d'une sous-couche en $\beta\text{-(Ni,Pt)Al}$ sablée et préoxydée. La contamination liée au passage d'un sol chargé à un autre est supposée minimale après l'étape de séchage du solvant entre chaque trempage. Finalement, les revêtements ont été traités thermiquement pendant 2h à 950°C seulement, afin de limiter la fissuration intrinsèque aux BT sol-gel, susceptible de fausser les résultats des mesures visant à valider la possibilité de collecter un signal de fluorescence transmis à travers l'épaisseur du revêtement.

2.2.2 Caractérisations morphologiques et microstructurales

Les revêtements après frittage sont bien consolidés et présentent la **structure cristalline tétragonale métastable t'** attendue, avec un rapport $c/a\sqrt{2}$ valant **1.010**. Les revêtements possèdent également une **épaisseur moyenne globalement homogène et uniforme** excepté sur le bord inférieur des échantillons, où il peut subsister localement une surépaisseur causée par la formation d'une goutte dû aux forces de gravité lors des retraits (Figure 4.8 (a)). Les épaisseurs totales peuvent néanmoins varier de plus ou moins 50 μm d'un échantillon à l'autre par rapport à l'épaisseur visée de 130 μm , en fonction des très légères différences d'inclinaison par rapport à la verticale des échantillons sur le porte-échantillons, parfois difficile à contrôler avec précision.

Le réseau de microfissure typique des BT déposées par voie sol-gel n'est en général pas observé lorsque les épaisseurs sont inférieures à 150 μm et que le frittage a lieu à 950°C, comme c'est le cas pour l'échantillon présenté sur la Figure 4.8 (a). On observe cependant sur cet échantillon, comme sur de nombreux autres, la présence d'une rugosité visible à l'œil nu prenant la forme de rides globalement parallèles à la direction de trempage.

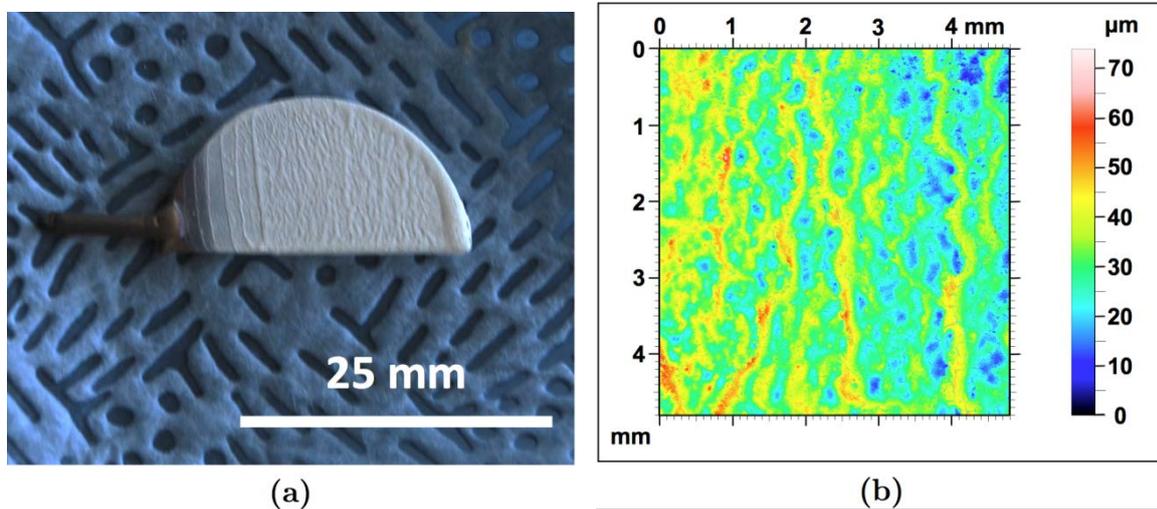


Figure 4.8 : (a) Photographie d'un échantillon revêtu de la BT arc-en-ciel prototype Dy-Er-Eu, (b) cartographie typique de la rugosité de la surface de BT sol-gel mesurée sur une BT YSZ non dopée de 50 μm d'épaisseur.

La topologie de la surface mesurée au rugosimètre laser sur un autre échantillon représentatif du phénomène (Figure 4.8 (b)) montre que ces rides, espacées en moyenne de quelques centaines de micromètres, correspondent dans l'exemple présenté ici à des variations d'épaisseur du revêtement de 20 à 30 μm par rapport à l'épaisseur totale de 50 μm . Ce phénomène est atténué lorsque l'épaisseur des revêtements augmente par un effet de lissage. Il affecte donc principalement les premières couches déposées, ce qui dans le cas d'une BT capteur correspondrait à la rupture de l'homogénéité spatiale de la couche fonctionnalisée Eu^{3+} à l'interface céramique/métal. Ce problème serait cependant le résultat de vibrations (à-coups verticaux) du bras du *dip-coater* causées par des frottements dans l'appareillage constatés lors de chaque retrait, et peut donc être corrigé.

La Figure 4.9 (a) ci-dessous montre des images MEB de la section d'un des revêtements prototypes représentatifs de 100 μm d'épaisseur. Celui-ci présente la microstructure typique des BT sol-gel, consistant en un réseau très poreux de particules d'aérogel issues de la charge initiale liées entre elles par le sol cristallisé (Figure 4.9 (b)). Aucune perte d'adhérence à l'interface céramique/métal ainsi qu'entre les différentes couches de composition différente ne sont constatées, confirmant la prévalence d'un **frittage du revêtement en une seule couche morphologiquement uniforme bien adhérente au substrat**.

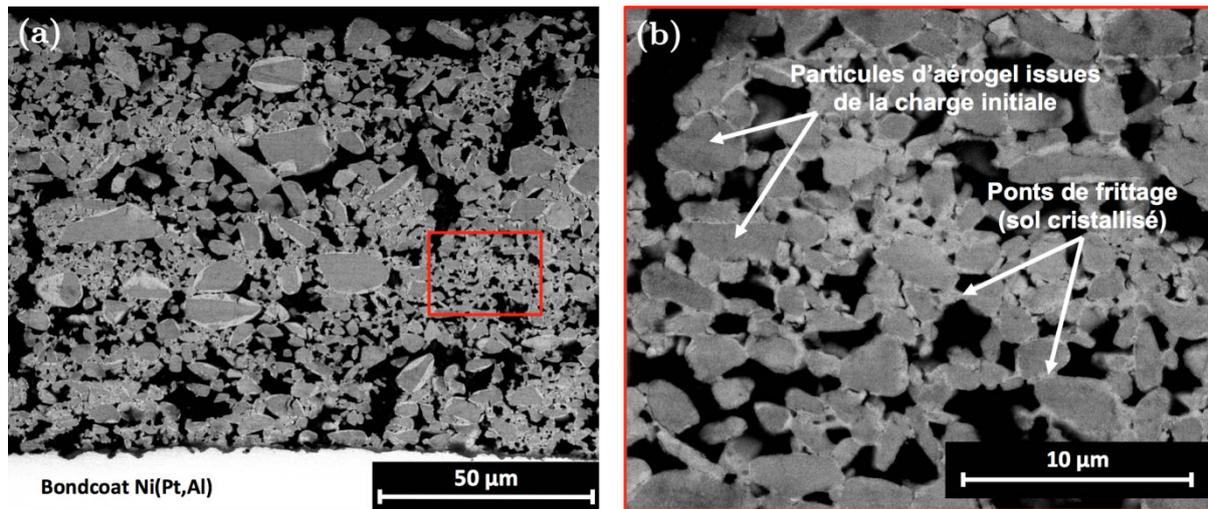


Figure 4.9 : Micrographies MEB en mode électrons rétrodiffusés (a) de la section du revêtement prototype, et (b) d'une vue détaillée de la microstructure montrant les particules d'aérogel et les ponts de frittages inter-particules.

On observe également sur les images en mode électrons rétrodiffusés un contraste d'intensité entre la surface des particules et les ponts de frittage d'une part (plus clairs), et le cœur des particules d'autre part (plus sombres), particulièrement marqué sur les larges particules d'aérogel (Figure 4.9 et Figure 4.10 (a)). Les analyses de la composition chimique et les observations réalisées en mode électrons secondaires révèlent qu'il ne s'agit pas d'un contraste chimique mais d'une différence de densification comme cela est illustré sur la Figure 4.10 (b)). La surface des particules et les ponts de frittage sont en effet plus denses que le cœur des particules d'aérogel (contenant une part plus importante de porosité submicrométrique liée au processus de synthèse par voie sol-gel), du fait de la diffusion des atomes favorisée en surface, et de la cristallisation du sol enveloppant les particules lors du processus de frittage.

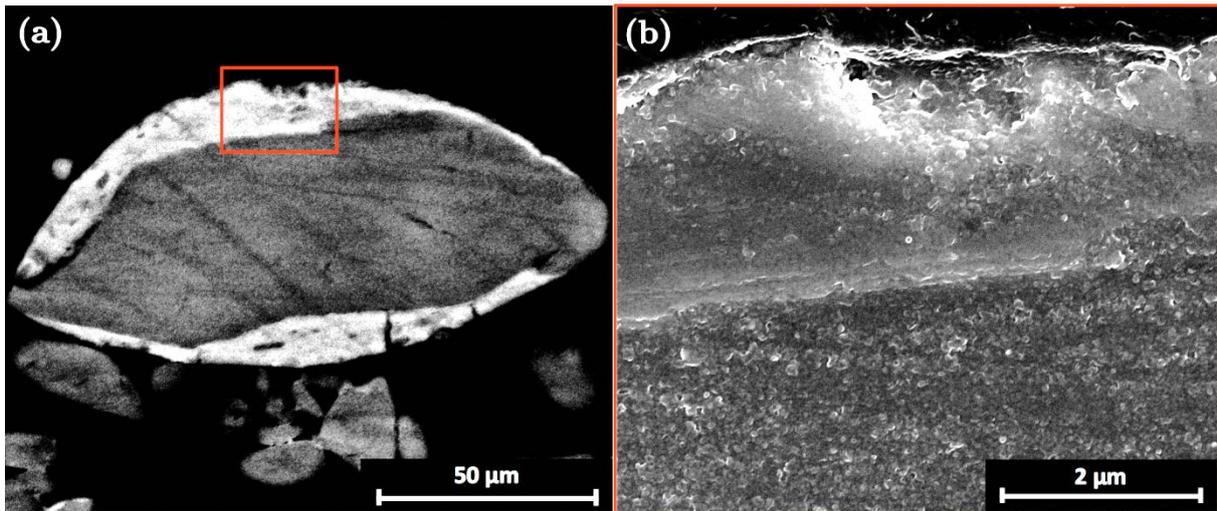


Figure 4.10: Micrographies MEB (a) en mode électrons rétrodiffusés de la section du revêtement prototype illustrant le contraste entre le cœur et la surface d'une particule d'aérogel, (b) en mode électron secondaire de la même particule à l'interface cœur/surface montrant la différence de densification entre les deux régions.

Si cette structure particulière à deux niveaux de porosité isotrope (micrométrique et submicrométrique) pourrait contribuer à accroître les capacités d'isolation thermique des revêtements sol-gel par rapport aux revêtements EB-PVD, le maintien de la porosité submicrométrique après un frittage plus classique à 1100°C et le cyclage thermique du revêtement reste à confirmer.

2.2.3 Caractérisation de l'architecture multicouches

Comme il a été indiqué précédemment, les principales problématiques vis-à-vis du dimensionnement de BT capteurs concernent les **épaisseurs** et **l'uniformité des épaisseurs des couches fonctionnalisées**, qui sont susceptibles d'être à l'origine d'erreurs lors de la détermination de la température (gradients thermiques importants dans le revêtement) [4]. Afin d'évaluer les capacités du procédé de trempage-retrait à déposer la structure dimensionnée, la position et l'épaisseur des couches fonctionnalisées du prototype ont été déterminées à l'aide de cartographies de composition chimique réalisées sur la section de l'échantillon présenté au paragraphe précédent (Figure 4.11).

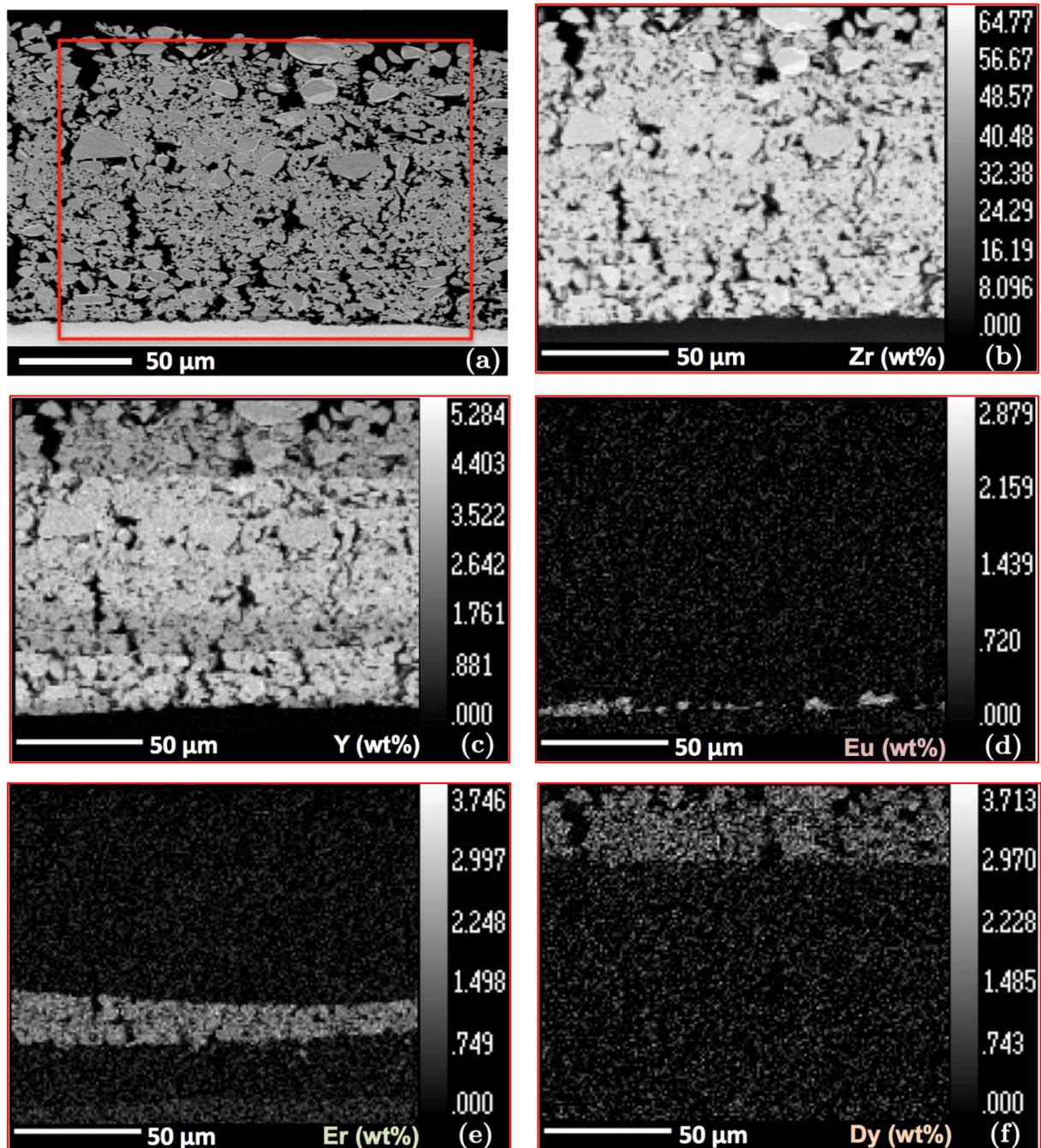


Figure 4.11: (a) Micrographie MEB en mode électrons rétrodiffusés de la section du revêtement prototype Dy-Er-Eu indiquant la zone de mesure des cartographies de composition chimique en pourcentage massique des éléments (b) Zr, (c) Y, (d) Eu, (e) Er et (f) Dy.

On constate que l'augmentation de l'épaisseur de film déposé à chaque trempage entraîne une disparité importante des épaisseurs des couches dopées Eu^{3+} (1-7 μm , Figure 4.11 (d)), Er^{3+} (12-20 μm , Figure 4.11 (e)) et Dy^{3+} (30 μm , Figure 4.11 (f)) par rapport à l'épaisseur ciblée (15-20 μm), malgré un nombre de trempages équivalent pour les trois couches. Cette caractéristique du procédé de dépôt par trempage-retrait, connue mais non quantifiée jusqu'alors, est ici particulièrement préjudiciable pour la couche dopée Eu^{3+} au niveau de l'interface céramique/métal (Figure 4.11 (d)) qui ne présente pas les caractéris-

tiques nécessaires à la fonction de capteur (épaisseur continue, uniforme et suffisante). Malgré trois trempages, l'épaisseur de cette dernière est de l'ordre de grandeur d'une partie des particules d'aérogel et des pores les plus importants, créant ainsi par endroit des discontinuités de la couche, dont la limite avec la couche adjacente est par ailleurs mal définie. Ce problème du contrôle de l'épaisseur de film déposée par trempage se retrouve également dans le positionnement incorrect de la couche intermédiaire dopée Er^{3+} dans la moitié inférieure du revêtement au lieu du centre de la BT (Figure 4.11 (e)).

Les couches intermédiaires (Er^{3+}) et supérieures (Dy^{3+}) présentent en revanche une bonne uniformité d'épaisseur, de densité et de composition, mis à part une légère variation d'épaisseur qui semble suivre la variation de l'épaisseur totale du revêtement (Figure 4.11 (a) et (e)), supposée être liée aux conditions de mise en œuvre mentionnées au paragraphe 2.2.2 précédent. Les interfaces entre ces couches sont nettes et bien délimitées malgré la diversité des populations en taille de particule d'aérogel qui laissait craindre la possibilité que la présence de très larges particules puisse perturber l'uniformité spatiale des couches. La présence de particules en dehors des limites de leur couche d'origine reste très ponctuelle (Figure 4.11 (c)) et n'est pas de nature à affecter la précision des mesures de température. Ceci confirme donc **l'absence de contamination des différents sols chargés lors des trempages** successifs dans des sols de compositions différentes. On peut noter également **l'absence de diffusion significative des ions Ln^{3+} ainsi que des ions Y^{3+} entre les différentes couches** au cours du frittage à 950°C .

Le facteur limitant du dépôt de BT capteurs arc-en-ciel est donc le contrôle des épaisseurs déposées à chaque trempage, qui varient tout au long du processus et affecte la précision sur la position et les dimensions des couches fonctionnalisées. La fabrication ce type de revêtement nécessite de pouvoir contrôler ces paramètres, i.e. de connaître cette évolution de l'épaisseur déposée à chaque trempage. L'amplitude de celle-ci a donc été caractérisée à partir de nouvelles cartographies de composition chimique réalisées sur un revêtement multicouches constitué d'une **alternance de dix couches de zircone YSZ dopée Tm^{3+} et non dopée** (5 couches de $\text{YSZ}:\text{Tm}^{3+}$ et 5 couches de YSZ, Figure 4.12).

L'échantillon présente, comme certains autres revêtements déposés par trempage-retrait, des oscillations périodiques de l'épaisseur totale qui varie entre $150\ \mu\text{m}$ et $230\ \mu\text{m}$. Les Figure 4.12 (b) et (c) correspondent aux cartographies chimiques de l'élément Tm représentatives des zones de forte et de faible épaisseur respectivement. On observe dans les deux cas une **nette augmentation de l'épaisseur de revêtement déposée à chaque trempage**, les trois derniers trempages sur les dix représentant jusqu'à plus de 50% de l'épaisseur totale. Dans certaines zones de plus faible épaisseur (Figure 4.12 (c)), il n'est parfois pas possible de distinguer les deux premières couches ($\text{YSZ}:\text{Tm}^{3+}$ et YSZ), alors que les dix sont observables dans les zones de plus forte épaisseur ((Figure 4.12 (b)). Ceci est le résultat **d'épaisseurs déposées très faibles et irrégulières lors des tous premiers trempages**, un phénomène déjà identifié sur le prototype de BT arc-en-ciel (Figure 4.11

(c)), et particulière problématique pour la fonctionnalisation de la couche au niveau de l'interface avec la couche de liaison.

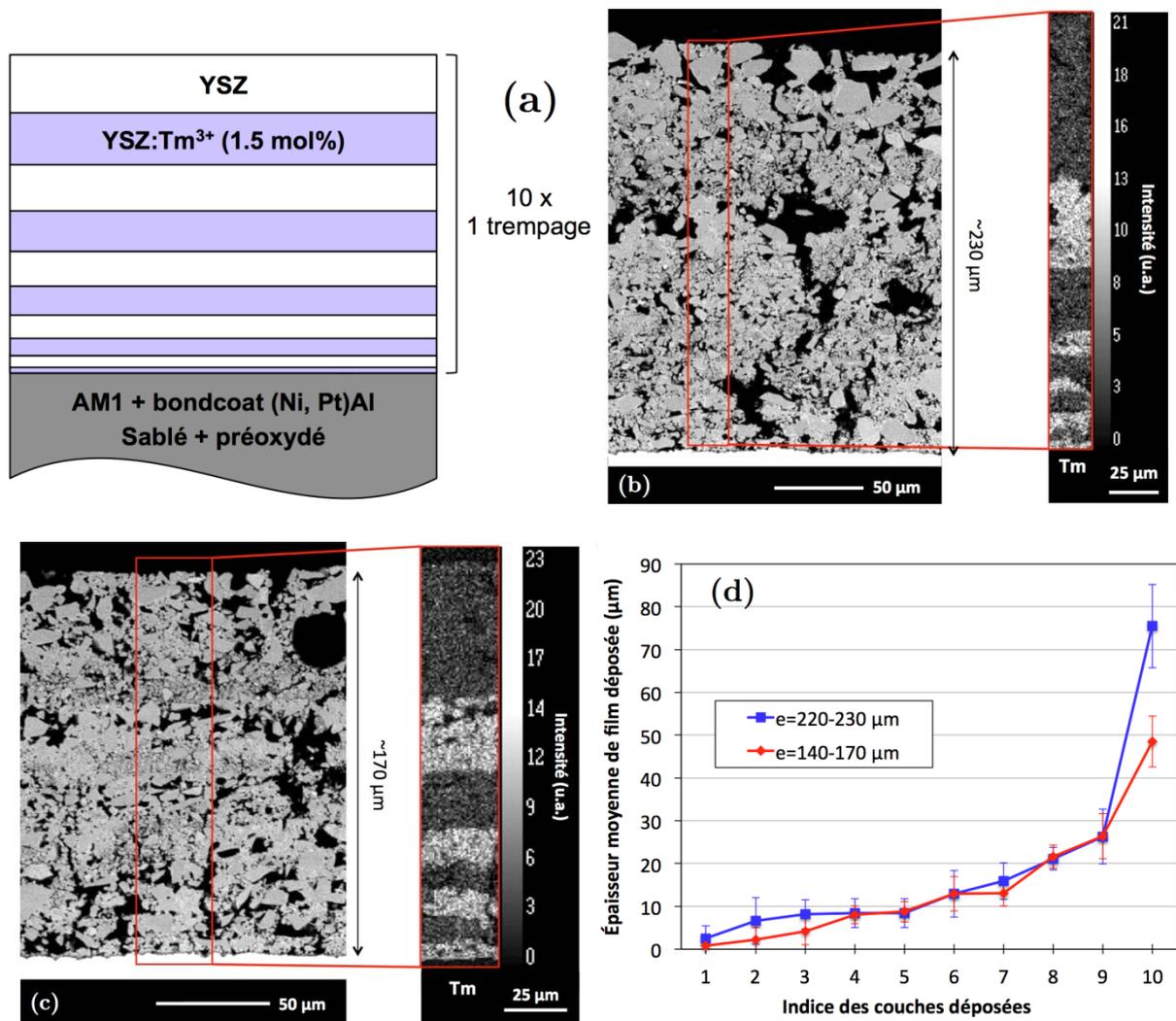


Figure 4.12: (a) Schéma de la section de la BT multicouches YSZ/YSZ:Tm³⁺ utilisée pour caractériser les épaisseurs déposées à chaque trempage durant une campagne de trempage-retrait ; micrographies MEB et cartographies de composition par microsonde de l'élément Tm issues des zones (b) de forte et (c) de faible épaisseur de cette BT ; (d) évolution de l'épaisseur moyenne de film déposée à chaque trempage dans les zones de forte et de faible épaisseur.

L'évolution de l'épaisseur de film moyenne déposée à chaque trempage dans les zones de forte et de faible épaisseur du revêtement en fonction du nombre de trempage est tracée sur la Figure 4.12 (d). Elle augmente de manière constante et quasi-linéairement entre 1-5 µm et 25 µm aux cours des 9 premiers trempages, puis augmente très fortement lors du dixième et dernier trempage (48-75 µm déposé). À partir du 7^{ème} trempage, l'épaisseur déposée par trempage (>15 µm) excède l'épaisseur désirée pour une couche destinée à la mesure de la température (idéalement 10-20 µm). La Figure 4.12 (d) permet également d'identifier les différences entre les zones du revêtement de faible et de forte épaisseur. Celles-ci sont principalement marquées pour les trois premières couches ainsi que la

dernière. Pour les couches inférieures, les faibles épaisseurs déposées en début de dépôt ($< 10\text{-}15\ \mu\text{m}$) permettraient, dans le cas où les conditions de dépôt sont maîtrisées et la relation entre l'épaisseur de film et le nombre de trempage est connue, d'ajuster l'épaisseur et la position des couches fonctionnalisées en jouant sur le nombre de trempages. Pour les couches supérieures, pour lesquelles les épaisseurs déposées par trempage sont plus importantes que celle désirée pour une couche fonctionnalisée, il est nécessaire d'adapter d'autres paramètres de dépôt, telle que par exemple la vitesse de retrait qui a également un effet sur l'épaisseur déposée [8,10].

Le dépôt de BT arc-en-ciel nécessite donc une meilleure compréhension et maîtrise du procédé dans le cadre du dépôt de couches individuelles, de manière à pouvoir prédire les épaisseurs déposées par trempage, tout en éliminant certains problèmes tels que les inhomogénéités d'épaisseur et les surépaisseurs (Figure 4.12 (b)-(d)). Le modèle théorique classique de Landau et Levich [214,215], permettant de prédire l'épaisseur de film déposée par trempage pour un fluide newtonien, n'est pas valide pour les sols chargés, dans lesquels les phénomènes sont plus complexes en raison du comportement des particules et des interactions particules/sol. Les résultats présentés sur la Figure 4.12 montrent cependant que la microsonde électronique constitue un outil bien adapté à la caractérisation de cet aspect du procédé, qui se prête donc bien à son optimisation. **Il est estimé que le procédé de trempage-retrait, dans de bonnes conditions de mise en œuvre (paramètres de dépôt maîtrisés et opérateur expérimenté), puisse permettre le dépôt avec précision d'architectures de BT arc-en-ciel adaptées à la mesure du gradient thermique.**

2.2.4 Conclusions

Le procédé de trempage-retrait permet de déposer des **BT arc-en-ciel** intégrant jusqu'à **quatre compositions distinctes (YSZ, YSZ:Eu³⁺, YSZ:Er³⁺ et YSZ:Dy³⁺)** formant **une seule couche morphologiquement uniforme** présentant toutes les caractéristiques microstructurales d'une BT sol-gel standard. Toutes les couches présentent une **bonne homogénéité de composition** due à **l'absence de diffusion des espèces Ln³⁺ et Y³⁺ et de contamination lors des trempages**. À partir de $10\ \mu\text{m}$ d'épaisseur, celles-ci possèdent une bonne uniformité d'épaisseur et de densité ainsi que des frontières nettes et régulières avec les couches adjacentes. La principale difficulté dans la reproduction précise d'une architecture spécifique provient des variations des épaisseurs déposées à chaque trempage tout au long du dépôt, particulièrement marquées lors les premiers trempages. Néanmoins, les observations réalisées sur la BT multicouches YSZ/YSZ:Tm³⁺ (Figure 4.12 (c) et (d)) suggèrent que le problème pourrait être résolu par **l'adaptation des paramètres de dépôt** (nombre de trempages et vitesse de retrait) une fois le procédé complètement caractérisé et maîtrisé à l'échelle du dépôt de couches individuelles par trempage.

2.3 Validation du potentiel pour le sondage dans l'épaisseur des propriétés de fluorescence

Cette étape consiste à confirmer les propriétés de fluorescence de la structure prototype et à valider son statut de BT arc-en-ciel permettant l'évaluation des propriétés de fluorescence de toutes les couches fonctionnalisées présentes dans l'épaisseur.

2.3.1 Images de l'intensité de fluorescence

La Figure 4.13 (a) compare les photographies de la surface d'un échantillon revêtu de la structure prototype et d'un échantillon revêtu d'une BT sol-gel classique en zircone YSZ de référence sous l'illumination UV de la lampe à vapeur de mercure. La fluorescence orange de la couche supérieure en YSZ:Dy³⁺ est clairement visible, tandis que le signal émis dans le vert par la couche intermédiaire en YSZ:Er³⁺ n'est visible que dans la zone endommagée au niveau de la surépaisseur provoquée par la formation d'une goutte lors du dépôt. La faible profondeur de pénétration des rayonnements UV de la lampe peu puissante ne permet également pas d'observer la fluorescence rouge émise par la couche inférieure de YSZ:Eu³⁺. L'usage de la source laser à 532 nm permet toutefois de révéler la fluorescence émise et transmise au travers de l'épaisseur du revêtement depuis la couche intermédiaire à 562 nm (YSZ:Er³⁺, Figure 4.13 (d) et (e)) et la couche inférieure à 606 nm (YSZ:Eu³⁺, Figure 4.13 (f) et (g)), bien que dans ce dernier cas l'intensité émise soit significativement plus réduite du fait de la plus faible épaisseur de la couche active (cf. Figure 4.11 (d)) et de la plus grande épaisseur de revêtement traversée.

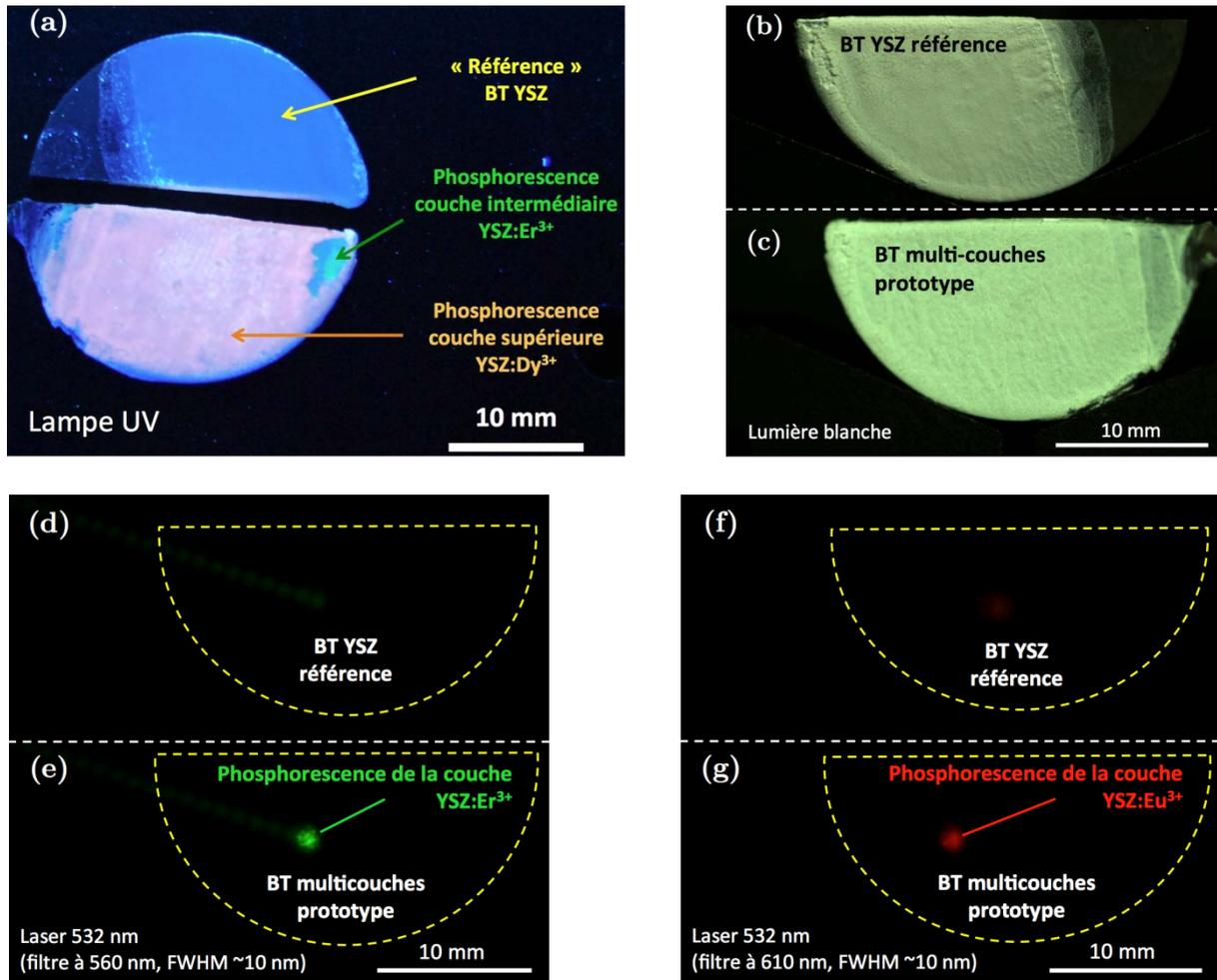


Figure 4.13: Photographies d'une BT arc-en-ciel prototype ($\sim 150 \mu\text{m}$ d'épaisseur) et d'une BT YSZ sol-gel de référence (a) sous illumination UV d'une lampe à vapeur de mercure, (b)-(c) sous lumière blanche ; et sous l'illumination à 532 nm d'un laser Nd:YAG avec un filtre interférentiel ($\text{FWHM} \sim 10 \text{ nm}$) centré (d)-(e) sur la transition ${}^2S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ de l'erbium Er^{3+} (562 nm) et (e)-(f) sur la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ de l'euporium Eu^{3+} (606 nm). Le temps d'exposition du capteur de la caméra pour les images (f)-(g) est deux fois supérieur à celui des images (d)-(e).

Ces images illustrent la **fonctionnalisation effective du revêtement de la surface à l'interface céramique/métal**. La combinaison de diverses sources d'excitation et de filtres interférentiels appropriés centrés sur les pics d'émission principaux des marqueurs photoluminescents permet ainsi d'accéder de manière sélective à des images d'intensité de fluorescence émises par les différentes couches fonctionnalisées, et transmises au travers de toute l'épaisseur du revêtement.

2.3.2 Spectres de fluorescence

La Figure 4.14 (a) montre le spectre de fluorescence du revêtement prototype de $150 \mu\text{m}$ d'épaisseur sous l'illumination de la lampe UV. Les pics correspondant aux émissions de la couche supérieure en YSZ:Dy^{3+} sont clairement visibles à 480-496 nm et 584-590

nm. Les deux doublets de pics à 516-524 nm et 544-562 nm, correspondant à la couche intermédiaire YSZ:Er³⁺, sont en revanche difficilement discernables du bruit de fond, et les pics de fluorescence de la couche inférieure YSZ:Eu³⁺ ne sont pas observés. Comme prévu, la source UV de faible puissance émettant dans le domaine de faible transmission de la matrice YSZ ne fournit en effet pas assez d'énergie aux couches inférieures pour exciter les atomes d'activateurs qu'elles contiennent, ou pour du moins générer un signal assez intense pour être transmis par le revêtement. L'utilisation de la source d'excitation laser à 532 nm sur le même échantillon (Figure 4.14 (b)) permet quant à elle l'excitation et la collection des spectres de fluorescence émis par les couches YSZ:Er³⁺ et YSZ:Eu³⁺. La stratégie de l'utilisation alternée d'une source UV et visible appliquée à cette architecture écarte ainsi le risque mentionné au paragraphe 1.2.3 du très léger recouvrement des pics à 585 nm et à 606 nm du dysprosium et de l'euporium respectivement.

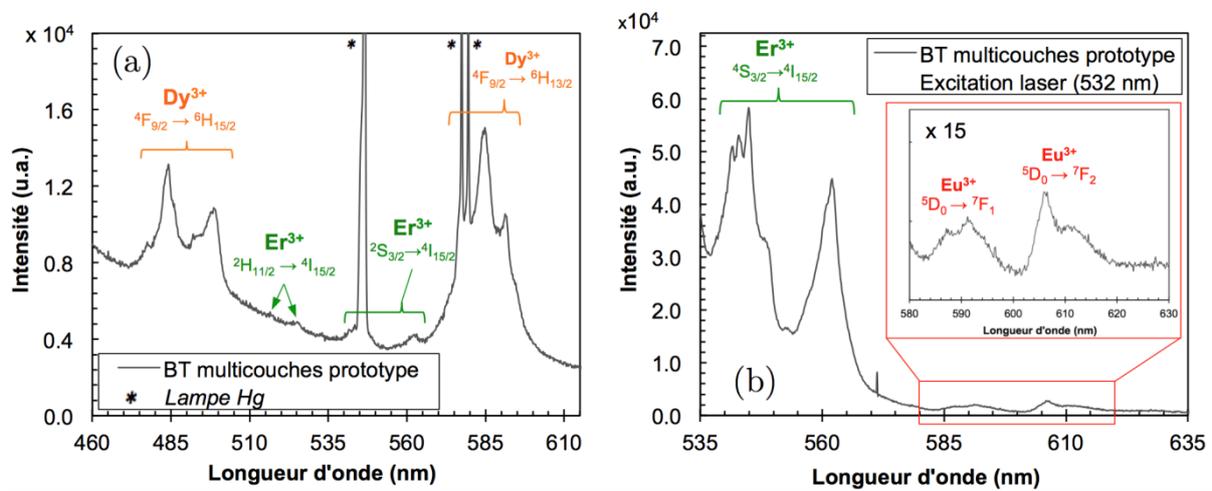


Figure 4.14: Spectres de fluorescence du revêtement prototype Dy-Er-Eu de 150 µm d'épaisseur (a) sous-excitation UV (lampe Hg), (b) sous excitation laser à 532 nm.

L'intensité du signal émis par la couche inférieure YSZ:Eu³⁺ est cependant plus de vingt-cinq fois inférieure à celle de la couche intermédiaire YSZ:Er³⁺, en raison de sa position dans le revêtement (épaisseur à traverser plus importante) mais surtout du fait de son épaisseur bien plus réduite par rapport à celles des autres couches fonctionnalisées et aux épaisseurs idéales initialement visées compatibles avec la fonction de BT capteur (cf. paragraphe 2.2.3 et Figure 4.12).

La présence d'une épaisseur plus importante de zircone YSZ:Eu³⁺ (15-25 µm) permet en effet d'accroître significativement le signal collecté, comme illustré sur la Figure 4.15 avec le spectre, mesuré dans les mêmes conditions expérimentales, d'une BT de plus de 200 µm d'épaisseur contenant une unique couche dopée d'épaisseur estimée à 15-25 µm au niveau de l'interface céramique/métal. Malgré l'épaisseur de revêtement totale plus importante (>200 µm contre 150 µm), les intensités des pics principaux de fluorescence à 589 et 606 nm sont trois à quatre fois plus élevées que dans le cas du revêtement prototype exposé plus haut (Figure 4.14 (b)). À noter également que le réseau de microfissures de ce nouveau revêtement, un peu plus avancé après frittage du fait de son épaisseur plus impor-

tante, a pu également contribuer à l'accroissement du signal mesuré (épaisseur de matériau traversée moindre au niveau des fissures). Cette spécificité des BT sol-gel reste néanmoins une caractéristique qui sera rencontrée quoiqu'il arrive lors de l'utilisation pratique de ce type de BT, fonctionnalisées ou non.

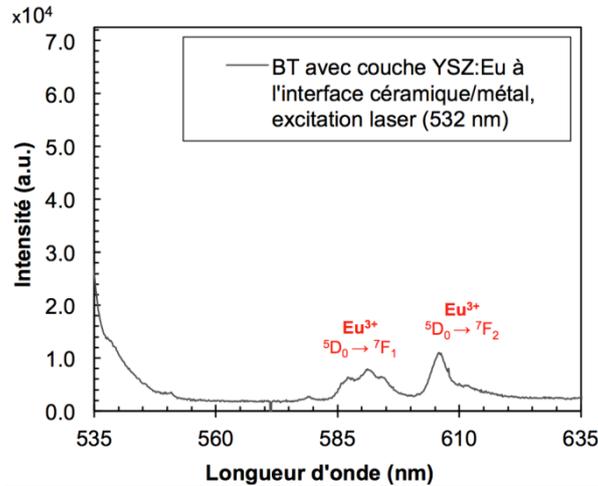


Figure 4.15: Spectre de fluorescence d'une BT de 200 µm d'épaisseur contenant une couche YSZ:Eu³⁺ estimée à 15-25 µm d'épaisseur au niveau de l'interface céramique/métal. L'échelle et les conditions de mesure sont les mêmes que pour la Figure 4.14 (b).

Ces mesures valident ainsi également l'architecture arc-en-ciel et la stratégie d'excitation proposées dans le cadre de la mesure de spectre de fluorescence dans l'épaisseur. Elles soulignent également encore une fois l'importance de la maîtrise des épaisseurs des couches déposées pour la fabrication d'un revêtement capteur fonctionnel par trempage-retrait.

2.3.3 Temps de vie de fluorescence

Contrairement aux mesures de spectres, les tentatives de mesure du temps de vie sur les couches intermédiaires et inférieures dopées Er³⁺ et Eu³⁺ de la structure prototype n'ont pas abouti. Dans la configuration actuelle du banc de mesure, l'échantillon est simplement positionné dans le champ de vue du photomultiplicateur (placé à une distance d'environ 25-25 cm et sur lequel est placé le filtre interférentiel adéquat), puis le signal qu'il génère est ensuite directement lu sur l'oscilloscope dont la résolution minimale en tension est limitée à 2 mv/division (dix divisions au total). Étant donné les très faibles niveaux d'intensité émis par les couches fonctionnalisées inférieures YSZ:Er³⁺ et YSZ:Eu³⁺, cette configuration n'a donc pas permis la mesure d'un signal suffisamment intense pour la détermination du temps de vie. La mise en place d'un système de collection du signal de fluorescence vers la zone sensible du photomultiplicateur (objectif / lentille de collection avec fibre optique) et d'un système d'amplification du signal produit par le photomultiplicateur font partie des pistes envisagées pour la résolution de ce problème.

Bilan du chapitre

Ce chapitre avait pour objectif d'étudier la faisabilité de la fabrication par voie sol-gel d'architectures de BT multicouches capteurs permettant l'évaluation des propriétés de fluorescence dans l'épaisseur du revêtement, pour de futures applications de mesure de gradients thermiques et de contrôle non destructif précoce de l'écaillage.

Depuis plus d'une décennie, le concept de BT capteur est appliqué à une grande variété de problématiques de diagnostic de la température et de l'état de santé des BT. Les différentes approches suivies, impliquant des contraintes expérimentales, matérielles et environnementales très variables (procédés de dépôt, méthodes de mesure, matériaux, température etc.), sont à l'origine d'une grande diversité d'architectures de BT fonctionnalisées. Différentes **stratégies et principes généraux de dimensionnement** d'architectures de BT capteurs, concernant notamment le choix des activateurs, l'optimisation des compositions, l'agencement, la position et l'épaisseur des couches fonctionnalisées, ont ainsi été identifiées dans ce chapitre en fonction des différents facteurs pouvant impacter leur utilisation. Ceux-ci incluent en particulier les propriétés optiques de la matrice YSZ, la compatibilité des différents activateurs ou encore les interférences avec la part visible des émissions thermiques du corps noir à haute température.

Ces stratégies ont été appliquées pour le **dimensionnement de BT sol-gel fluorescentes** en tenant compte des spécificités du procédé de trempage-retrait, des propriétés de transmission des BT sol-gel et des propriétés de fluorescence des activateurs Sm^{3+} , Eu^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+} et Tm^{3+} . Il ressort notamment de cette étude que les plages de longueurs d'onde d'émission de ces activateurs limitent à quatre le nombre de ces derniers pouvant être utilisés simultanément dans la même structure pour les applications à température ambiante, et à trois seulement au-delà. Différents **doublets et triplets d'activateurs photoluminescents compatibles**, tels que **Tm-Er-Eu** et **Dy-Er-Eu** ont ainsi été identifiés pour le dimensionnement de BT « arc-en-ciel » contenant des couches fonctionnalisées en **surface** (Dy^{3+} ou Tm^{3+} ou Sm^{3+}), à **mi-épaisseur** (Er^{3+} ou Eu^{3+}) et/ou **au contact de l'interface céramique/métal** (Er^{3+} ou Eu^{3+}).

De tous les dopants étudiés, l'**europium**, l'**erbium** et le **dysprosium** présentent les émissions de fluorescence les plus intenses ainsi que des pics d'émission distincts dans les domaines du rouge (606 nm), du vert (544 & 562 nm) et du bleu (458, 484 et 496 nm). Ils ont donc été choisis pour la fabrication d'une structure de BT arc-en-ciel pour l'évaluation des propriétés optiques dans l'épaisseur. Des **architectures prototypes** d'environ 100-150 μm d'épaisseur intégrant **trois fines couches dopées Eu^{3+} , Er^{3+} , et Dy^{3+} distribuées dans l'épaisseur** ont été déposées par trempage retrait. Les caractérisations microstructurales réalisées confirment le dépôt des revêtements sous la forme d'une **couche morphologiquement uniforme présentant toutes les caractéristiques morphologiques et microstructurales d'une BT sol-gel standard**.

Les couches fonctionnalisées présentent, au-delà de 10 μm d'épaisseur, une bonne homogénéité de composition et une bonne uniformité d'épaisseur ainsi que des frontières nettes et régulières avec les couches adjacentes, notamment du fait de **l'absence de diffusion des espèces Ln^{3+} et Y^{3+} au cours du traitement thermique**. La **principale difficulté** dans la reproduction précise d'une architecture multicouches spécifique provient des **variations des épaisseurs déposées à chaque trempage tout au long du dépôt**. Cet aspect est particulièrement marqué lors des premiers trempages, et est donc susceptible de complexifier la fonctionnalisation de la couche à l'interface céramique/métal, principal intérêt du concept de BT capteur. Néanmoins, les observations portant sur l'évolution des épaisseurs de film déposées réalisées sur un revêtement multicouches YSZ/YSZ:Tm³⁺ suggère que le problème pourrait être résolu par **l'adaptation des paramètres de dépôt** (nombre de trempages et vitesse de retrait) une fois le **procédé complètement caractérisé et maîtrisé à l'échelle du dépôt de couches individuelles par trempage**. La microsonde électronique s'est à ce titre révélée un outil puissant pour l'étude de la morphologie et de l'épaisseur des couches individuelles de BT fonctionnalisées.

Enfin, l'évaluation des propriétés de fluorescence intensimétriques et spectrales des revêtements prototypes confirme la **fonctionnalisation effective de la BT** et illustre les possibilités offertes par ce type d'architecture pour **interroger individuellement et simultanément toutes les couches fonctionnalisées présentes dans l'épaisseur**. Bien que la mesure des temps de vie des couches fonctionnalisées sur le banc de mesure reste encore à développer, ces résultats **confirment le potentiel de cette architecture comme BT capteur pour le diagnostic des propriétés de fluorescence dans l'épaisseur**. Ils sont de ce point de vue prometteurs quant à l'investigation future de sa pertinence pour la mesure sans contact du gradient thermique.

Dans leur ensemble, **ces résultats valident donc la faisabilité de la fabrication de BT capteurs de type « arc-en-ciel » par le procédé de trempage retrait**. Les perspectives principales pour la suite concernent la fabrication de nouvelles architectures de BT arc-en-ciel optimisées pour la réalisation de tests en température dans le but d'accéder au gradient thermique dans l'épaisseur. Cette optimisation pourrait être réalisée en partie lors de l'étape de dimensionnement par le développement de modèles de transfert radiatif qui permettraient la simulation des flux de fluorescence. L'évaluation de la tenue en oxydation cyclique à haute température des architectures de BT fonctionnalisées, qui n'ont pu être traités dans ces travaux, est également un aspect à étudier en priorité. Le chapitre suivant présente quant à lui deux exemples d'application des matériaux et des revêtements fonctionnalisés concernant le diagnostic de l'endommagement de BT sol-gel et la détermination de l'histoire thermique par fluorescence.

Chapitre 5

Application des méthodes de fluorescence aux systèmes YSZ:Ln³⁺ : diagnostic précoce de l'écaillage de BT sol-gel et détermination de l'histoire thermique

Chapitre 5: Application des méthodes de fluorescence aux systèmes YSZ:Ln³⁺ : diagnostic précoce de l'écaillage de BT sol-gel et détermination de l'histoire thermique

Contexte de l'étude.....	187
1. Comparaison d'une méthode de thermographie IR et de fluorescence pour le diagnostic précoce de l'écaillage de BT sol-gel.....	187
1.1 Contexte & Objectifs.....	187
1.2 Diagnostic précoce de l'écaillage de BT sol-gel	188
1.2.1 Défauts de délamination dans les BT sol-gel	188
1.2.2 Contrôle non destructif des zones délaminées.....	189
1.3 Dépôt de BT avec un défaut pré-calibré.....	191
1.3.1 Préparation des échantillons.....	191
1.3.2 Caractérisations microstructurales et morphologiques	192
1.4 CND de BT sol-gel par thermographie IR	194
1.4.1 Modèle thermique simple de systèmes de BT endommagés.....	194
1.4.2 Résultats expérimentaux	199
1.5 CND par fluorescence.....	201
1.5.1 Dispositif expérimental.....	201
1.5.2 Résultats.....	202
1.6 Comparaison des méthodes et conclusions	205
2. Étude du potentiel du luminophore YSZ:Er³⁺ en tant que marqueur de l'histoire thermique.....	208
2.1 Contexte et objectifs	208
2.2 Potentiel des luminophores YSZ:Ln ³⁺ en tant que marqueurs de l'histoire thermique.....	208
2.2.1 Principe des marqueurs de l'histoire thermique fluorescents basés sur l'évolution du degré de cristallinité.....	208
2.2.2 Potentiel des luminophores YSZ:Ln ³⁺ synthétisés par voie sol-gel.....	210
2.3 Étude de la cinétique des variations microstructurales et d'intensité de fluorescence à haute température du luminophore YSZ:Er ³⁺	213
2.3.1 Évolution de la microstructure et de l'intensité de fluorescence	214
2.3.2 Définition de la durée de traitement thermique.....	216

2.4	Étude de la sensibilité à la température du luminophore YSZ:Er³⁺	217
2.4.1	Effets de la température sur la structure cristalline.....	217
2.4.2	Effet de la température sur l'intensité de fluorescence.....	218
2.4.3	Effet de la température sur le temps de vie.....	220
2.4.4	Conclusion	221
2.5	Vers un capteur de l'histoire thermique fluorescent base zircon YSZ .	222
2.5.1	Définition d'un paramètre intensimétrique de mesure robuste : méthode de ratio d'intensité.....	222
2.5.2	Validation du concept	223
2.5.3	Revêtement marqueur de l'histoire thermique fluorescent.....	225
	Bilan du chapitre	226

Contexte de l'étude

Les chapitres précédents ont présenté différentes méthodes de fluorescence pour le diagnostic thermique et le diagnostic d'endommagement de systèmes de BT capteurs, et ont démontré la faisabilité de la fabrication par trempage-retrait d'architectures de BT multicouches et multi-longueurs d'onde à partir de poudres de zircone YSZ:Ln³⁺ fluorescentes synthétisées par voie sol-gel (Ln=Sm, Eu, Dy, Er, Tm). Ce chapitre final a pour objectif de présenter **deux exemples d'application** de ces systèmes YSZ:Ln³⁺, concernant d'une part le **diagnostic précoce de l'endommagement** de BT sol-gel, et d'autre part la **détermination de l'histoire thermique**. Il se divise en deux parties :

- l'application, et la comparaison avec une méthode de thermographie InfraRouge (IR) simple, de la méthode de contrôle non destructif (CND) par fluorescence accrue par réflectance présentée au Chapitre 1 comme moyen de détection précoce de l'écaillage. Celle-ci est réalisée sur des BT contenant une couche fonctionnalisée et un défaut de délamination pré-calibré à l'interface céramique/métal,
- l'étude du potentiel de la poudre de zircone YSZ:Er³⁺ en tant que marqueur fluorescent de l'histoire thermique alternatif aux peintures thermiques utilisées pour déterminer les températures vues par les composants de turbine lors de tests à haute température en conditions stationnaires.

1. Comparaison d'une méthode de thermographie IR et de fluorescence pour le diagnostic précoce de l'écaillage de BT sol-gel

1.1 Contexte & Objectifs

L'un des modes d'endommagement le plus sévère des BT est l'**écaillage**, qui peut survenir de manière brutale et laisse le composant métallique initialement revêtu directement exposé à l'environnement de haute température. L'écaillage est le résultat de l'amorçage, la propagation et la coalescence de microfissures à l'interface entre la couche de liaison et la couche de céramique supérieure, générées par les cycles de contraintes thermomécaniques en service [132]. Ces mécanismes précurseurs de l'écaillage sont insidieux et rendent la détection précoce de cet endommagement difficile avec les moyens de diagnostic actuels, tels que les observations des composants au boroscope. La méconnaissance de la température réelle au niveau de l'interface, force motrice de ces processus, limite également le développement de modèles prédictifs de durée de vie fiables. Ceci a pour conséquence d'imposer des marges de sécurité conservatrices pour les routines de remplacement des composants revêtus. Le développement de techniques de **contrôle non destructif**

(CND) fiables des processus précurseurs de l'écaillage pourrait donc éventuellement permettre le prolongement de la durée de service de certains composants.

Les **méthodes de thermographie Infrarouge (IR)** sont largement répandues pour le CND de l'endommagement de matériaux composites [216,217], et permettent, lorsque la pièce est soumise à un flux de chaleur, de révéler des défauts indécélables par une simple observation de la surface grâce aux **variations locales de la résistance thermique** ou de la diffusivité thermique qu'ils engendrent. Ce même principe peut être appliqué pour déceler les défauts dans le volume de BT [218]. Eldridge *et al.* [25,27] ont également montré que, dans le cas d'une BT contenant une couche fonctionnalisée avec des ions Eu^{3+} au niveau de l'interface avec la couche de liaison, le **contraste d'intensité de fluorescence** observé entre des zones délaminées et les zones adhérentes au substrat offre la possibilité de localiser spatialement les zones endommagées du revêtement (cf. Chapitre 1 section 3.2.2.ii). Cette **méthode de « fluorescence accrue par réflectance »** présenterait l'avantage, par rapport aux méthodes IR, de ne pas dépendre de l'état thermique du système ni de l'épaisseur des défauts.

L'objectif de ces travaux est de réaliser une **étude comparative préliminaire** du potentiel d'une méthode simple de **thermographie IR** et de la méthode de **fluorescence accrue par réflectance** pour le diagnostic non destructif sans contact de défauts de délamination dans le volume du revêtement. L'étude est réalisée sur des revêtements de zircone YSZ déposés par trempage-retrait, contenant à la fois une couche fonctionnalisée avec des ions Er^{3+} ou Eu^{3+} et un **défaut de délamination pré-calibré au niveau de l'interface avec la couche de liaison**.

1.2 Diagnostic précoce de l'écaillage de BT sol-gel

1.2.1 Défauts de délamination dans les BT sol-gel

Les BT sont des systèmes multicouches et multi-matériaux complexes. De ce fait, les différences de coefficients de dilatation thermique entre la couche de liaison métallique et le revêtement céramique supérieur génèrent d'importants niveaux de contraintes thermomécaniques dans les régions proches de l'interface lors des cycles de chauffage et de refroidissement. Ces contraintes génèrent **l'amorçage de microfissures**, principalement à l'interface entre la couche d'alumine Al_2O_3 (TGO) de 3 μm à 10 μm d'épaisseur, présente à la surface de la couche de liaison, et la couche de zircone YSZ. Ces microfissures vont se propager au cours des cycles pour former des **zones de décohésion locales de la couche de zircone**, qui vont progressivement s'étendre. Par la suite, la **coalescence des zones de décohésion** provoque l'écaillage d'une partie du revêtement lors d'une phase de refroidissement, principalement par flambage [66,67] (cf. Chapitre 1 section 1.2.1.ii). Bien que les zones de décohésion avant écaillage ne dépassent rarement 250 μm de long en moyenne, les plus larges peuvent excéder 1 mm de longueur, avec une épaisseur typique de

délamination de 5 à 10 μm dans les BT EB-PVD standards [26,66]. Les cloques formées peuvent ainsi se propager sur de très larges surfaces et provoquer l'écaillage soudain d'une importante portion du revêtement [1].

Le mécanisme d'écaillage dans les BT déposées par trempage-retrait est assez similaire, bien que les surfaces des écailles soient plus réduites [8,60]. La Figure 5.1 ci-dessous montre les micrographies MEB de sections typiques de BT sol-gel à l'issue du frittage initial, et après 1160 cycles d'une heure à 1100°C suivi par cinq minutes de refroidissement à l'air jusqu'à température ambiante. Alors qu'aucune décohésion n'est observée au niveau de l'interface dans les conditions initiales, la couche d'alumine (TGO) après 1160 cycles contient de nombreuses fissures, et de nombreuses décohésions entre 20 μm et 40 μm d'épaisseur se sont formées entre la couche de TGO et la couche de zircone YSZ. Ces changements sont notamment le résultat de l'augmentation significative de la rugosité de la couche de liaison dû au phénomène de *rumpling* (cf. Chapitre 1 section 1.2.1.i). Il n'est cependant pas exclu que le retrait de la résine enrobant l'échantillon lors de son durcissement ait pu également provoquer une augmentation légère de l'épaisseur des zones délaminées.

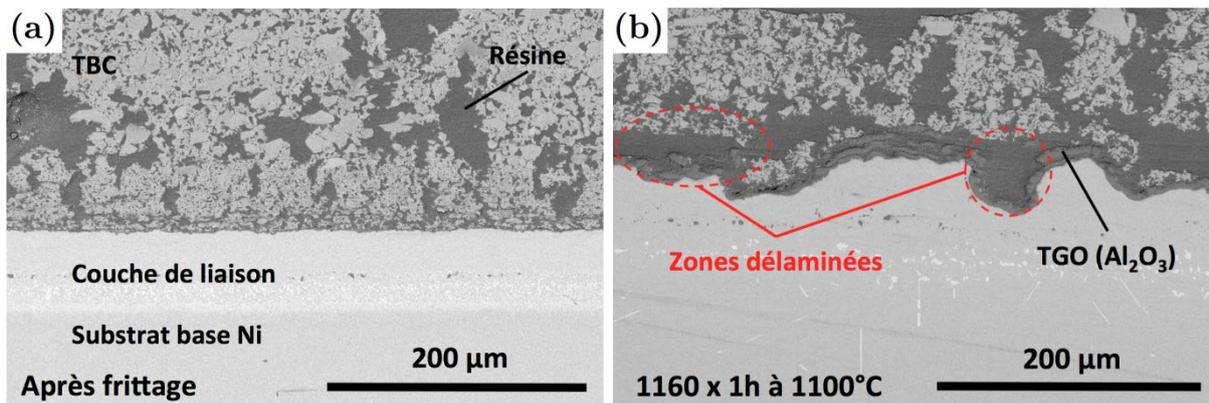


Figure 5.1: Micrographies MEB de la section de BT sol-gel déposées sur un substrat en superalliage base nickel revêtu d'une couche de liaison en $(\text{Ni}, \text{Pt})\text{Al}$ (a) après le dépôt et frittage, (b) après 1160 cycles d'une heure à 1100°C .

Globalement, l'épaisseur moyenne des défauts de délamination distribués le long de la section après plus de 1000 cycles thermiques est estimée autour de $20 \pm 10 \mu\text{m}$ pour une longueur moyenne supérieure à 1 mm. Ces valeurs ont été par la suite prises comme références pour la création de défauts de délamination pré-calibrés pertinents dans des revêtements sol-gel.

1.2.2 Contrôle non destructif des zones délaminées

Un défaut de délamination proche de l'interface entre la couche de liaison et la couche de zircone peut également être considéré comme un défaut de résistance thermique qu'il est possible de détecter par des méthodes de CND basées sur la thermographie IR. En effet, si la zone de décohésion est assimilée à une lame d'air, celle-ci modifie locale-

ment la résistance thermique dans la direction normale à la surface en rajoutant une contribution linéaire de transfert thermique convectif entre le substrat et le revêtement. Il est alors possible de révéler ce **contraste de résistance thermique** avec les zones non endommagées à partir de la mesure par **thermographie IR** de la température en surface lorsque le système est soumis à une sollicitation thermique homogène (Figure 5.2 (a)) [218].

Une des configurations la plus simple consiste à soumettre l'échantillon revêtu à un flux thermique homogène et stationnaire par chauffage de la face arrière du substrat (Figure 5.2 (a)). Si l'épaisseur du défaut est suffisante, la température de la surface à la verticale de celui-ci devrait être plus faible que la température de la surface au-dessus des zones saines. Le contraste entre les deux doit alors être discernable sur les cartes de température enregistrées à l'aide d'une caméra IR, comme illustré dans l'insert sur la Figure 5.2 (a). Cette méthode présente néanmoins certaines limitations, comme la possibilité de détecter uniquement les défauts suffisamment épais pour générer des différences de température détectables par la caméra IR, et la nécessité de générer un flux de chaleur homogène et stationnaire, dans un premier temps, pour des géométries réelles pouvant être complexes [218].

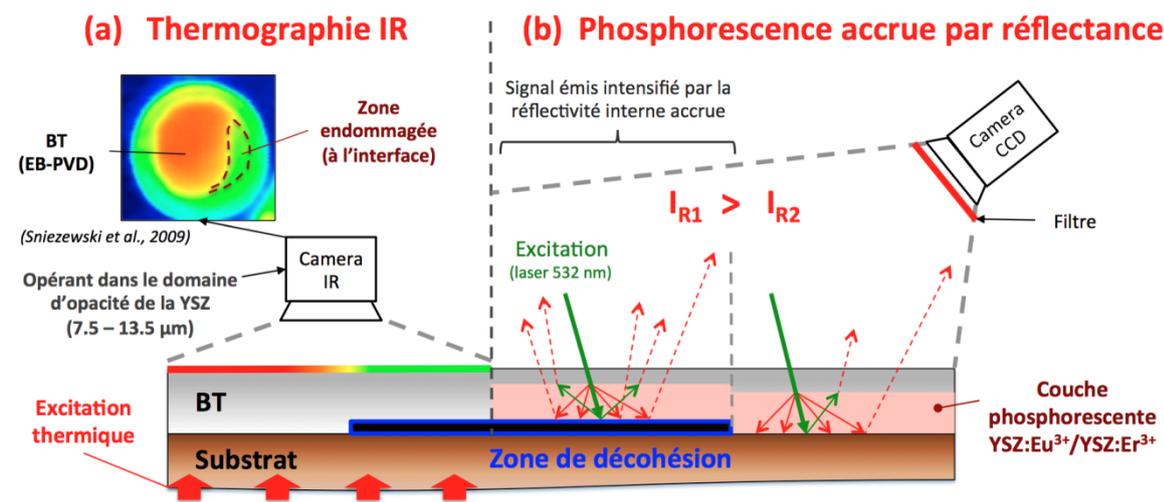


Figure 5.2 : Schéma du principe des méthodes de CND appliquées dans l'étude :
(a) par thermographie IR et (b) par fluorescence accrue par réflectance.

La méthode de **fluorescence accrue par réflectance** est basée sur l'augmentation, dans les zones de décohésion, de l'intensité du signal émise par une couche de zircono fluorescente au niveau de l'interface (Figure 5.2 (a), cf. Chapitre 1 partie 3.2.2.ii). Cette augmentation résulte du **contraste des propriétés de réflexion** entre les zones endommagées et saines : le passage d'une interface métal/céramique à deux interfaces métal/air et air/céramique augmente la part de signal de fluorescence (initialement émis en direction du substrat) réfléchi vers la surface [25,27]. La part également plus importante de signal d'excitation réfléchi vers la couche fonctionnalisée est aussi susceptible de générer d'avantage d'émissions de fluorescence. L'enregistrement du contraste d'intensité de fluorescence transmise par le revêtement, à l'aide d'une caméra CCD équipée d'un filtre, peut ainsi potentiellement permettre de localiser et de déterminer les dimensions des zones

où le revêtement n'est plus adhérent au substrat [25,27]. Ce contraste est supposé être potentiellement indépendant de l'épaisseur des défauts et de l'état thermique de la pièce, ce qui pourrait permettre l'investigation *in situ* des premiers stades de la formation des défauts, par exemple lors des phases de refroidissement. Contrairement aux méthodes IR, la technique nécessite néanmoins une architecture de BT spécifique non standard (fonctionnalisation de la couche proche de l'interface).

1.3 Dépôt de BT avec un défaut pré-calibré

Afin de pouvoir comparer les deux méthodes de CND, des échantillons revêtus de BT contenant, au niveau de l'interface avec le substrat, une fine couche photoluminescente et un défaut de décohésion pré-calibré (dimensions et position connues) ont été fabriqués par trempage-retrait puis caractérisés.

1.3.1 Préparation des échantillons

Le dépôt des revêtements a été réalisé par trempage-retrait conformément à la procédure décrite au Chapitre 2. Les substrats utilisés sont des coupons en alliage base nickel (Nicrofer 6025HT) de dimension 14x14x4mm³ et des disques en superalliage base nickel (AM1) de diamètre 25 mm revêtus d'une couche de liaison en (Ni, Pt)Al. L'ensemble des substrats est préalablement sablé et pré-oxydé pour permettre la formation d'une fine couche d'alumine améliorant l'adhésion de la BT [8]. La **formation du défaut de décohésion artificiel** est provoquée en amont du dépôt par la pulvérisation d'une **fine couche de vernis transparent** (estimée à environ 20-30 µm d'épaisseur) possédant une **température de dégradation de 800°C** (Motip) sur une superficie d'environ 2-3x14 mm² à la surface des substrats (Figure 5.3 (a)). La dimension latérale du défaut a été choisie volontairement importante afin d'être significativement supérieure à la résolution latérale des systèmes de détection disponibles (cf. paragraphe 1.5).

La couche fonctionnalisée au contact de l'interface avec le substrat (4-5 trempages, soit une vingtaine de micromètres prévus) est constituée de zircone YSZ dopée avec des ions Er³⁺ (1.47 mol%) ou Eu³⁺ (2 mol%) afin de permettre l'évaluation des propriétés de fluorescence à travers l'épaisseur du revêtement avec une source laser Nd:YAG à 532 nm (cf. Chapitre 4). Une épaisseur totale moyenne de 150 µm à 250 µm est obtenue pour 10 à 13 trempages. Les échantillons ont ensuite été traités thermiquement pendant 2h à 950°C pour consolider les revêtements et assurer la dégradation du vernis devant générer le défaut de décohésion. Les vitesses de chauffage et de refroidissement sont fixées à 50°C/h de manière à minimiser les contraintes thermiques dues aux différences de coefficients de dilatation thermique entre les substrats et les revêtements.

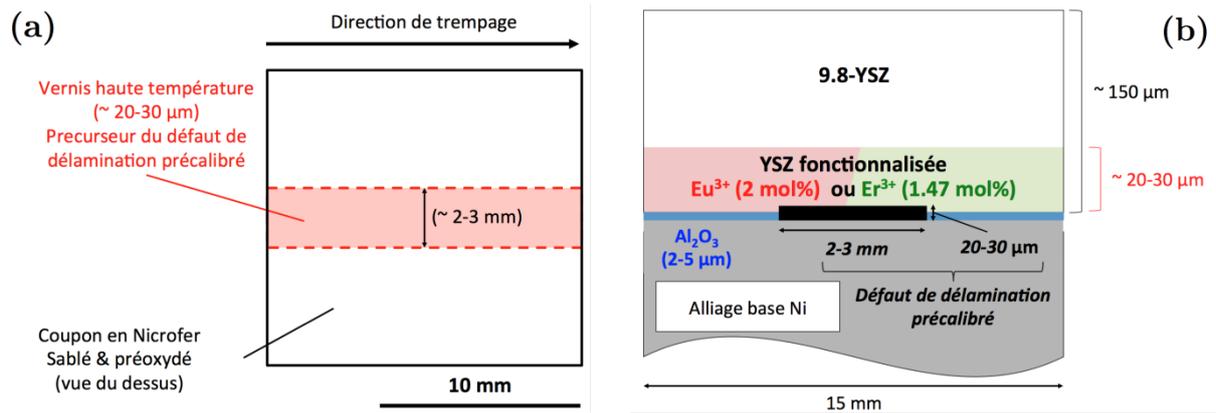


Figure 5.3: (a) Schéma en vue du dessus de la préparation du substrat Nicrofer avant le dépôt du revêtement fonctionnalisé illustrant la position et les dimensions de la couche de vernis pré-curseur du défaut de décohésion pré-calibré, (b) schéma de la section de la BT dimensionnée, contenant une zone de décohésion pré-calibrée et une couche fonctionnalisée YSZ:Eu³⁺ ou YSZ:Er³⁺ de 20-30 μm au niveau de l'interface céramique/métal.

1.3.2 Caractérisations microstructurales et morphologiques

La Figure 5.4 montre une image en lumière rasante de la surface de l'un des échantillons de 200-250 μm contenant une couche fonctionnalisée avec des ions Er³⁺. Malgré la vitesse de refroidissement lente utilisée, le revêtement présente le réseau de microfissures perpendiculaires au substrat typique des revêtements déposés par trempage-retrait, généré par la relaxation des contraintes de frittage. On constate que l'échantillon ne présente pas en surface d'indication notable de la présence d'un défaut de décohésion du revêtement, excepté peut être la présence de lignes d'ombre peu marquées semblant former un contour rectangulaire dans la zone concernée.

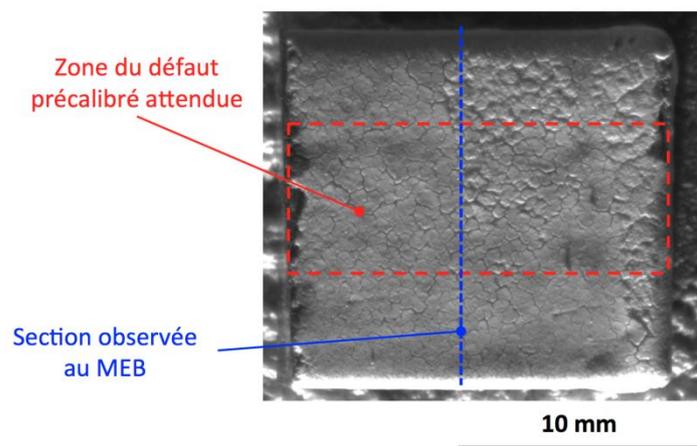


Figure 5.4 : Image en lumière rasante de la surface d'un revêtement déposé sur un substrat Nicrofer contenant une zone de décohésion pré-calibrée.

L'observation d'une section centrale de ce même échantillon (représentée par la ligne bleue en pointillés sur la Figure 5.4) confirme la présence du défaut dans la zone cen-

trale de l'échantillon (Figure 5.5). On observe en effet au centre de l'échantillon un intervalle de vide d'environ 8-12 μm séparant le substrat métallique du revêtement, dont la dimension latérale (environ 2.5 mm) correspond à celle de la surface vernie initiale (cf. Figure 5.3). L'épaisseur de cet intervalle est très homogène sur toute la longueur du défaut (Figure 5.5 (b), (c) et (e)), avec très ponctuellement quelques morceaux de revêtement de petite taille toujours adhérents au substrat par l'intermédiaire de résidus de vernis (Figure 5.5 (c)). On note, de part et d'autre du défaut, la présence d'une fissure d'épaisseur moindre ($< 5 \mu\text{m}$) le prolongeant de quelques centaines de micromètres au-delà des limites initialement définies par le précurseur (environ 600 μm , Figure 5.5 (d)). Ces fissures, probablement amorcées au cours du traitement thermique de frittage aux zones de forte concentration de contraintes constituées par les extrémités du défaut pré-calibré, se propagent principalement au niveau de l'interface, et ne dévient brièvement dans le revêtement de zircon que dans de très rares cas et sur de courtes distances ($< 100 \mu\text{m}$). Enfin, à plus grande distance du défaut, le revêtement reste bien adhérent au substrat (Figure 5.5 (a)).

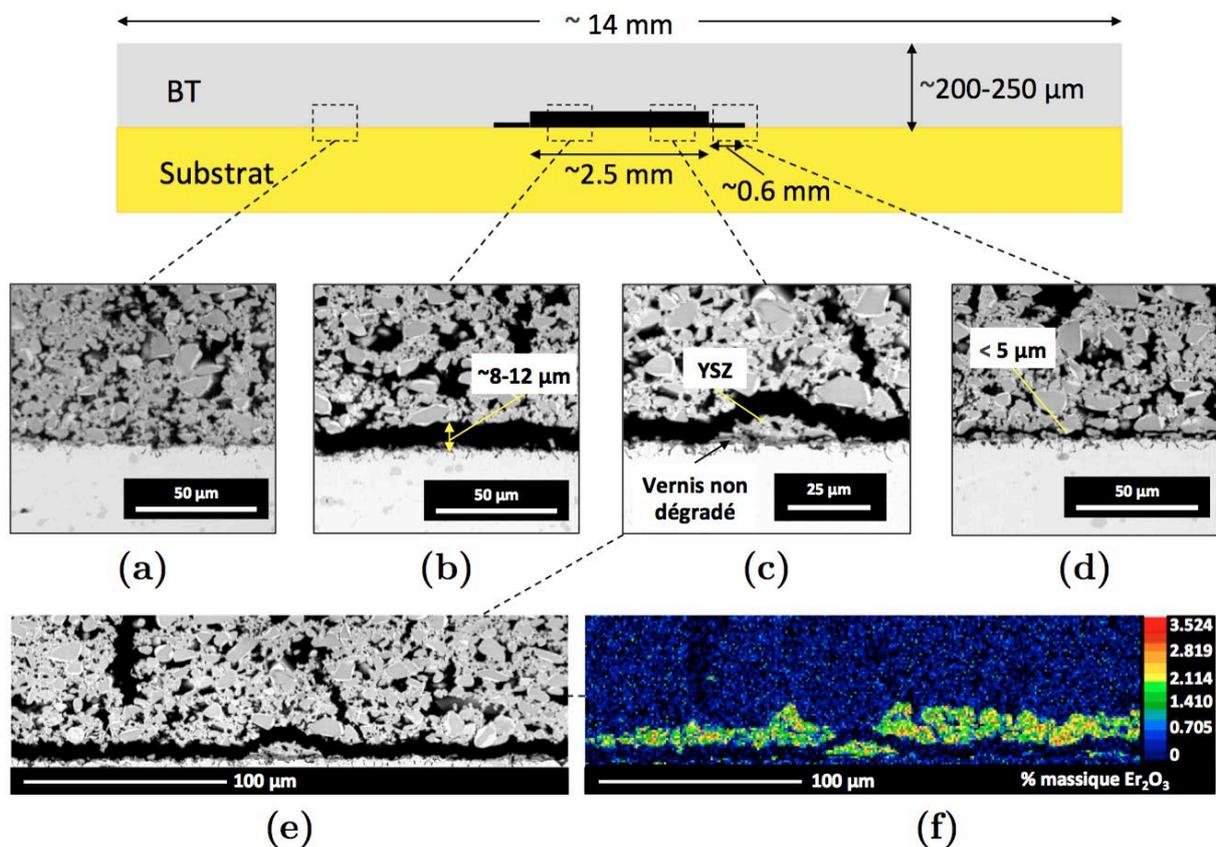


Figure 5.5 : Schéma et (a)-(e) micrographies MEB de la section du revêtement présenté précédemment (Figure 5.4) illustrant la présence du défaut pré-calibré à l'interface, (f) cartographie de composition chimique de l'élément Er de la couche inférieure du revêtement révélant la présence de la couche de zircon $YSZ:Er^{3+}$ de 15-20 μm d'épaisseur.

Les cartographies de composition chimique réalisées le long de la couche inférieure du revêtement illustrent la présence de la couche de zircon $YSZ:Er^{3+}$ au contact avec le substrat (Figure 5.5 (f)). Cette dernière présente une épaisseur moyenne de 15-20 μm qui

n'est cependant pas parfaitement homogène, comme cela est en partie visible sur la Figure 5.5 (f). Son épaisseur peut en effet atteindre à certains endroits jusqu'à 30 μm , à cause notamment de la présence de larges particules de taille supérieure à 15 μm , tandis qu'à d'autres elle est réduite ponctuellement à 6-8 μm . Beaucoup de ces variations d'épaisseur semblent suivre un schéma périodique, de même que les oscillations périodiques de l'épaisseur totale du revêtement (de 200 à 250 μm). Il est possible que celles-ci soient en partie dues au phénomène de formation de « rides » lors du dépôt, discuté au Chapitre 4. Il est certain que ces variations de l'épaisseur de la couche fonctionnalisée et de l'épaisseur totale du revêtement auront un impact sur l'intensité de fluorescence émise par les différentes régions concernées. Elles semblent cependant affecter tout autant la zone du défaut que les zones saines, et devraient donc pouvoir être discriminées de l'éventuel contraste d'intensité généré par la présence du défaut.

Le dépôt sur le substrat d'une couche de vernis se dégradant avec la température de frittage permet donc de générer des zones de décohésion homogènes de longueur contrôlée à l'interface entre le substrat et le revêtement de zircon, indécélables en surface. L'épaisseur de l'intervalle créé est plus faible que prévu initialement (8-12 μm contre 20-30 μm de vernis), probablement à cause de la contraction du revêtement lors de sa consolidation. Le défaut est donc de ce point de vue potentiellement plus difficile à déceler par thermographie IR. Une épaisseur de vernis précurseur plus importante a cependant tendance à générer des défauts trop sévères, visibles à la surface des échantillons et s'écaillant très facilement.

1.4 CND de BT sol-gel par thermographie IR

De nombreuses techniques actives de thermographie IR avancées sont à ce jour disponibles pour le CND de défauts indécélables à partir des seules observations de la surface [217,219]. Plutôt que de proposer une nouvelle méthode de CND par thermographie IR ou d'améliorer une technique existante, l'objectif de cette étude est d'illustrer, sur un défaut pré-calibré, l'intérêt de la thermographie IR pour la détection de défauts de décohésion dans le cas simple où les échantillons sont soumis à un **flux de chaleur unidirectionnel, homogène, et stationnaire entre la face arrière du substrat et la surface du revêtement** (cf. Figure 5.2 (a)).

1.4.1 Modèle thermique simple de systèmes de BT endommagés

Comme cela est mentionné au paragraphe 1.2.2, les **zones délaminées**, à l'étape précédant leur coalescence dramatique causant l'écaillage, peuvent être assimilées à de minces **lames d'air** séparées par des portions de revêtement bien adhérentes au substrat. Dans le cas d'un échantillon semi-infini soumis sur sa face arrière à un flux de chaleur unidirectionnel, homogène, et stationnaire, une différence de température va s'établir en surface entre la zone du défaut et les zones du revêtement intactes hors de son influence.

L'épaisseur de la lame d'air (10-20 μm) reste relativement peu élevée en comparaison du libre parcours moyen des molécules d'air approché entre 20°C et 150°C ($\sim 0.1 \mu\text{m}$) si celles-ci sont assimilées à des molécules de diazote. Il est donc supposé que la convection aura du mal à s'instaurer, et qu'ainsi le transfert de chaleur au niveau du défaut à lieu principalement par les mécanismes de conduction et de rayonnement. La résistance thermique équivalente au niveau du défaut peut être assimilée à une résistance thermique de conduction R_c et une résistance thermique de rayonnement R_r en parallèle. Le calcul de cette résistance équivalente à partir d'un modèle de radiosité montre cependant que le transfert de chaleur est dominé par le mécanisme de conduction (cf. Annexe II)

Ainsi, en supposant que l'ensemble des pertes d'énergie thermiques ont lieu par **convection et rayonnement** à la surface du revêtement, et en négligeant la résistance thermique de contact en face arrière, la densité de flux unidirectionnelle dans les zones intactes q et les zones endommagées q' à l'état stationnaire peut être exprimée selon les équations :

$$q = \frac{T_i - T_\infty}{\frac{e}{\lambda} + \frac{1}{h_g}} \quad (5.1)$$

$$q' = \frac{T_i - T_\infty}{\frac{e_d}{\lambda_d} + \frac{e - e_d}{\lambda} + \frac{1}{h_g}} \quad (5.2)$$

où T_i est la température à l'interface substrat/revêtement, T_∞ est la température ambiante de l'environnement loin de la surface de la BT, e et e_d sont les épaisseurs de la BT et du défaut respectivement, λ et λ_d sont les conductivités thermiques de la zircone YSZ et de l'air, et h_g est le coefficient d'échange total défini par l'expression

$$h_g = h_c + h_r \quad (5.3)$$

où h_c est le coefficient d'échange convectif et h_r est le coefficient d'échange radiatif. La température à la surface des zones saines T_s et endommagées T'_s du revêtement peuvent ainsi être calculées à partir des expressions suivantes :

$$T_s = T_i - \frac{q \cdot e}{\lambda} \quad (5.4)$$

$$T'_s = T_\infty + \frac{q'}{h_g} \quad (5.5)$$

La différence de température en surface exprimée par :

$$\Delta T_s = T_s - T'_s \quad (5.6)$$

a donc pu être déterminée dans le cas d'un échantillon contenant un défaut pré-calibré tel que défini au paragraphe 1.3. Les valeurs numériques des autres paramètres du modèle correspondant aux équations 5.1 à 5.5 sont présentées dans le Tableau 5.1.

Les variations de la conductivité thermique de la zircone et de l'air avec la température sont supposées suffisamment faibles pour être négligées. La valeur du coefficient d'échange convectif h_c est calculée en fonction de la température en utilisant la corrélation de Churchill et Chu pour une plaque de dimension $14 \times 14 \text{ mm}^2$ ($12.1 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$ pour une température de la surface du revêtement de 120°C).

Paramètre	Valeur	Paramètre	Valeur
T_∞	20°C	ρ (YSZ)	6000 kg.m^{-3}
e	$200 \mu\text{m}$	C_p (YSZ)	$500 \text{ J.kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
e_d	$20 \mu\text{m}$	λ_s (Nicrofer, 393 K)	$13 \text{ W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
λ_d	$0.03 \text{ W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	ρ_s (Nicrofer)	7900 kg.m^{-3}
λ (YSZ)	$2 \text{ W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$C_{p(s)}$ (Nicrofer, 393K)	$470 \text{ J.kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
ε (YSZ)	0.94		

Tableau 5.1 : Valeurs des paramètres physiques du modèle correspondant aux équations 5.1 à 5.5, utilisées pour l'analyse analytique et numérique d'un coupon revêtu d'une BT sol-gel contenant un défaut et soumis à un flux thermique homogène et constant en face arrière.

L'émissivité spectrale ε_λ dans le domaine $6\text{-}15 \mu\text{m}$ d'une BT déposée par projection plasma, dont la microstructure poreuse est supposée proche de celle des BT sol-gel, est tracée sur la Figure 5.6.

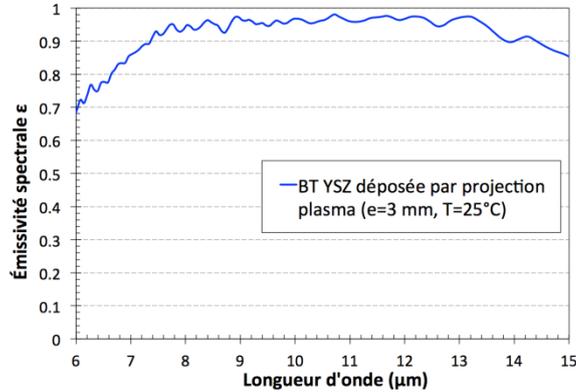


Figure 5.6 : Émissivité spectrale à température ambiante dans le domaine $7\text{-}14 \mu\text{m}$ d'une BT YSZ de 3 mm d'épaisseur déposée par projection plasma.

La zircone YSZ présente une émissivité spectrale ε_λ quasi-constante d'environ 0.94 entre 8 et $13 \mu\text{m}$. L'émissivité intégrée en fonction de la température du revêtement T_s dans le domaine $8\text{-}13 \mu\text{m}$ est calculée par l'expression suivante :

$$\epsilon(T_s) = \frac{\int_8^{13} \varepsilon_\lambda L^0(\lambda, T_s) d\lambda}{\int_8^{13} L^0(\lambda, T_s) d\lambda} \quad (5.7)$$

où $L^0(\lambda, T_s)$ est la luminance du corps noir à la température T_s et à la longueur d'onde λ . En supposant que l'émissivité spectrale ϵ_λ reste constante entre 20°C et 150°C, l'émissivité intégrée dans cette plage de longueur d'onde est également constante. **Le coefficient d'échange radiatif h_r a donc été calculé en fonction de la température en considérant une valeur d'émissivité constante de 0.94 entre 25°C et 150°C.**

Un modèle numérique 2D de la section du revêtement (Figure 5.7 (a)) est également créé avec le logiciel COMSOL 4.4 afin de compléter l'étude analytique et de valider les conditions expérimentales permettant de révéler le défaut pour cette géométrie d'échantillon particulière. Les calculs sont réalisés en conservant les différents paramètres décrits dans le Tableau 5.1 et en supposant les surfaces latérales de l'échantillon isolées thermiquement afin de respecter les hypothèses du modèle stationnaire. Le coefficient d'échange convectif h_c est de nouveau calculé en utilisant la corrélation de Churchill et Chu.

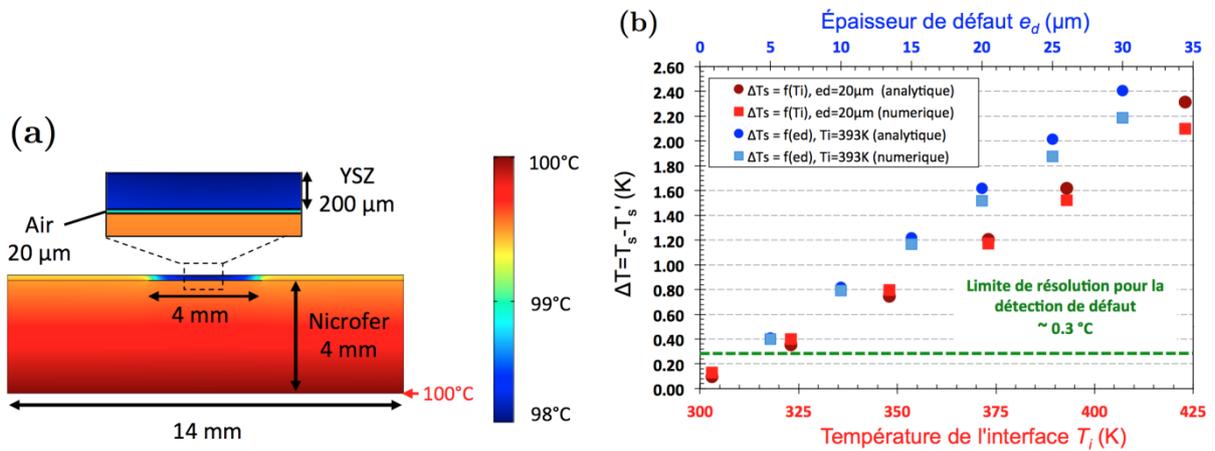


Figure 5.7 : (a) Schéma de la géométrie 2D utilisée pour le calcul numérique de la distribution des flux de chaleur en conditions stationnaires dans un échantillon revêtu d'une BT de 200 µm d'épaisseur (cf. Figure 5.3) chauffé en face arrière, (b) différence de température en surface ΔT_s entre la zone du défaut et les zones saines calculée numériquement et analytiquement pour ce même échantillon en fonction de la température à l'interface céramique/métal et de l'épaisseur du défaut.

L'évolution de la différence de température ΔT_s avec la température de l'interface T_i entre 25°C et 170°C, pour une BT de 200 µm d'épaisseur contenant un défaut typique de BT sol-gel d'épaisseur $e_d = 20$ µm, est tracée sur la Figure 5.7 (b). Les résultats obtenus avec le modèle analytique 1D et le modèle numérique 2D sont en assez bon accord sur cette plage de température. On constate qu'une température de 100-120°C en face arrière du substrat suffirait pour produire une différence de température en surface supérieure à 1°C pour cette épaisseur de défaut typique. La différence de température limite de détection des défauts par thermographie IR est aussi fortement dépendante de l'épaisseur des défauts. Les effets de l'épaisseur sur la différence de température en surface sont également représentés sur la Figure 5.7 (b) pour une température d'interface de 120°C. Dans ces condi-

tions, on remarque que la différence de température obtenue avec le défaut pré-calibré effectivement créé de 8-12 μm d'épaisseur n'est plus que de 0.6-0.8°C.

Il est à noter que les calculs de la différence de température ΔT_s sont assez sensibles aux hypothèses du modèle. La Figure 5.8 ci-dessous illustre les effets des variations relatives du coefficient d'échange convectif h_c , qui peut constituer un paramètre difficile à maîtriser dans le cas de la convection libre, autour de la valeur calculée par la corrélation de Churchill et Chu dans le cas d'une température de l'interface $T_i = 120^\circ\text{C}$ pour une BT de 200 μm d'épaisseur contenant un défaut typique de BT d'épaisseur $e_d = 20 \mu\text{m}$. La différence de température varie de manière linéaire avec le coefficient h_c et une variation d'environ 30% en valeur absolue de ce-dernier entraîne une variation de l'ordre de 20 % de la différence de température ΔT_s . Le calcul de la résistance thermique de rayonnement (cf. Annexe 3) qui a motivé le choix de négliger la contribution du transfert radiatif au niveau du défaut ne tient également pas compte du fait que celui-ci est une cavité fermée. Enfin, le modèle ne prend pas en compte la résistance thermique de contact entre le moyen de chauffage et l'échantillon. La prédiction de la différence de température nécessiterait ainsi d'identifier précisément les paramètres du modèle. Cependant, l'objectif principal de l'étude est de simplement démontrer la faisabilité de la détection du défaut par thermographie IR de manière qualitative dans un premier temps.

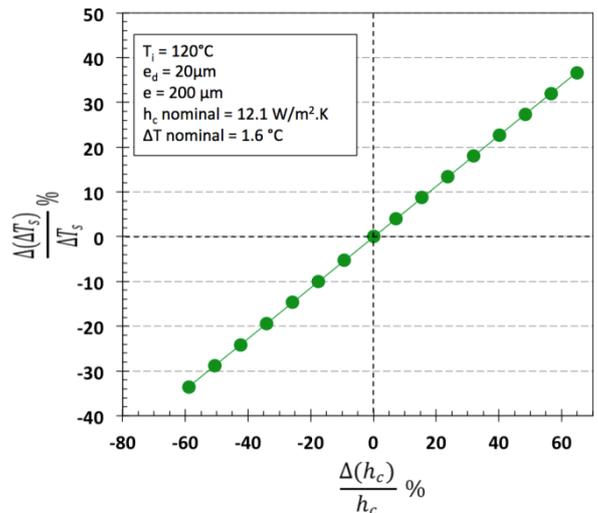


Figure 5.8: Évolution de la variation relative de la différence de température ΔT_s en fonction de la variation relative du coefficient d'échange convectif h_c autour de la valeur nominale déterminée par la corrélation de Churchill et Chu, pour une BT de 200 μm d'épaisseur contenant un défaut de 20 μm d'épaisseur et une température d'interface $T_i = 120^\circ\text{C}$.

La mesure de température en surface du revêtement est réalisée expérimentalement à l'aide d'une **caméra FLIR sc 325 non refroidie étalonnée sur la plage 30-150°C**, équipée d'une **lentille de focale 30 mm** et opérant dans le domaine **7.5-13.5 μm** , dans lequel la zircone YSZ peut être considérée comme un corps gris opaque avec une émissivité de 0.94 (cf. Figure 5.6). La limite de détection ΔT_{min} pour cette caméra peut être calculée par l'expression

$$\Delta T_{min} = 6. \sigma = 0.3 \text{ } ^\circ\text{C} \quad (5.8)$$

où $\sigma = 0.05 \text{ } ^\circ\text{C}$ correspond à la différence de température équivalente de bruit (DTEB) de la caméra à température ambiante, supposée toujours valide autour de 100-120°C. L'épaisseur de défaut minimale correspondante dans cette configuration ($T_i = 120^\circ\text{C}$) serait donc de l'ordre de 5 μm (Figure 5.7 (b)). Le défaut pré-calibré obtenu expérimentalement (8-12 μm) devrait donc générer une différence de température supérieure à la limite de détection de la caméra. Enfin, la résolution latérale calculée à partir de la projection d'un pixel dans le plan de l'échantillon à une distance d'observation de 0.55 m est significativement inférieure à la dimension latérale du défaut créé ($\sim 0.46 \text{ mm}$ contre $2.5 \times 14 \text{ mm}^2$).

1.4.2 Résultats expérimentaux

La méthode de CND par thermographie IR en conditions stationnaires décrite au paragraphe précédent a été appliquée à l'échantillon déjà présenté au paragraphe 1.3, pour lequel la présence d'une zone de décohésion du revêtement de 2.5 mm de large et 8-12 μm d'épaisseur a été confirmée *a posteriori* (Figure 5.5).

L'échantillon est placé horizontalement sur sa face non revêtue sur une plaque chauffante permettant le chauffage contrôlé entre 25°C et 400°C (Figure 5.9 (a)). Une mince couche de pâte thermique en silicone est utilisée pour améliorer le contact thermique entre l'échantillon et la plaque chauffante. Un porte échantillon spécifique constitué de plaques en mica de 10 mm d'épaisseur recouvertes de 2 mm de feutre céramique isolante (Minco) est utilisé pour isoler thermiquement les côtés de l'échantillon et pour masquer les émissions thermiques de la plaque. Une fois l'état stationnaire atteint, les cartes de température en surface sont enregistrées à l'aide de la caméra IR présentée au paragraphe 1.4.1 précédent, positionnée à la verticale de l'échantillon à une distance de 55 cm. Dans cette configuration, la surface de l'échantillon (14x14 mm^2) correspond approximativement à une surface de 30x30 pixels sur la matrice 320x240 de la caméra. La température est déterminée en utilisant la valeur d'émissivité de la zircone dans la plage 8-14 μm (0.94).

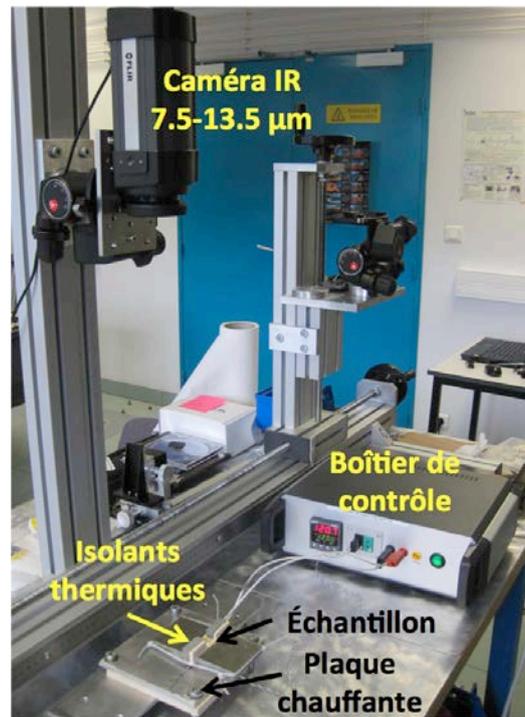


Figure 5.9 : Dispositif expérimental de CND par thermographie IR utilisé.

La Figure 5.10 (a) présente une carte de température de la surface de l'échantillon enregistrée pour une température de la plaque de 120°C . L'échelle des couleurs décrit ici une amplitude de 1°C seulement afin de mettre en évidence certaines régions du champ de température. On remarque au centre droit de l'échantillon une inhomogénéité de celui-ci, causée par la présence d'une région moins chaude dont la position, la forme et la largeur sont compatibles avec celles de la zone de décohésion présente dans cet échantillon (cf. Figure 5.3 et Figure 5.5). Cependant, contrairement à celle-ci, l'inhomogénéité n'est pas traversante et est légèrement plus élargie au centre de l'échantillon.

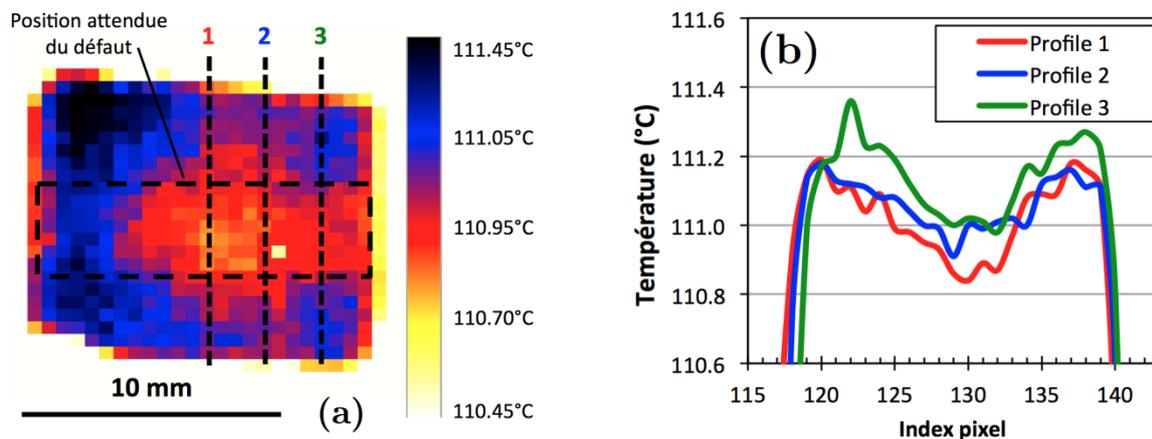


Figure 5.10: (a) Carte de température mesurée à la surface de l'échantillon pour $T_{\text{plaque}}=120^{\circ}\text{C}$, (b) profils de température en surface correspondant aux lignes en pointillées sur la carte de température.

La Figure 5.10 (b) présente les profils de température à travers cette inhomogénéité le long des trois lignes en pointillé tracées sur la Figure 5.10 (a). L'allure de ces profils est similaire à celle de ceux typiquement observés dans la solution numérique de l'échantillon contenant un défaut, non montrée ici. Ces résultats **confirmeraient la possibilité de détecter le défaut pré-calibré par la méthode de thermographie IR choisie**. L'élargissement de la zone « froide » au-delà des dimensions latérales du défaut (2.5 mm) pourrait être lié à la propagation du défaut lors du traitement thermique de frittage qui a déjà été constatée sur la Figure 5.5 (d). Par ailleurs, la présence du défaut n'a été confirmée qu'au centre de l'échantillon, et il n'est pas exclu que le défaut ne soit pas complètement traversant. La différence de température constatée, de l'ordre de 0.2°C à 0.3°C, est du même ordre de grandeur que la limite de détection ΔT_{min} déterminée au paragraphe 1.4.1. La taille de défaut théorique correspondante, inférieure à 5 μm (cf. Figure 5.7 (b)), ne correspond pas à celle réellement constatée (8-12 μm). Le faible écart de température observé par rapport à celui prédit est probablement lié aux approximations du modèle thermique déjà identifiées au paragraphe 1.4.1 (conditions de convection libre difficiles à maîtriser, résistance thermique de contact, pertes de chaleur latérales etc.). Le modèle ne tient également pas compte de certaines spécificités de l'échantillon telles que la porosité importante du revêtement et la présence du réseau de microfissures perpendiculaires au substrat (cf. Figure 5.4) etc. Malgré cela, **cette méthode simple en conditions stationnaires illustre bien de manière qualitative le potentiel des méthodes de thermographie IR pour l'investigation des défauts de type « décohésions localisées » dans les BT**.

1.5 CND par fluorescence

1.5.1 Dispositif expérimental

L'évaluation de l'intensité de fluorescence émise par la couche fonctionnalisée YSZ:Eu³⁺ ou YSZ:Er³⁺ présente dans chaque échantillon est réalisée à température ambiante en illuminant les échantillons avec le **laser Nd:YAG à 532 nm** dont le faisceau est étendu à l'aide d'une lentille divergente de focale de -26 mm pour atteindre un diamètre d'environ 20-25 mm, afin de couvrir la surface de l'échantillon (Figure 5.11). Les images de l'intensité de fluorescence émise au niveau de l'interface avec le substrat sont enregistrées avec une **caméra CCD couleur équipée de filtres interférentiels** centrés sur les pics d'émission principaux (FWHM ~10 nm).

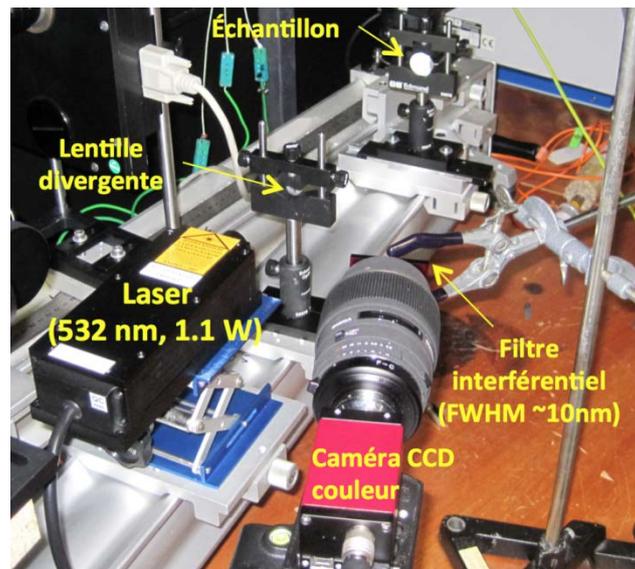


Figure 5.11 : Montage expérimental utilisé pour l'application de la méthode de CND par fluorescence accrue par réflectance.

1.5.2 Résultats

Les revêtements déposés sur des substrats en Nicrofer, qui auraient pu permettre la comparaison directe avec la méthode de CND par thermographie IR, n'ont pas pu être exploités pour l'application de la méthode de CND par fluorescence du fait de la diffusion supposée dans le revêtement d'atomes de fer depuis le substrat, qui inhibent leurs propriétés de fluorescence. Cette diffusion, qui provoque également un changement de couleur visible des revêtements (du blanc vers le brun), est probablement dû à l'épaisseur insuffisante de la barrière de diffusion à la surface du substrat (couche de TGO en alumine α -Al₂O₃, cf. Figure 5.5).

L'étude est donc menée principalement avec les revêtements dopés Eu³⁺ déposés sur les substrats en AM1, qui contiennent des défauts pré-calibrés moins optimisés, comme cela est illustré sur la Figure 5.12 (a). Ceux-ci présentent typiquement une surépaisseur sévèrement fissurée au niveau de la bordure du défaut. La grande fragilité des défauts résulte également en un écaillage partiel du revêtement, laissant la couche inférieure de zircon YSZ:Eu³⁺ exposée par endroit. Les zones concernées apparaissent ainsi très intenses en comparaison du reste de l'échantillon sur les cartes d'intensité de fluorescence aux longueurs d'onde d'émission principales des ions Eu³⁺, respectivement à 589 nm, 606 nm et 635 nm (Figure 5.12 (b)-(d)). **La méthode par fluorescence présente ainsi l'avantage de faciliter la détection de tels défauts (fissures larges et profondes, zones partiellement écaillées etc.).** Elle apparaît donc comme un outil potentiel complémentaire des méthodes d'analyse d'images en lumière blanche actuellement implémentées sur le pilote d'oxydation cyclique EVE du laboratoire, pour le suivi de la progression de ce type d'endommagement entre chaque cycle thermique.

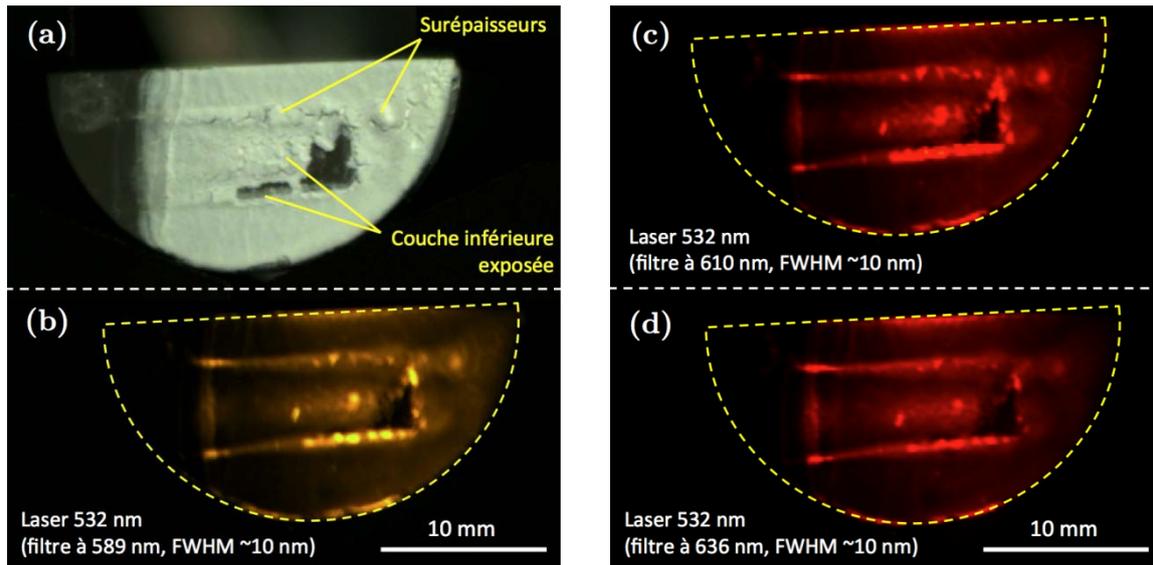


Figure 5.12: Photographies d'une BT sol-gel ($\sim 200 \mu\text{m}$ d'épaisseur) déposée sur un substrat base nickel (AM1) contenant une couche de zircone YSZ:Eu³⁺ et un défaut pré-calibré au niveau de l'interface céramique/métal (a) sous lumière blanche ; sous l'illumination du faisceau étendu à 532 nm d'un laser Nd:YAG et avec un filtre interférentiel (FWHM ~ 10 nm) centré sur les pics principaux d'émission des ions Eu³⁺ à (b) 589 nm, (c) 606 nm et (d) 635 nm.

On peut également noter sur ces cartes d'intensité une bande étroite au centre du défaut qui semble légèrement plus intense comparativement aux zones non endommagées alentour (Figure 5.12 (b)-(d)). Il est cependant difficile de conclure si cet effet est dû uniquement à la présence du défaut (fluorescence accrue par réflectance) plutôt qu'à une surépaisseur de la couche de zircone YSZ:Eu³⁺, ou encore à la densité de fissuration plus importante dans cette région (Figure 5.12 (a)). Par ailleurs, l'inhomogénéité de la surface d'éclairage (supposée gaussienne) résultant de la méthode choisie pour étendre le faisceau laser complique également l'interprétation des résultats. Il serait en revanche possible d'appliquer une correction de cet effet à partir de la connaissance du profil d'intensité de la zone éclairée.

La Figure 5.13 ci-dessous montre les images, en lumière blanche et sous illumination laser, de l'échantillon dopé avec des ions Er³⁺ contenant le défaut de 8-12 μm d'épaisseur caractérisé au paragraphe 1.3.2 (cf. Figure 5.5) et ayant fait l'objet de l'étude par thermographie IR au paragraphe 1.4. L'image sur la Figure 5.13 (b) correspond au signal transmis par un filtre interférentiel de largeur à mi-hauteur 10 nm centré à 636 nm, initialement sélectionné pour l'étude d'échantillons contenant des ions Eu³⁺ émettant à cette longueur d'onde, ce qui n'est pas le cas de l'échantillon présenté sur la Figure 5.13. On remarque, au centre de l'échantillon, la présence d'une zone où l'intensité du signal semble plus importante, dont la forme et l'emplacement correspondraient à ceux du défaut identifié sur les observations microstructurales (cf. Figure 5.5) et sur les images de thermographie IR (cf. Figure 5.10). On remarque également plusieurs zones de petite taille très intenses, localisées au niveau de la bordure de l'échantillon. Celui-ci ne contient cependant qu'une couche

fonctionnalisée avec des ions Er^{3+} n'émettant pas dans cette plage de longueur d'onde, et dont les propriétés de fluorescence sont de plus inhibées par la présence d'atomes de fer ayant diffusés depuis le substrat.

Les zones intenses observées en bordure d'échantillon sont supposées être liées à la fluorescence émise par les résidus du lubrifiant utilisé pendant la découpe de l'échantillon, dont les traces sont visibles sur la Figure 5.13 (a). Concernant la zone centrale, deux hypothèses qui pourraient avoir un lien avec le contraste des propriétés de réflexion causé par la présence du défaut, sont actuellement considérées. La première est qu'il s'agit du faible signal de fluorescence émis par la matrice et généré par le signal d'excitation, dont une partie serait émise dans cette plage de longueur d'onde. L'intensité plus importante dans la zone où est présente le défaut serait alors dû au phénomène de fluorescence accrue par réflectance. La seconde hypothèse est que le signal observé correspondrait à la part du signal laser partiellement transmis par le filtre, dont la présence du défaut accroît la proportion réfléchi vers la surface du revêtement dans la zone concernée. Il est raisonnable d'estimer que dans ce dernier cas, l'accroissement de la part de signal d'excitation réfléchi puisse augmenter la probabilité de générer d'avantage d'émissions de fluorescence dans une BT contenant une couche fonctionnalisée adaptée. Cette hypothèse reste néanmoins à confirmer sur des échantillons contenant à la fois un défaut optimisé et une couche fluorescente fonctionnelle.

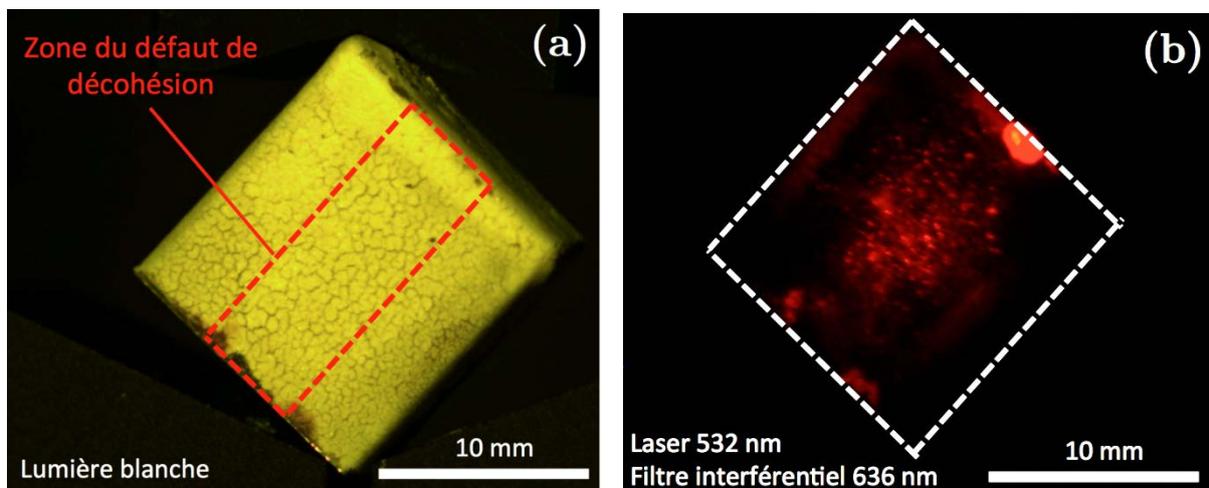


Figure 5.13: Photographies de la BT sol-gel ($\sim 200 \mu\text{m}$ d'épaisseur) déposée sur un substrat base nickel (Nicrofer) contenant une couche de zircone YSZ:Er^+ non fluorescente et un défaut pré-calibré au niveau de l'interface céramique/métal (précédemment étudiée en thermographie IR) (a) sous lumière blanche et (b) sous l'illumination du faisceau étendu à 532 nm d'un laser Nd:YAG et avec un filtre interférentiel centré à 636 nm (FWHM ~ 10 nm).

Ces résultats ne permettent pas à ce stade de conclure formellement quant à l'efficacité de la méthode de CND par fluorescence accrue par réflectance pour détecter des zones de décohésion à l'interface avec le substrat. Les premiers éléments sont cependant encourageants concernant l'utilisation d'une couche fluorescente proche de l'interface dans le but de faciliter l'identification et le suivi de la progression de défauts par ailleurs difficile-

ment détectables à partir des simples observations de la surface en lumière blanche, tels que la fissuration et l'écaillage partiel très localisé spécifiques au BT sol-gel [8,61], ainsi que potentiellement les zones de décohésion du revêtement. Les perspectives à court terme concernant la poursuite de cette étude sont avant tout l'amélioration du procédé de dépôt pour la fabrication de revêtements fonctionnalisés d'épaisseur homogène contenant des défauts plus optimisés tels que présenté au paragraphe 1.3.2 (cf. Figure 5.5). L'optimisation du moyen expérimental de mesure, avec notamment l'utilisation d'une source d'excitation plus homogène, comme par exemple un système de L.E.D. visibles, fait également partie des aspects à améliorer.

1.6 Comparaison des méthodes et conclusions

Les cycles thermiques subis en service par les BT génèrent des décohésions locales du revêtement de 10 μm à 20 μm d'épaisseur sur des distances pouvant excéder quelques millimètres, dont la coalescence provoque à terme l'écaillage. L'utilisation d'un **film de vernis lors de la préparation des substrats**, ultérieurement dégradé lors du traitement thermique de frittage des revêtements, **permet de générer avec succès une zone de décohésion indécélable en surface**. L'épaisseur de celle-ci (**8-12 μm**) est relativement **comparable à certains types de défauts réels** observables sur des revêtements ayant subi de nombreux cycles à haute température. Si la méthode permet un contrôle relativement bon des dimensions latérales des défauts pré-calibrés, le contrôle de l'épaisseur sans compromettre la tenue du revêtement est en revanche un peu plus délicat.

En **conditions stationnaires**, de tels défauts peuvent être détectés en combinant une excitation thermique en face arrière de l'ordre de 120°C et la mesure de température en surface par **thermographie IR**, grâce aux variations de la température en surface supérieure à 1°C prédites par certains modèles thermiques simples. **Cette méthode a permis de confirmer la présence du défaut** par ce biais, bien que le contraste de température observé (0.2-0.4°C), proche de la limite de détection de la caméra IR utilisée, soit assez faible pour un défaut de cette dimension. **Les résultats sont néanmoins prometteurs concernant le CND de défauts de ce type à l'aide de méthodes de thermographie IR et d'algorithmes de traitement des données plus avancés (ex. méthodes dynamiques, excitation pulsée ou modulée etc.)**

Les observations des propriétés de fluorescence, si elles n'ont pas permis de valider de manière formelle le principe de CND par fluorescence accrue par réflectance, ont **permis de faciliter la mise en évidence certains types de défauts caractéristiques de l'endommagement des BT sol-gel**. Les résultats sont **encourageants pour l'utilisation de BT fonctionnalisées et de méthodes d'imagerie de fluorescence pour la détection et l'étude des mécanismes d'endommagement des BT sol-gel**. L'optimisation du processus de fabrication des échantillons avec défauts pré-

calibrés, et l'optimisation du banc de mesure font notamment partie des points d'amélioration identifiés pour la suite.

Les résultats permettent difficilement à ce stade une comparaison directe des performances des deux méthodes concernant la détection des défauts pré-calibrés étudiés (ex. différence entre la taille de défaut détecté par rapport à la taille de défaut réelle). Néanmoins, certaines spécificités des deux méthodes identifiées ou évoquées permettent d'établir des comparaisons préliminaires des **avantages** et des **inconvenients des deux méthodes**, résumées dans le paragraphe suivant et le Tableau 5.2.

Afin d'estimer la résolution spatiale théorique de la méthode de thermographie IR pour la détection des défauts, l'analyse de la fonction de repère à une fente (FRF) a été réalisée dans les mêmes conditions que celles présentées au paragraphe 1.4.2 (caméra, objectif, température et distance d'observation) en mesurant la réponse thermique par rapport à une fente placée devant un corps noir à 100°C (cf. Annexe III). Cette première approche suppose que l'approche reste partiellement valable dans le cas d'une caméra matricielle. La taille de défaut minimal détectable de 0.52 mm déterminée par FRF (FRF de 50% pour une approche qualitative de détection) correspond à une matrice de 2x2 pixels sur le détecteur, soit un défaut de taille effective 0.92x0.92 mm en tenant compte de la projection de la taille d'un pixel dans le plan objet. Ces dimensions correspondent à une taille de zone de décohésion importante observée pour des niveaux de dégradation déjà avancés du revêtement. La résolution spatiale des caméras IR en général limite donc l'application de la méthode IR en ce qui concerne l'étude des premiers stades de l'endommagement causé par les mécanismes précurseurs de l'écaillage. La méthode de fluorescence offre de ce point de vue une meilleure résolution spatiale grâce à l'utilisation de caméra CCD présentant des pixels de taille bien plus petite (6.45 μm contre 25 μm dans le cas présent) et la disponibilité d'objectifs de plus grande focale (ex. $f=115$ mm, Figure 5.13). Dans les mêmes conditions d'observation, un défaut de 0.92 mm correspond à une matrice de 6x6 pixels, ce qui permet une meilleure appréciation de la taille et de la forme des défauts.

Les exemples disponibles dans la littérature [26,199] et les observations faites de la section des échantillons mettent en évidence l'existence, au cours de premiers stades de l'endommagement des revêtements, de microfissures de décohésion pouvant avoir plusieurs centaines de micromètres de long et dont l'épaisseur (< 5 μm , cf. Figure 5.5 (d)) est également largement inférieure au seuil de détection du dispositif expérimental de thermographie IR mis en place dans cette étude (environ 5 μm , cf. Figure 5.7 (b)). La dépendance des seuils de détection des méthodes de thermographie IR à l'épaisseur des défauts et à l'état thermique du système limite ainsi fortement l'application de ces méthodes pour le suivi *in situ* de BT en condition d'endommagement typiques des phases de refroidissement. Les méthodes de thermographie IR sont plus adaptées à l'investigation « *off-line* » de la présence potentielle de défauts de tailles importantes déjà présents, comme par exemple dans le cas des routines d'inspection des turbines lors des opérations de maintenance.

La méthode de CND par fluorescence, qui repose sur le **phénomène de fluorescence accrue par réflectance** pour révéler les défauts, serait quant à elle bien adaptée au suivi *in situ* de l'étape de formation de ces défauts précurseurs et de leur propagation. Les mécanismes sous-jacents devraient être en effet indépendants de l'épaisseur des zones de décohésion, ainsi que de l'état thermique du système. Contrairement aux méthodes de thermographie IR, cette technique nécessite néanmoins des revêtements dont l'architecture et les compositions spécifiques sont plus coûteuses et complexes à produire industriellement. De ce point de vue, la méthode de fluorescence accrue par réflectance apparaît plus appropriée pour les étapes amont de recherche et développement, dans le cadre par exemple de l'étude des mécanismes de formation des défauts précurseurs de l'écaillage. **Les méthodes de thermographie par IR et de fluorescence apparaissent ainsi comme des approches potentiellement complémentaires pour la détection et la caractérisation de défauts précurseurs de l'écaillage de BT à différents stades de leur évolution.** Toutes deux sont cependant sensibles à l'homogénéité des épaisseurs des revêtements. Cet aspect souligne une nouvelle fois la nécessité d'optimiser le procédé de dépôt de trempage-retrait afin de pouvoir envisager en premier lieu l'optimisation de la mise au point des méthodes sur des défauts pré-calibrés, mais aussi, à long terme, pour le diagnostic de défauts réels générés en conditions de service.

	Thermographie IR	Fluorescence accrue par réflectance
Avantages	<p>Pas de modification de la BT requise</p> <p>Techniques bien établies (nombreuses méthodes et algorithmes d'analyse des données disponibles au niveau industriel)</p>	<p>Limite de détection indépendante de l'épaisseur du défaut (contraste d'indices optiques)</p> <p>Potentiellement indépendante de l'état thermique du système (mesure <i>in situ</i>)</p> <p>Plus grande résolution spatiale des caméras CCD</p>
Inconvénients	<p>Le seuil de détection dépend de l'épaisseur des défauts</p> <p>État thermique du système contraint</p> <p>Moins bonne résolution spatiale des caméras IR</p>	<p>Requiert des BT fonctionnalisées avec des couches fluorescentes</p> <p>Méthode au stade expérimental, manque de données concernant les performances</p>
Domaine d'application privilégié pressenti	<p>Routines d'inspection (détection <i>off-line</i> de défauts déjà avancés en taille et en épaisseur)</p>	<p>Étude <i>in situ</i> des mécanismes d'endommagement (ex. formation des défauts pendant les phases de refroidissement)</p>

Tableau 5.2 : Résumé des principaux avantages et inconvénients estimés des méthodes de thermographie IR et de fluorescence accrue par réflectance pour le CND de l'endommagement pré-écaillage de BT.

2. Étude du potentiel du luminophore YSZ:Er³⁺ en tant que marqueur de l'histoire thermique

2.1 Contexte et objectifs

La mesure des températures auxquelles sont exposés les composants de turbines aéronautiques constitue une étape clé dans le développement des pièces de moteurs par les constructeurs. Les peintures thermiques constituent le moyen actuel de mesure de la température « vue » (**histoire thermique**) par les composants d'une turbine après un temps court de fonctionnement de cette dernière en conditions supposées stationnaires à partir de changements de couleur thermoactives [78,79]. Celles-ci possèdent néanmoins un certain nombre d'inconvénients déjà mentionnés au Chapitre 1 (section 1.2.3 p. 36) poussant les constructeurs à rechercher et à développer des solutions alternatives.

L'une des solutions à l'étude actuellement, et ayant déjà fait l'objet de plusieurs brevets [14,113,220,221], est l'utilisation de **marqueurs photoluminescents** pour lesquels des modifications permanentes de leurs propriétés d'émission en fonction de la température à laquelle ils ont été exposés et de la durée d'exposition constitue un indicateur de l'histoire thermique du matériau. Les travaux de thèse menés par Lisa Pin [8,30] ont montré que les poudres d'aérogel de YSZ:Sm³⁺ présentent certaines caractéristiques des marqueurs de l'histoire thermique décrites précédemment (évolution permanente de l'intensité émise avec la température lors de traitements thermiques longs, cf. Chapitre 1 partie 3.2.2.iii). L'objectif de l'étude présentée ici est l'investigation du potentiel de **la poudre d'aérogel de zircon YSZ:Er³⁺** en tant que marqueur de l'histoire thermique. Dans ce but, la sensibilité à la température dans la plage **950-1150°C** de ses propriétés d'émission pour des traitements thermiques isothermes de courte durée, i.e. compatible avec les temps de test réalisés en laboratoires de développement industriels avec des peintures thermiques (typiquement de trois à cinq minutes) [78-80], est déterminée. Les mécanismes mis en jeu, notamment les liens avec les évolutions microstructurales du matériau, sont également étudiés. Finalement, un concept de marqueur robuste de l'histoire thermique est proposé, basé sur des luminophores YSZ:Er³⁺ et YSZ:Eu³⁺ synthétisés par voie sol-gel.

2.2 Potentiel des luminophores YSZ:Ln³⁺ en tant que marqueurs de l'histoire thermique

2.2.1 Principe des marqueurs de l'histoire thermique fluorescents basés sur l'évolution du degré de cristallinité

Le concept de marqueur photoluminescent de l'histoire thermique pour les environnements de turbine est développé depuis le milieu des années 2000 [113]. Il repose sur la

possibilité de déterminer la température « vue » par un luminophore lors d'un traitement thermique antérieur à partir de la mesure de ses propriétés de fluorescence à température ambiante (« *off-line* »). Sensible aux conditions du traitement thermique (température et durée d'exposition), il subit des changements physiques et/ou chimiques permanents à l'échelle atomique qui se répercutent sur ses propriétés d'émission de fluorescence spectrales (longueur d'onde, intensité) et/ou temporelles (temps de vie). Ces variations sont mesurables par la suite à température ambiante de manière quantitative et non ambiguë à l'aide d'équipements standards de spectroscopie et d'analyse de la fluorescence.

À l'heure actuelle, les changements de phase cristalline [222], l'oxydation des ions activateurs [154–156,223], la diffusion d'activateurs ou d'espèces inhibitrices/sensibilisatrices, et l'accroissement du degré de cristallinité [76,113,114,153] constituent les quatre mécanismes principaux affectant les propriétés d'émission de manière permanente (en l'absence de traitement thermique supplémentaire) pouvant être exploités pour le développement de ce type de marqueur (cf. Chapitre 1 partie 3.2.2.iii). Cependant, **l'accroissement du degré de cristallinité constitue une approche particulièrement intéressante dans le cadre des luminophores céramiques produits par voie sol-gel**, ou tout autre procédé de chimie douce. Ceux-ci présentent en effet, dans la majorité des cas, une **structure amorphe ou semi-cristalline après synthèse** du fait des faibles températures impliquées dans leur fabrication, typiquement inférieures à 600-800°C [157–161].

De nombreuses études, portant sur les activateurs Eu³⁺ (matrices ZrO₂[162], YAG[224], Y₂O₃[225,226], YVO₄[227], CaY₂Si₃O₁₂[228]), Er³⁺ (matrices ZrO₂[229], Gd₂TiO₇[230]), Tb³⁺ (matrices Y₂O₃[226] et Y₂SiO₅[76]), Pr³⁺ (matrice PbO-Sb₂O₃-B₂O₃[231]) et Ce³⁺ (matrice YAG[232]), ont ainsi montré que **l'intensité des émissions de fluorescence à température ambiante**, inexistantes ou faibles dans le cas de la structure amorphe ou semi-cristalline initiale, **augmente significativement avec l'accroissement du degré de cristallinité** suite à des traitements thermiques à haute température, typiquement dans la plage 800-1300°C (d'un facteur 2 à 30 pour l'intensité maximale des pics selon les cas). Cet effet s'accompagne d'un affinement des pics d'émission, ainsi que généralement d'une **augmentation du temps de vie de fluorescence** [76,162,224,230,231].

Bien que les activateurs lanthanides soient presque isolés du réseau hôte par les orbitales $4f$ de leur structure électronique, ils sont malgré tout affectés par ce dernier de manière visible. À l'état amorphe, la structure électronique de bande bien définie n'existe pas et le champ cristallin n'est pas uniforme. Il existe ainsi une grande diversité d'environnements de symétrie locaux autour des ions activateurs situés sur des sites cristallographiques non équivalents, qui affecte la distribution des niveaux d'énergie. Cela peut se traduire sur les spectres par l'élargissement des pics et un caractère multi-exponentiel de l'extinction du signal. En outre, la présence des nombreux défauts cristallographiques de la structure désordonnée peut également générer des voies de relaxation non radiatives addi-

tionnelles, contribuant à réduire l'intensité des émissions et le temps de vie du signal. La cristallisation a pour effet d'harmoniser l'environnement des ions activateurs en les intégrant dans le réseau cristallin, et supprime de nombreux défauts de la structure. Cela se traduit par l'accroissement de l'intensité émise, la séparation et l'affinement des pics d'émission, et l'augmentation de la valeur du temps de vie [76,114,224,226,230].

Les propriétés d'émission de ces luminophores sont donc dépendantes de la proportion de phase cristallisée dans le matériau. Le phénomène de cristallisation présente l'intérêt d'intervenir de manière progressive et continue au fur et à mesure que la température ou la durée d'exposition augmente (mobilité des atomes thermo-activée). Le modèle phénoménologique développé par Johnson, Mehl, Avrami et Kolmogorov [233–235], largement utilisé pour l'étude de la cinétique de cristallisation de matériaux polymères, mais également de céramiques synthétisés par voie sol-gel telles que la zircone [157,161], définit la fraction volumique de matériau cristallisé α à l'instant t en conditions isothermes par l'expression :

$$\alpha = 1 - e^{-K_\alpha(T).t^n} \quad (5.9)$$

avec $n=1-4$ une constante dépendante du mécanisme de cristallisation et $K_\alpha(T)$ la constante de vitesse de cristallisation à la température T . L'évolution de cette dernière avec la température T est généralement modélisée par un modèle de type Arrhenius [157,161,236] :

$$K_\alpha(T) = A. e^{-\frac{E_\alpha}{k_B T}} \quad (5.10)$$

où k_B est la constante de Boltzmann et A et E_α représentent le facteur de fréquence et l'énergie d'activation de la cristallisation respectivement. Les équations (5.9) et (5.10) montrent que la fraction de matériau cristallisé en conditions isothermes ne dépend que de la température et de la durée d'exposition. Ainsi, si la cristallisation d'un luminophore amorphe ou semi-cristallin, dont les propriétés de fluorescence dépendent du taux de cristallinité, peut être réalisée de manière contrôlée (ex. traitement thermique en conditions stationnaires pendant une durée déterminée), alors ses propriétés de fluorescence sont directement un indicateur de la température vue par le matériau. Un étalonnage approprié des propriétés de fluorescence en fonction de la température pour des traitements thermiques isothermes de durée contrôlée permettrait donc l'utilisation du luminophore en tant que marqueur de l'histoire thermique.

2.2.2 Potentiel des luminophores YSZ:Ln³⁺ synthétisés par voie sol-gel

Les poudres d'aérogel de zircone YSZ:Ln³⁺ de compositions optimisées synthétisées dans ces travaux (cf. Chapitre 3) présentent un certain nombre de caractéristiques suggérant la viabilité de leur utilisation en tant que marqueurs de l'histoire thermique tels que définis au paragraphe 2.2.1 précédent.

La Figure 5.14 ci-dessous montre l'évolution de la structure cristalline de poudres de zircon YSZ synthétisées par voie sol-gel entre l'état immédiatement consécutif au séchage des gels (standard et supercritique), et à la suite de différents traitements thermiques. Les poudres de xérogel et d'aérogel après séchage présentent chacune une **structure majoritairement amorphe** du fait des très faibles températures impliquées dans le procédé (70°C et 270°C respectivement), bien que la présence de pics de diffraction larges de très faible intensité sur le diagramme de la poudre d'aérogel indique un début de cristallisation. Après calcination à 700°C pendant deux heures, la poudre d'aérogel présente un diagramme de diffraction caractéristique de la phase quadratique métastable t' de la zircon. Cependant, **la cristallisation reste à ce stade toujours incomplète**, comme le montre l'augmentation significative de l'intensité et l'affinement des pics de diffraction après un traitement thermique supplémentaire de 2h à 1100°C .

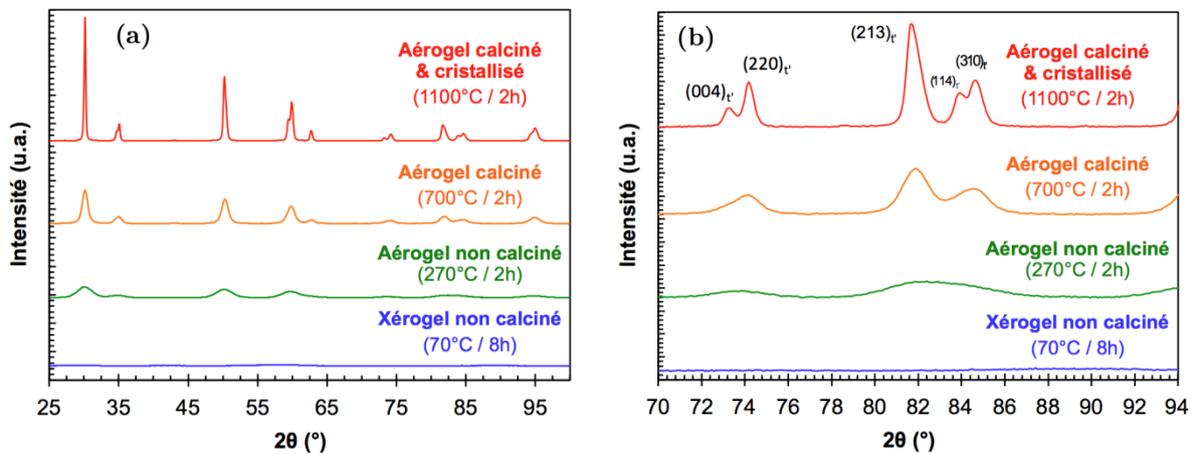


Figure 5.14: Comparaison des diagrammes de DRX dans les domaines angulaires (a) $2\theta=25^{\circ}$ - 100° et (b) $2\theta=70^{\circ}$ - 94° de poudres de zircon YSZ préparées par voie sol-gel ayant subis différents traitements thermiques : xérogel sec ($70^{\circ}\text{C} - 8\text{h}$), aérogel sec non calciné ($270^{\circ}\text{C} - 2\text{h}$), puis calciné 2h à 700°C ($100^{\circ}\text{C}/\text{h}$), et traité thermiquement 2h à 1100°C ($100^{\circ}\text{C}/\text{h}$).

La présence de nombreux résidus organiques produisant une fluorescence bleue intense dans les poudres d'aérogel et de xérogel secs ne permet pas d'étudier les propriétés de fluorescence des ions Ln^{3+} dans ces dernières. En revanche, l'augmentation du degré de cristallinité entre la poudre calcinée à 700°C et celle traitée par la suite à 1100°C s'accompagne également d'une augmentation de l'intensité de fluorescence émise par les zircons $YSZ:Ln^{3+}$ (Figure 5.15 (a)-(e)). Celle-ci est particulièrement marquée dans le cas de la zircon **$YSZ:Er^{3+}$** pour laquelle **l'intensité maximale des principaux pics** à 545 nm et 562 nm, quasiment nulle après calcination à 700°C , est **multipliée par un facteur >50 après 2h à 1100°C** (Figure 5.15 (d)), contre 1.7 à 5 pour les autres activateurs étudiés (Figure 5.15 (a), (b), (c) et (e)). Le temps de vie de fluorescence du pic à 562 nm augmente en outre de 16 μs initialement à 43 μs après le traitement thermique à 1100°C .

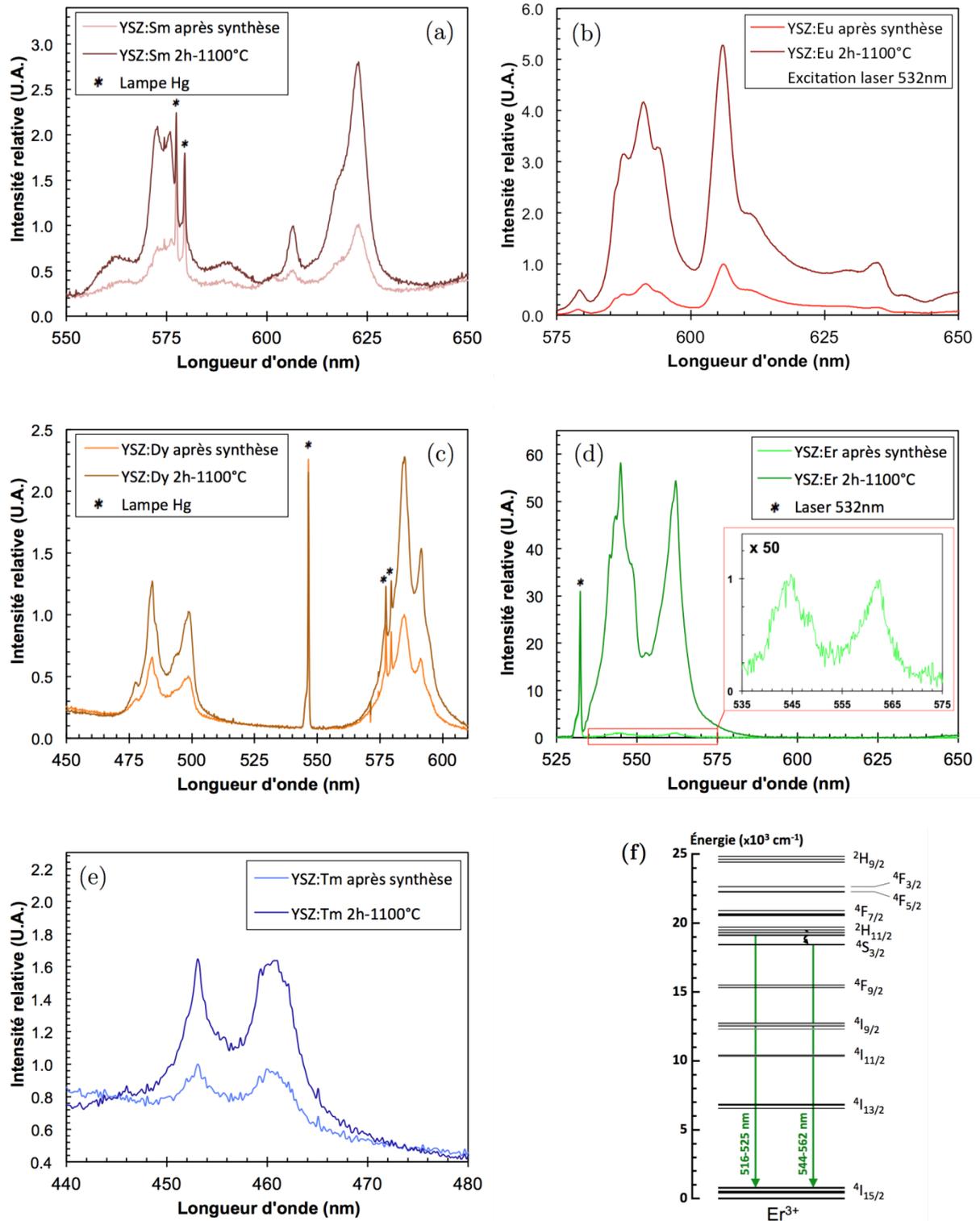


Figure 5.15: Comparaison des spectres de fluorescence de poudres d'aérogel YSZ:Ln³⁺ dans leur état d'après synthèse et après un traitement thermique supplémentaire de 2h à 1100°C : (a) YSZ:Sm³⁺ 1.63 mol% (excitation UV), (b) YSZ:Eu³⁺ 2 mol% (excitation laser 532 nm), (c) YSZ:Dy³⁺ 1.5 mol% (excitation UV), (d) YSZ:Er³⁺ 1.47 mol% (excitation laser 532 nm), (e) YSZ:Tm³⁺ (excitation UV) ; (f) structure électronique des ions Er³⁺ [237].

Cette différence de comportement pourrait s'expliquer par la structure électronique des ions Er³⁺ qui, à la différence des autres activateurs, ne présente pas de gap énergétique marqué (Figure 5.15 (f)). La présence de nombreux niveaux rapprochés entre les niveaux émetteurs ²H_{11/2} et ⁴S_{3/2} et le niveau fondamental ⁴I_{15/2} pourrait en effet favoriser l'existence de modes de relaxation non radiatifs lorsque les ions se trouvent dans un environnement désordonné. Les composés produits par voie sol-gel à des températures inférieures à 800°C peuvent également contenir des traces résiduelles de précurseurs et des résidus organiques issues de la combustion de ces derniers, sous forme de groupe hydroxydes HO⁻, carboxyles CO₃⁻ et nitrates NO₃⁻, dont les énergies de phonon élevées en font des inhibiteurs efficaces de la fluorescence [76,114,162,230]. La structure électronique particulière des ions Er³⁺ rend cet activateur particulièrement vulnérable à l'inhibition par ce biais [230].

La dépendance apparente et importante observée de l'intensité des émissions de la poudre d'aérogel de zircon YSZ:Er³⁺ au degré de cristallinité laisse supposer que ce luminophore peut être utilisé en tant que marqueur de l'histoire thermique. À l'état de poudre d'aérogel, sa sensibilité à la température a donc été analysée par le biais d'une campagne de traitements thermiques isothermes courts dans la plage de température 900°C-1150°C. Celle-ci correspond à la plage haute température d'utilisation des revêtements de zircon YSZ et des nacelles en porcelaine pouvant contenir les poudres. L'étude a également été réalisée sur la poudre d'aérogel de zircon YSZ:Sm³⁺, marqueur de l'histoire thermique historiquement pressenti [8,30] et disponible en quantités importantes. Les résultats concernant ce luminophore, beaucoup moins sensible à la température (Figure 5.15 (a)), sont similaires à ceux obtenus avec la zircon YSZ:Er³⁺ et sont disponibles en Annexe IV. Enfin, il est important de noter que les résultats présentés dans la suite correspondent à un seul lot de poudre issue d'une unique synthèse. La reproductibilité des mesures d'une synthèse à l'autre n'est donc pas prouvée.

2.3 Étude de la cinétique des variations microstructurales et d'intensité de fluorescence à haute température du luminophore YSZ:Er³⁺

L'objectif de cette étude est de déterminer le temps de traitement thermique isotherme adéquat pour l'étude de la sensibilité à la température dans la plage 900-1150°C. Afin d'étudier les cinétiques d'évolution de la poudre d'aérogel de zircon YSZ:Er³⁺, différents lots de poudres sont traités thermiquement en conditions isothermes à la température minimale (900°C) et maximale (1150°C) de la gamme étudiée pendant un temps compris entre 5 min et 30 min, avant de subir une trempe à l'air.

2.3.1 Évolution de la microstructure et de l'intensité de fluorescence

La Figure 5.16 (a) présente l'évolution du pic de diffraction des rayons X le plus intense des poudres traitées thermiquement à 900°C ($2\theta=30^\circ$, famille de plans cristallins (101)), représentative des changements microstructuraux subis par les poudres. L'augmentation de l'intensité du pic de diffraction (+46 % au bout de 30 min) et la diminution de sa largeur à mi-hauteur avec la durée de traitement thermique sont modérées et progressives, mais indiquent malgré tout une amélioration de la cristallinité dès les cinq premières minutes écoulées. Celle-ci s'accompagne d'une augmentation de l'intensité des pics de fluorescence (Figure 5.16 (b) et (c)). On note toutefois que celle-ci reste peu significative (+0.25 %) à l'issue des 5 premières minutes, puis qu'il existe un possible effet de saturation au bout de 20 min de traitement (Figure 5.16 (c)), après quoi l'intensité émise est très proche de celle obtenue pour 30 min de traitement (facteur 2.5-2.7).

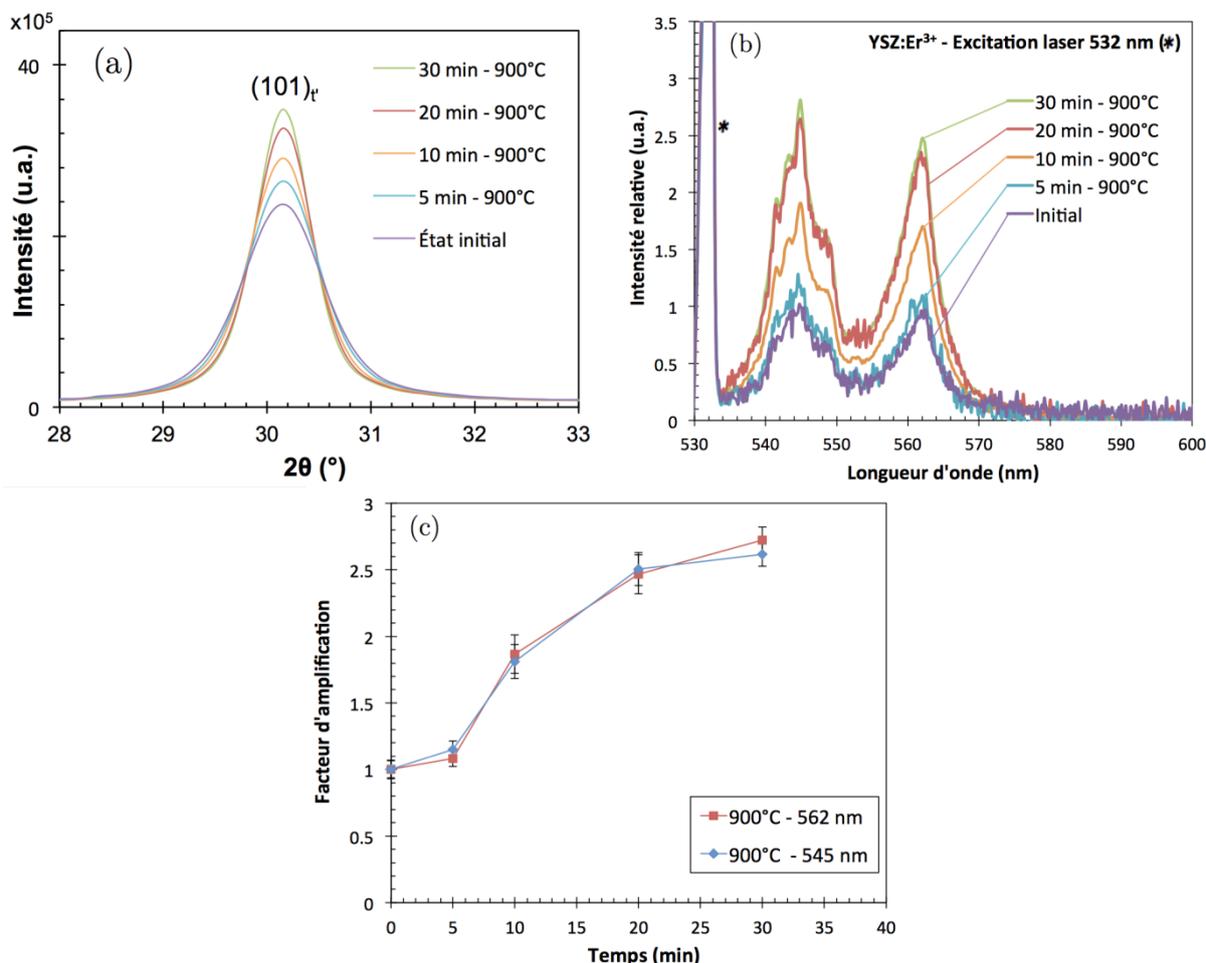


Figure 5.16: Évolution (a) du pic de DRX ($2\theta=30^\circ$) correspondant à la famille de plans cristallins (1 0 1), (b) des spectres de fluorescence et (c) de l'intensité intégrée des principaux pics de fluorescence de poudres d'aérogel de zircone YSZ:Er³⁺ avec la durée de traitement thermique en conditions isothermes à 900°C. Les spectres et les intensités intégrées sont normalisés par rapport à l'état initial (poudre d'aérogel calcinée à 700°C).

La cinétique de cristallisation est beaucoup plus importante à 1150°C (Figure 5.17 (a)) : on observe en effet une augmentation brutale de l'intensité du pic de diffraction à $2\theta=30^\circ$ (+175 %) et une forte réduction de la largeur à mi-hauteur (-66%) à l'issue des cinq premières minutes. Ce changement s'accompagne d'une augmentation très significative (>2000%) de l'intensité de fluorescence des deux principaux pics à 545 nm et 562 nm (Figure 5.17 (b) et (c)). Les changements cristallographiques et l'augmentation de l'intensité de fluorescence avec la durée d'exposition sont par la suite plus modérés, avec notamment l'absence d'évolution notable entre 20 min et 30 min de traitement (effet de saturation). Ainsi, les principales évolutions de la microstructure (augmentation du degré de cristallinité et de la taille des cristallites), et donc des intensités d'émission de fluorescence, ont lieu au cours des cinq premières minutes. À noter également que ces temps de traitement courts ne permettent pas d'atteindre l'état cristallographique final (cristallisation complète) supposé être obtenu à l'issue du traitement thermique de 2h à 1100°C (Figure 5.17 (a)), mais s'en rapproche beaucoup au-delà de 20 min à 1150°C. La différence des propriétés d'émission de fluorescence entre l'état obtenu après 30 minutes de traitement thermique à 1150°C et l'état final est cependant très marquée (Figure 5.17 (b) et (c)), ce qui suggère que pour des temps de traitement courts le luminophore YSZ:Er³⁺ pourrait être utilisé pour la détermination de température plus élevées. Il est cependant à ce stade difficile de conclure à ce sujet en raison de la relation exponentielle reliant la constante de vitesse de cristallisation $K_a(T)$ à la température (cf. équation 5.10).

Ces résultats corroborent l'hypothèse d'un lien entre le degré de cristallinité et les propriétés de fluorescence discutée au paragraphe 2.2. La cinétique de cristallisation beaucoup plus importante à 1150°C qu'à 900°C, du fait de sa dépendance exponentielle à la température (cf. équation 5.10), est à l'origine d'une sensibilité plus importante de l'intensité émise à la durée d'exposition à 1150°C (Figure 5.17 (c)), tandis qu'à 900°C, des temps plus long sont nécessaires pour produire une variation significative de celle-ci (Figure 5.17 (c)). Cependant, la dépendance en temps de l'évolution du degré de cristallinité (cf. équation 5.9 et Figure 5.17 (a)) provoque effet de saturation de l'augmentation de l'intensité émise au-delà de 20 min à haute température (Figure 5.16 (c) et Figure 5.17 (c)).

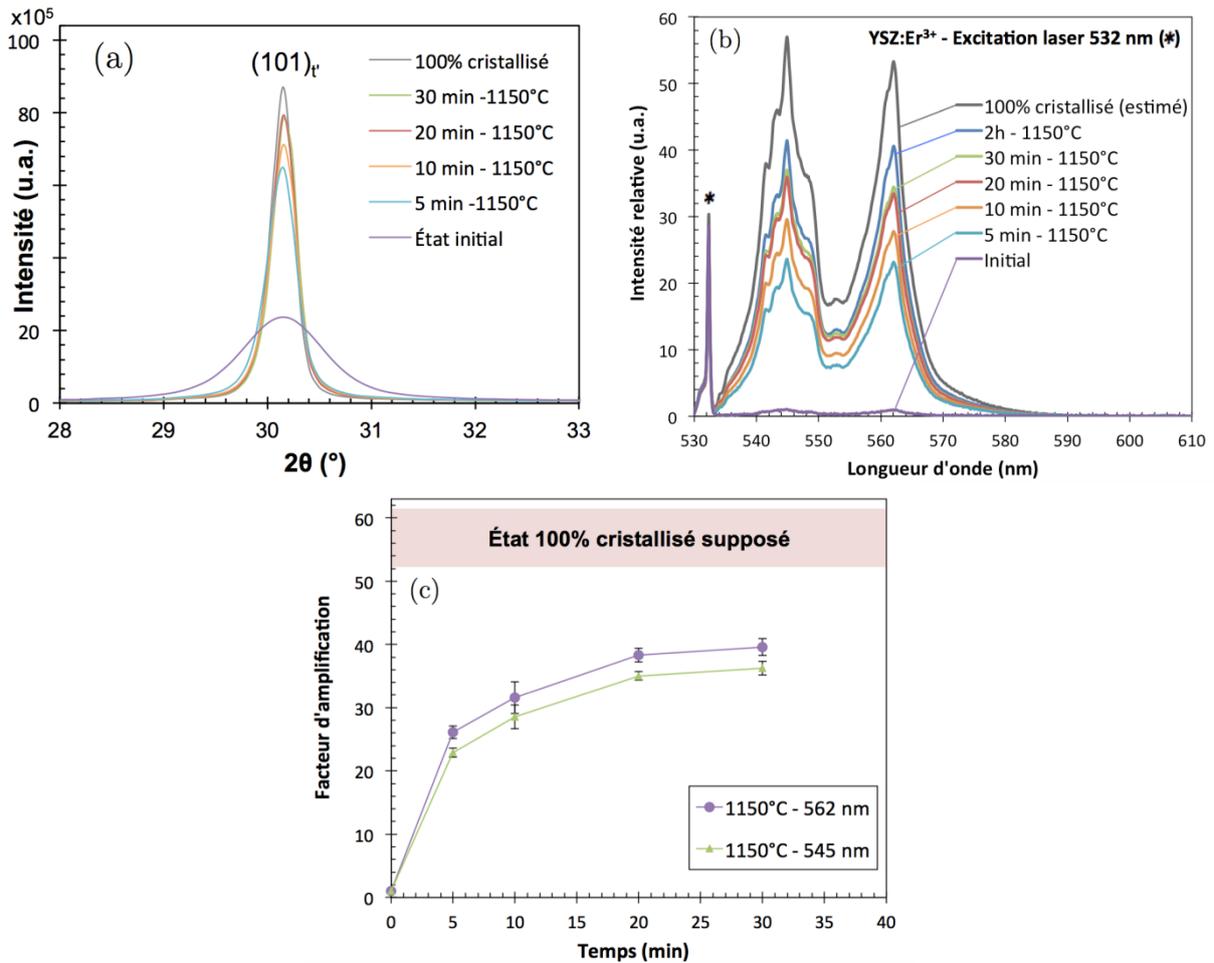


Figure 5.17: Évolution (a) du pic de DRX ($2\theta=30^\circ$) correspondant à la famille de plans cristallins (1 0 1), (b) des spectres de fluorescence et (c) de l'intensité intégrée des principaux pics de fluorescence de poudres d'aérogel de zircone YSZ:Er³⁺ avec la durée de traitement thermique en conditions isothermes à 1150°C. Les spectres et les intensités intégrées sont normalisés par rapport à l'état initial (poudre d'aérogel calcinée à 700°C).

2.3.2 Définition de la durée de traitement thermique

La durée d'exposition utilisée pour l'étude de la sensibilité à la température des propriétés de fluorescence est choisie de manière à générer un changement mesurable et non ambigu des propriétés de fluorescence à la température minimale de la plage étudiée (900°C) mais sans atteindre l'état final à la température maximale (1150°C).

Une durée de traitement thermique courte est ici possible mais peu intéressante pour une application de mesure de l'histoire thermique. En effet, comme cela est illustré sur la Figure 5.16 (c), une durée d'exposition de 5 min ou moins ne génère pas une augmentation significative de l'intensité de fluorescence à 900°C (+0.25%), tandis qu'inversement, la sensibilité à la durée d'exposition du luminophore YSZ:Er³⁺ est très élevée entre 0 et 5 min à 1150°C (Figure 5.17 (c)). Ce dernier point rend la détermination de l'histoire thermique à partir de l'intensité de fluorescence particulièrement sensible aux er-

reurs commises sur la durée de traitement thermique pour des temps très courts. Enfin, ce temps correspond également au temps moyen nécessaire pour que des conditions isothermes s'établissent dans le four après l'introduction de l'échantillon. Les variations des propriétés du matériau sont ainsi moins représentatives de la température de traitement thermique étudiée.

Entre 20 et 30 minutes, le luminophore YSZ:Er³⁺ présente l'avantage d'être beaucoup moins sensible à la durée d'exposition (Figure 5.16 (c) et Figure 5.17 (c)), ce qui permet de limiter le risque d'erreur de détermination de la température liées aux variations non désirées de la durée d'exposition. Il s'agit cependant de temps longs en comparaison des durées de test actuelles avec les peintures thermiques [78–80], ce qui nécessiterait donc des modifications importantes des procédures de test.

Une durée d'exposition de 15 minutes a donc finalement été retenue, qui représente un bon compromis entre la sensibilité à la durée d'exposition, l'accroissement du signal et le temps total de traitement thermique. Celle-ci est prévue pour générer un accroissement de l'intensité de fluorescence des pics principaux d'un facteur 2 à plus de 30 dans la plage 900°C-1150°C (Figure 5.16 (c) et Figure 5.17 (c)).

2.4 Étude de la sensibilité à la température du luminophore YSZ:Er³⁺

L'objectif de cette étude est de déterminer la sensibilité à la température des propriétés de fluorescence (intensité et temps de vie) de la poudre d'aérogel de zircon YSZ:Er³⁺ pour six traitements thermiques isothermes différents de 15 min entre 900°C et 1150°C suivis d'une trempe à l'air.

2.4.1 Effets de la température sur la structure cristalline

La Figure 5.18 (a) présente l'évolution des diagrammes de DRX des poudres de zircon YSZ:Er³⁺ en fonction de la température entre 900°C et 1150°C. On observe une augmentation de l'intensité des pics ainsi qu'un affinement de ces derniers avec la température, traduisant l'augmentation du degré de cristallinité et de la taille des cristallites par rapport à la structure tétragonale métastable initiale partiellement cristallisée. Cette évolution est continue et monotone, comme cela est illustré sur la Figure 5.18 (b) par l'évolution de l'indice de cristallinité relatif, défini arbitrairement par rapport à l'échantillon de poudre supposé totalement cristallisé à partir de l'intensité maximale du pic de diffraction le plus intense à $2\theta=30^\circ$, résultant des réflexions par la famille de plans cristallins (101). Bien qu'il ne corresponde pas exactement à la proportion réelle de phase cristallisée, cet indice est représentatif de l'évolution significative du taux de cristallinité des poudres par rapport à la poudre la mieux cristallisée disponible. Ainsi, pour cette plage de température et ce temps d'exposition de 15 min, celles-ci sont obtenues dans des états cristallogra-

priques bien distincts les uns des autres ainsi que bien distincts de l'état initial (semi-cristallin) et final (complètement cristallisé), donc susceptibles de produire des propriétés de fluorescence également distinctes.

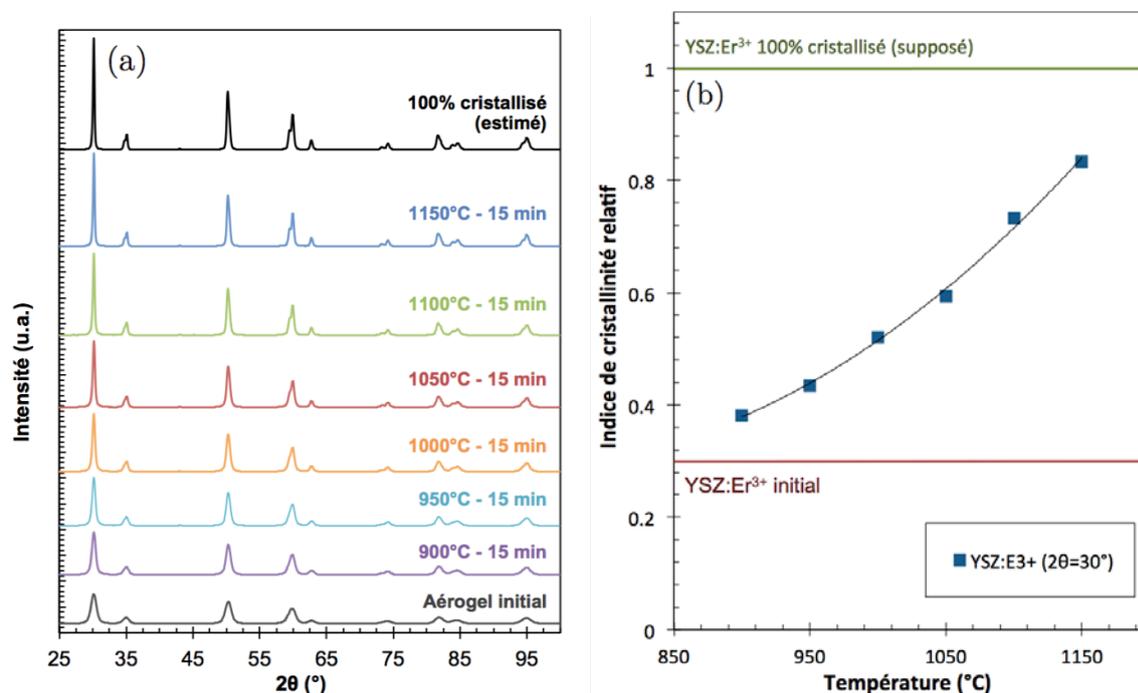


Figure 5.18: (a) Évolution des diagrammes de DRX et (b) de l'indice relatif de cristallinité de poudres de zircon $YSZ:Er^{3+}$ (défini par rapport à l'intensité maximale du pic de diffraction à 30° de la poudre supposée complètement cristallisée) pour différentes températures de traitement thermique entre $900^\circ C$ et $1150^\circ C$.

2.4.2 Effet de la température sur l'intensité de fluorescence

L'évolution du degré de cristallinité des poudres avec la température s'accompagne effectivement d'une augmentation significative de l'intensité de fluorescence émise avec la température (d'un facteur 2 à 50, Figure 5.19 (a)), résultat de l'élimination des défauts cristallins, de l'uniformisation de l'environnement des ions Er^{3+} , et possiblement de l'élimination d'impuretés organiques résiduelles inhibitrices de la fluorescence [76,114,224,226,230].

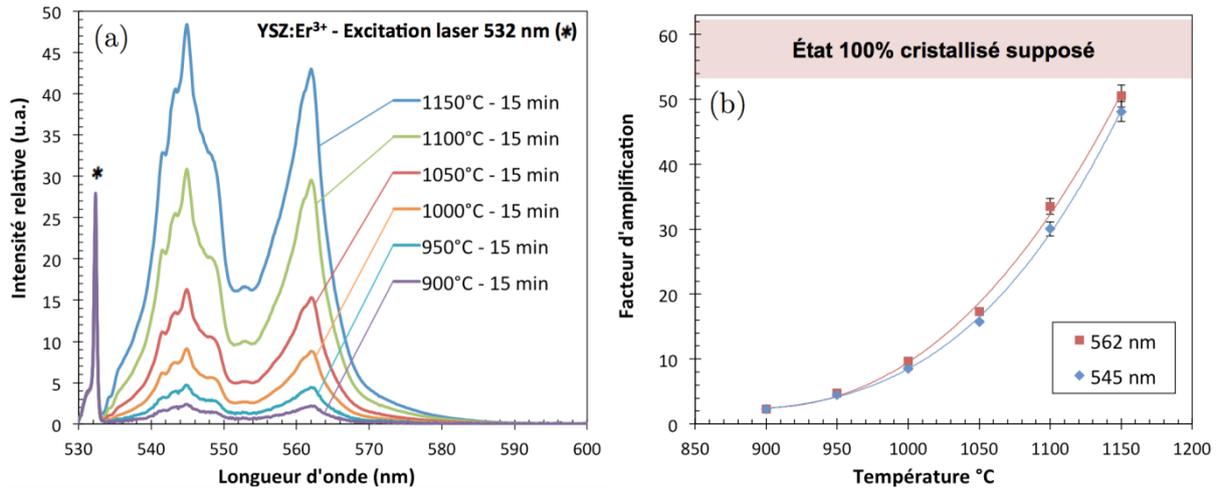


Figure 5.19: Évolution (a) des spectres de fluorescence et (b) des intensités intégrées des pics principaux de poudres d'aérogel de zircon YSZ:Er³⁺ avec la température lors de traitement thermique de 15 min en conditions isothermes suivi d'une trempe à l'air.

Les spectres et les intensités intégrées sont normalisés par rapport à l'état initial (poudre d'aérogel calcinée à 700°C).

La Figure 5.19 (b) présente l'évolution de l'intensité intégrée des deux pics principaux de fluorescence de la poudre d'aérogel de zircon YSZ:Er³⁺ avec la température. **L'intensité intégrée des émissions de ce luminophore augmente d'un facteur 2 à 50 par rapport au matériau initial entre 900°C et 1150°C.** Cette évolution est assez bien approchée empiriquement par un polynôme de degré trois (cf. Figure 5.19 (b)). La sensibilité du marqueur (polynôme de degré deux) augmente ainsi avec la température et est donc plus importante dans la plage 1100-1150°C. Ceci est particulièrement intéressant pour la détermination des températures dans cette plage, particulièrement critique en ce qui concerne l'endommagement et la durée de vie des composants des moteurs [1,3]. Par analogie avec la thermographie IR, une **différence de température équivalente de bruit approchée DTEB** du système pour différentes températures peut être calculée à partir de l'expression :

$$DTEB = \frac{\sigma_i}{S_{T_i}} \quad (5.11)$$

où S_{T_i} correspond à la sensibilité du marqueur autour de la température T_i et σ_i correspond à l'incertitude de mesure de l'intensité de fluorescence à la température T_i . La sensibilité S_{T_i} en fonction de la température peut être calculée à partir de l'expression empirique de l'évolution de l'intensité intégrée avec la température. Pour chaque échantillon, l'incertitude σ_i a été déterminée avec une loi de propagation des incertitudes simple appliquée aux écarts-types calculés à partir de la répétition des mesures pour une même position (écart-type lié principalement aux fluctuations du spectromètre et de l'énergie du laser) et pour différentes positions de l'échantillon (écart-type lié au nombre de centres photoluminescents excités et à la proportion de signal collecté). Les calculs de DTEB réalisés entre 950°C et 1150°C suggèrent que l'aérogel de zircon YSZ:Er³⁺ présenterait une **résolu-**

tion théorique comprise entre 1°C et 4°C dans cette gamme de température, bien meilleure que la plupart des pigments thermochromes disponibles [78–80]. À noter qu'il ne s'agit que de premières estimations théoriques, qui n'incluent pas certains paramètres tels que l'incertitude sur la température du four lors des traitements thermiques. Des points expérimentaux supplémentaires seraient également nécessaires pour d'affiner l'expression empirique de l'augmentation de l'intensité intégrée avec la température.

On note également que le facteur d'amplification de l'intensité obtenu après un traitement de 15 min à 1150°C (environ 50) est ici plus élevé qu'après le traitement de 20 min et 30 min à la même température lors de l'étude de la cinétique de cristallisation (35 à 40, cf. Figure 5.19 partie 2.3.1). L'hypothèse d'une baisse de l'intensité de fluorescence au-delà de 15 min de traitement est peu probable compte tenue de la stabilité thermique des émissions de la zircone YSZ:Er³⁺ après 500h à 1150°C (cf. Figure 3.19 au Chapitre 3). Il est possible qu'un problème lors de la préparation ou de l'analyse des échantillons pour l'étude de la cinétique, non confirmé à l'heure actuelle, soit responsable de cette différence.

Ainsi, **le paramètre intensité de fluorescence des deux principaux pics de fluorescence de la poudre d'aérogel de zircone YSZ:Er³⁺ présente, dans la plage de température 900-1150°C, une grande étendue de mesure et une résolution théorique importante (1-4°C) particulièrement intéressantes pour une application en tant que marqueur de l'histoire thermique dans les moteurs aéronautiques.**

2.4.3 Effet de la température sur le temps de vie

La Figure 5.20 présente l'évolution de la valeur du temps de vie de la transition à 562 nm des ions Er³⁺ pour les échantillons de poudre en fonction de la température. Celui-ci augmente quasi linéairement de 28 μ s à 44 μ s entre 900°C et 1150°C, et est significativement plus élevé que le temps de vie de la poudre initiale (environ 16 μ s). Cette différence significative laisse penser que le domaine de sensibilité à la température du temps de vie puisse être étendu à des températures inférieures à 900°C. La **résolution théorique**, calculée à partir de l'équation 5.11 et de l'expression empirique obtenue par régression linéaire, serait comprise **entre 2°C et 5°C sur la plage 900-1100°C. Le temps de vie de fluorescence de la zircone YSZ:Er³⁺ serait donc également un indicateur de l'histoire thermique**, qui présente en outre l'avantage par rapport à l'intensité absolue d'être relativement insensible aux conditions de mesure [12,86]. Cependant, la valeur du temps de vie à 1150°C est identique à celle de la poudre supposée complètement cristallisée (environ 43 μ s). Le temps de vie de fluorescence devrait donc permettre, pour un temps d'exposition de 15 min, de déterminer l'histoire thermique jusqu'à une température maximale plus basse que l'intensité de fluorescence, à priori inférieure à 1150°C et au moins jusqu'à 1100°C. Tout comme précédemment, un étalonnage plus précis avec un plus grand nombre de points expérimentaux est nécessaire afin de pouvoir conclure sur la résolution exacte permise par la mesure du temps de vie.

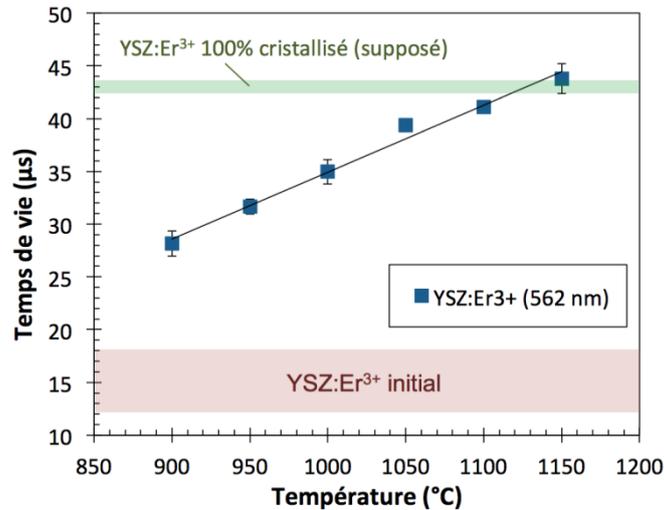


Figure 5.20: Évolution du temps de vie de la transition à 562 nm de la poudre d'aérogel de zircon $YSZ:Er^{3+}$ avec la température lors de traitement thermique de 15 min en conditions isothermes suivis d'une trempe à l'air.

2.4.4 Conclusion

L'ensemble des résultats présentés précédemment **confirme le potentiel de la poudre d'aérogel de zircon $YSZ:Er^{3+}$ en tant que marqueur de l'histoire thermique à haute température.** Pour des temps de traitement thermique isotherme de 15 min, l'intensité des pics d'émission principaux et le temps de vie de la transition à 562 nm des ions Er^{3+} possèdent une sensibilité significative à la température qui en font des indicateurs pertinents pour la détermination de celle-ci avec une résolution théorique de 1-5°C dans la plage 900-1150°C et de 2-5°C dans la plage 900-1100°C respectivement. La sensibilité plus importante de l'intensité de fluorescence dans la gamme 1100°C-1150°C, qui augmente avec la température, en ferait notamment un marqueur particulièrement intéressant pour l'analyse des points chauds dans les moteurs.

Ces résultats sont valables pour une durée d'exposition de 15 min. Compte tenu de ceux-ci et des résultats obtenus lors de l'étude de la cinétique des variations des propriétés du luminophore, l'augmentation ou la réduction de cette durée d'exposition devrait permettre de décaler sa plage de sensibilité à plus basses et plus hautes températures respectivement, offrant plus de flexibilité pour l'application de ce marqueur. Enfin, **contrairement aux changements de teinte discrets des peintures thermiques, l'évolution de ces paramètres de fluorescence est en apparence continue, et surtout est mesurable quantitativement.** Le caractère continu du mécanisme sous-jacent principal (évolution du taux de cristallinité), et l'étendue importante de l'intensité et du temps de vie de fluorescence sur les plages 900°C-1150°C et 900°C-1100°C, notamment en ce qui concerne l'intensité de fluorescence, laisse ainsi espérer une résolution plus importante qu'il conviendra de déterminer dans de futurs travaux.

2.5 Vers un capteur de l'histoire thermique fluorescent base zircone YSZ

L'objectif de cette étude est de définir un revêtement capteur de l'histoire thermique tirant partie de la sensibilité à la température des propriétés de fluorescence de la zircone YSZ:Er³⁺ synthétisée par voie sol-gel étudiée précédemment.

2.5.1 Définition d'un paramètre intensimétrique de mesure robuste : méthode de ratio d'intensité

La sensibilité de l'intensité d'émission absolue d'un luminophore aux facteurs expérimentaux liés à la source d'excitation (inhomogénéité et instabilité de la source d'illumination), au luminophore (contamination par des salissures, épaisseur, densité et concentration en centres luminescents) et au système de détection (alignement, distance et angle de vue par rapport au détecteur) rend impraticable son exploitation directe pour déterminer l'histoire thermique. La mesure du temps de vie présente de ce point de vue l'avantage d'être un paramètre particulièrement robuste vis-à-vis des conditions expérimentales. Cependant, les méthodes temporelles sont complexes à mettre en œuvre pour réaliser des mesures en deux dimensions. Il est en effet souhaitable qu'un revêtement marqueur de l'histoire thermique fluorescent, dont le but est de représenter une alternative crédible aux peintures thermiques, puisse permettre, comme ces dernières, l'évaluation rapide de champs de températures. Des cartes d'intensité à une longueur d'onde donnée peuvent dans ce cas être facilement enregistrées avec une source d'excitation étendue et une caméra CCD munie d'un filtre. Les méthodes intensimétriques permettraient en outre de tirer parti de la sensibilité à la température particulièrement importante de l'intensité des émissions de fluorescence de la zircone YSZ:Er³⁺ à 545 nm et 562 nm dans la plage 1000-1150°C.

Tout comme pour la mesure dynamique de la température, la stratégie consiste à utiliser comme indicateur de la température le ratio de l'intensité du pic d'émission sensible à la température avec l'intensité d'un pic de référence dont les variations sont, dans l'idéal, peu ou pas sensibles à la température [12,86]. Ce ratio est ainsi un indicateur de la température robuste vis-à-vis des conditions expérimentales, dans le cas où ces deux pics d'émission sont affectés de manière identique par ces dernières. Le cas de la zircone YSZ:Er³⁺ nécessite l'introduction dans le système d'un autre luminophore de référence insensible à la température sur une durée d'exposition de 15 min, tels que la zircone YSZ:Eu³⁺ (2 mol%) complètement cristallisée. Ce luminophore possède deux pics d'émission à 589 nm et 606 nm, distincts des émissions des ions Er³⁺, et dont l'intensité est du même ordre de grandeur à l'état complètement cristallisé (Figure 5.21 (a)). Le test de stabilité thermique présenté au Chapitre 3 section 4.3 a par ailleurs montré que l'intensité des pics d'émission principaux d'une pastille de poudre d'aérogel de zircone YSZ:Eu³⁺ frittée initialement cristallisée ne variait que très légèrement après 500h de traitement isotherme à 1150°C en l'absence de contamination par l'atmosphère du four (Figure 5.21 (b)).

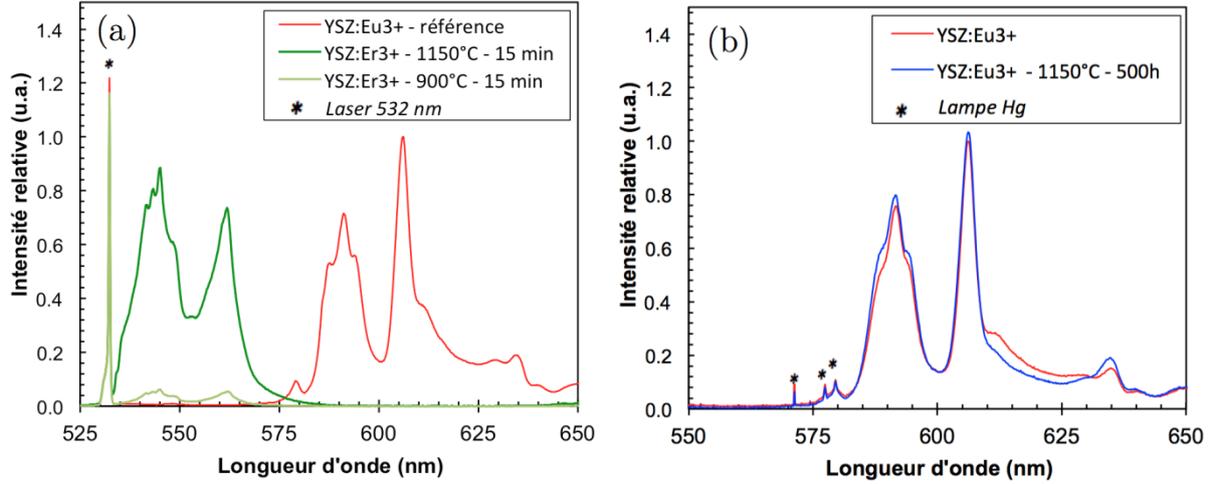


Figure 5.21: Comparaison des spectres de fluorescence (a) des poudres d'aérogel de zircone YSZ:Er³⁺ traitées 15 min à 900°C et à 1150°C avec celui de la poudre d'aérogel de zircone YSZ:Eu³⁺ (2 mol%) supposée complètement cristallisée, (b) de pastilles de zircone YSZ:Eu³⁺ avant et après un traitement thermique de 500h à 1150°C (face arrière non exposée à l'atmosphère du four) illustrant la stabilité thermique de l'intensité émise par ce luminophore à l'état complètement cristallisé.

Ces deux luminophores présentent tous deux un pic étroit bien défini à 563 nm et 606 nm qui ont donc été utilisés pour définir le **ratio** R_I selon l'expression

$$R_I = \frac{I_{Er}(562 \text{ nm})}{I_{Eu}(606 \text{ nm})} \quad (5.12)$$

où $I_{Er}(562 \text{ nm})$ et $I_{Eu}(606 \text{ nm})$ représentent l'intensité intégrée des pics d'émission à 562 nm des ions Er³⁺ et à 606 nm des ions Eu³⁺ respectivement. Ce ratio est considéré comme un **indicateur potentiel robuste de l'histoire thermique dans la plage 900-1150°C**, i.e. insensible aux conditions expérimentales de mesure de l'intensité.

2.5.2 Validation du concept

En raison des faibles quantités de poudres d'aérogel disponible à ce stade de l'étude, il n'a pas été possible de renouveler l'étude de sensibilité entre 900°C et 1150°C pour un mélange de poudre de zircone YSZ:Er³⁺ semi-cristalline et YSZ:Eu³⁺ de référence complètement cristallisée.

Une étude préliminaire de la pertinence du ratio R_I défini par l'équation 5.12 a malgré tout été menée. Deux étalonnages ont été réalisés dans des conditions différentes, à la fois sur les poudres de zircone YSZ:Er³⁺ traitées thermiquement entre 900°C et 1150°C et sur une poudre de référence YSZ:Eu³⁺ supposée complètement cristallisée, en faisant varier en particulier le volume de matériau sondé (diamètre du faisceau laser de 1 mm contre 1.2 mm) et la distance échantillon/lentille de collection de la fibre optique du spectromètre

(respectivement de 20 et 25 cm). Le ratio R_I pour ces deux étalonnages est ensuite calculé à partir des intensités intégrées sur une fenêtre de 10 nm centrée sur la longueur d'onde du maximum des pics de manière à reproduire des conditions de mesure réelle avec une caméra CCD équipée de filtres interférentiels.

Il est important de noter que les mesures sur les poudres de zircon YSZ:Er³⁺ et YSZ:Eu³⁺ ont été réalisées séparément. De plus, l'échantillon de référence de zircon YSZ:Eu³⁺ supposée complètement cristallisée, qui n'a pas subi les traitements thermiques de 15 min, est le même pour toutes les températures. La mesure sur cet échantillon a néanmoins été répétée à la suite du passage de chaque échantillon de zircon YSZ:Er³⁺, afin de tenir compte des éventuelles dérives dans le temps du signal parfois constatées, possiblement liées à des fluctuations de l'énergie du faisceau laser.

La Figure 5.22 ci-dessous présente l'évolution du ratio d'intensité en fonction de la température pour les deux étalonnages. **Les deux courbes d'étalonnage ne montrent pas de différences significatives**, y compris dans la plage haute température 1100-1150°C. Bien que l'approche menée ici ne soient qu'une approximation du concept d'un luminophore mixte YSZ:Er³⁺/YSZ:Eu³⁺, **ces résultats sont assez prometteurs concernant la robustesse du ratio R_I vis-à-vis de faibles variations du nombre de centres luminescents activés et de la distance d'observation.**

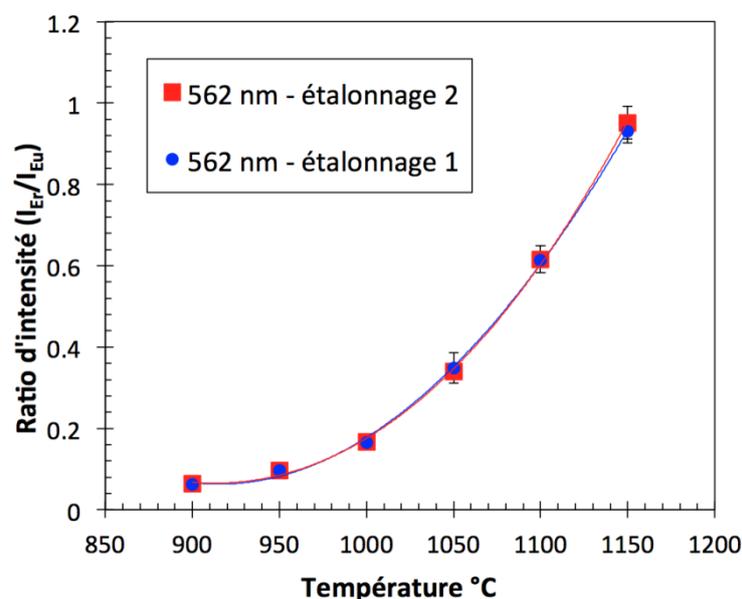


Figure 5.22 : Évolution du ratio d'intensité de fluorescence R_I en fonction de la température pour deux montages expérimentaux de mesure différant par le volume de poudre sondé (nombre de centres fluorescents excités) et par la distance d'observation.

2.5.3 Revêtement marqueur de l'histoire thermique fluorescent

Le ratio des intensités d'émission des ions Er³⁺ et des ions Eu³⁺ dans la zircone YSZ, dont l'insensibilité à la température à l'état complètement cristallisé a été partiellement validée pour ces derniers (cf. Figure 5.21 (b)), constitue a priori un bon indicateur de l'histoire thermique sur des temps de traitement courts (15 min). L'application concrète de ce luminophore mixte YSZ:Er³⁺/YSZ:Eu³⁺ pour la mesure de température nécessite de pouvoir déposer ces marqueurs à la surface des composants à tester, un aspect particulièrement critique de l'utilisation des marqueurs fluorescents en général [120]. La méthode de dépôt ne doit en effet pas altérer les propriétés des marqueurs, et les revêtements doivent pouvoir résister aux contraintes thermomécaniques au sein des moteurs pendant la période d'essai.

La Figure 5.23 compare les diagrammes de DRX et les spectres de fluorescence d'une poudre d'aérogel de zircone YSZ:Er³⁺ initiale (calcinée 2h à 700°C) avec ceux d'une poudre d'aérogel de zircone YSZ:Er³⁺ ayant subi un deuxième cycle de calcination identique. Ce deuxième cycle ne provoque pas d'évolution significative du degré de cristallinité de la poudre, ni de l'intensité de fluorescence (facteur ~1.6), si l'on considère les facteurs d'amplification de 2 à 50 obtenus pour 15 minutes de traitement thermique entre 900°C et 1150°C. Le temps de vie initial (~16 μs), n'augmentent également que peu après ce traitement thermique (~22 μs) si l'on compare à la plage de variation des temps de vie observée entre 900°C et 1100°C (~28-40 μs, cf. Figure 5.20).

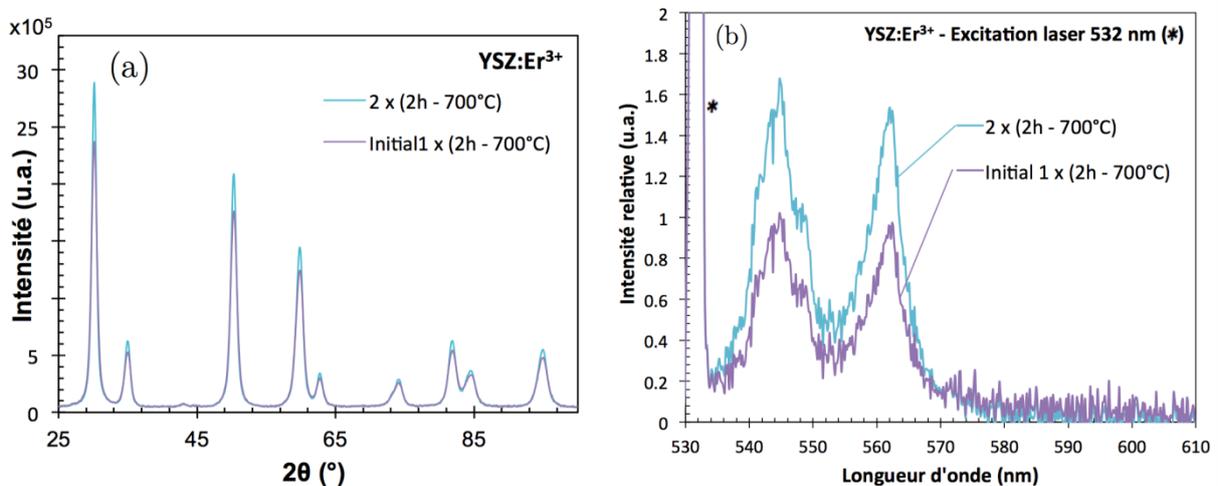


Figure 5.23 : Comparaison (a) des diagrammes de DRX et (b) des spectres de fluorescence d'une poudre d'aérogel de zircone YSZ:Er³⁺ initiale calcinée 2h à 700°C (100°C/h) et ayant subi un deuxième cycle de calcination de 2h à 700°C (100°C/h).

Il est donc possible d'utiliser des liants à température de durcissement jusqu'à 700°C sans compromettre le potentiel de sensibilité à la température du marqueur YSZ:Er³⁺. Il est également envisageable de déposer les marqueurs directement par trempage-retrait en utilisant une température de frittage modérée du sol

liant les particules d'aérogel, dont le processus serait d'ailleurs facilité par la nature identique de la matrice contenant l'activateur sensible et la référence (YSZ). Cette solution éliminerait les problèmes liés à la compatibilité du liant avec la zircone YSZ ainsi que ceux liés la stabilité thermique du revêtement dans la plage 900°C-1150°C. Cela faciliterait par ailleurs le dépôt du marqueur sur des composants de turbine revêtus de BT en zircone YSZ. La tenue mécanique de ce revêtement densifié à une température significativement plus basse que celles classiquement utilisées (950°C-1100°C) reste néanmoins à déterminer.

Par la suite, des images des pièces revêtues traitées thermiquement, simultanément enregistrées à différentes longueurs d'onde grâce à des caméras CCD munies de filtres, peuvent être comparées pixel par pixel pour construire des cartes de ratios d'intensité, ensuite convertibles en températures à partir d'une courbe d'étalonnage reliant le ratio Ri à la température préalablement déterminée. Plusieurs points concernant la robustesse du ratio Ri défini restent cependant encore à éclaircir. En premier lieu, il est nécessaire de s'assurer que les évolutions des propriétés de la référence YSZ:Eu³⁺ sont effectivement limitées sur la plage 900-1150°C. D'autre part, l'insensibilité du ratio à l'épaisseur du revêtement n'est pas forcément garantie étant donnée les valeurs de transmission différentes de la matrice hôte aux longueurs d'onde d'émission des activateurs Er³⁺ et Eu³⁺ (environ 8 % de différence entre 562 nm et 606 nm, cf. Figure 4.4 au chapitre 4). Ainsi, si le potentiel du luminophore YSZ:Er³⁺ en tant que marqueur de l'histoire thermique a effectivement été démontré, une étude spécifique est donc à prévoir afin de statuer sur l'applicabilité de ce luminophore sous forme d'un revêtement alternatif aux peintures thermiques dans des applications concrètes mesure de la température sur des composants de turbomoteurs aéronautiques.

Bilan du chapitre

Ce chapitre avait pour but de présenter deux applications potentielles des compositions de zircone YSZ:Ln³⁺ et des architectures de BT sol-gel fonctionnalisées développées dans ces travaux de thèse dans le domaine du CND de l'endommagement et la détermination de l'histoire thermique.

Les cycles thermiques auxquels sont soumis les composants de turbines génèrent dans les BT l'amorçage et la propagation de zones de décohésion locales au niveau de l'interface avec la sous-couche métallique, dont les faibles dimensions rendent difficile la détection avant leur coalescence, qui engendre l'écaillage soudain et dramatique de parties du revêtement. De nombreux bénéfices dans le cadre de la maintenance des composants de moteurs pourraient ainsi être tirés du développement de méthodes de CND précoces de ces endommagements, telles que les **méthodes de thermographie IR** ou **d'intensimétrie de fluorescence**, reposant respectivement sur le **contraste de résistance thermique** ou **des propriétés de réflexion des émissions d'une couche fonctionnalisée (fluorescence accrue par réflectance)** au niveau des zones de décohésion.

Afin d'évaluer et de comparer le potentiel de ces deux méthodes, des **BT contenant une couche fonctionnalisée avec des ions Er³⁺ ou Eu³⁺ et un défaut pré-calibré au niveau de l'interface avec le substrat métallique ont été déposées avec succès par trempage-retrait**. La méthode, consistant à déposer un **film de vernis lors de la préparation des substrats**, plus tard dégradé lors du traitement thermique de frittage des revêtements, **permet de générer une zone de décohésion, indécélable en surface** dont l'épaisseur (**8-12 μm**) est relativement **comparable à certains types de défauts générés en service**. La réussite de son application est cependant dépendante de l'épaisseur de vernis déposée qui ne doit pas être trop importante (<50 μm).

L'application d'une **excitation thermique en face arrière** de l'ordre de 120°C a permis de **révéler la présence du défaut grâce à la mesure par thermographie IR de la température à la surface de la BT en conditions stationnaires**. Bien que le contraste de température observé (0.2-0.4°C) soit significativement inférieur à celui prévu par le modèle thermique simple développé pour cette configuration et soit proche de la limite de détection de la caméra IR utilisée, **les résultats sont néanmoins prometteurs concernant le CND de défauts de ce type à l'aide de méthodes de thermographie IR et d'algorithmes de traitement des données plus avancés**.

Les observations des propriétés de fluorescence, si elles n'ont pas permis de valider de manière formelle le principe de CND par fluorescence accrue par réflectance, ont permis de **mettre en évidence certains types de défauts caractéristiques de l'endommagement des BT sol-gel**. Les résultats sont **encourageants pour l'utilisation de BT fonctionnalisées et de méthodes d'imagerie de fluorescence pour la détection et l'étude des mécanismes d'endommagements des BT sol-gel**. L'optimisation du processus de fabrication des échantillons avec défauts pré-calibrés et l'optimisation du banc de mesure font notamment partie des points d'amélioration identifiés pour la suite.

Les résultats permettent difficilement à ce stade une comparaison directe des performances des deux méthodes concernant la détection des défauts pré-calibrés étudiés. Cependant, la dépendance des seuils de détection des méthodes de thermographie IR à l'épaisseur des défauts et à l'état thermique du système privilégie leur utilisation pour l'investigation « *off-line* » de la présence potentielle de défauts de tailles importantes (ex. routines d'inspection), tandis que la méthode de fluorescence accrue par réflectance, qui nécessite des architectures et des compositions non standards, semble plus appropriée pour les étapes en amont de recherche et développement (étude des mécanismes de formation des défauts précurseurs de l'écaillage). **Les méthodes de CND par thermographie par IR et par fluorescence apparaissent ainsi comme des approches potentiellement complémentaires pour la détection et la caractérisation de défauts précurseurs de l'écaillage de BT**.

La connaissance des températures « vues » en service par les composants de moteur, notamment l'identification des points chauds, est essentielle pour anticiper et limiter ces problématiques d'endommagement lors du dimensionnement des moteurs. Le développement de **marqueurs de l'histoire thermiques photoluminescents** est aujourd'hui un sujet d'actualité compte tenu de certaines des problématiques associées à la résolution et la toxicité des peintures thermosensibles actuelles. **Le potentiel en tant que nouveau marqueur de l'histoire thermique de la poudres de zircone YSZ:Er³⁺ synthétisée par voie sol-gel**, dont les propriétés de fluorescence évoluent de manière permanente avec le degré de cristallinité, **a donc été étudié dans la plage 900-1150°C.**

Des temps de traitement thermique compris entre 5 min et 20 min de la poudre d'aérogel de zircone YSZ:Er³⁺, initialement partiellement cristallisée, sont suffisants pour produire une évolution du degré de cristallinité significative générant des évolutions de l'intensité de fluorescence mesurables sans ambiguïté. L'étude menée dans la plage 900°C-1150°C pour des traitements thermiques isothermes de 15 min a montré une **sensibilité importante de l'intensité et du temps de vie des pics d'émission principaux des ions Er³⁺ dans les plage 900°C-1150°C et 900°C-1100°C respectivement**, qui permettrait potentiellement de mesurer la température dans ces plages avec une **résolution théorique comprise entre 2°C et 5°C.**

Les possibilités d'application de ce luminophore thermosensible dans des revêtements alternatifs aux peintures thermiques ont également été discutées. La combinaison de ce dernier avec un **luminophore de référence de zircone YSZ:Eu³⁺ complètement cristallisé et insensible à la température** permet de définir un **ratio d'intensité en apparence insensible au nombre de centres activateurs excités et à la distance d'observation.** Enfin, **la stabilité du degré de cristallinité** (et donc du potentiel de sensibilité à la température des émissions de fluorescence) **lors de traitements thermiques relativement long jusqu'à 700°C (2h)** permet d'envisager le dépôt de ce nouveau marqueur de l'histoire thermique mixte YSZ:Er³⁺/YSZ:Eu³⁺ à l'aide de matrices à hautes températures, voire **directement par la méthode trempage-retrait utilisée pour les BT YSZ.** Plusieurs points restent encore à éclaircir concernant l'applicabilité de ce luminophores sous forme d'un revêtement alternatif aux peintures thermiques dans des applications concrètes, tels que la résolution permise par le marqueur, la faisabilité du dépôt et sa résistance thermomécanique, ou encore la robustesse du ratio d'intensité à l'ensemble des conditions expérimentales de mesure. **Néanmoins, l'ensemble de ces résultats démontre le potentiel du luminophore YSZ:Er³⁺ en tant que marqueur de l'histoire thermique dans la plage 900°C-1150°C.**

Conclusions générales et perspectives

Historiquement, le procédé de dépôt de barrières thermiques (BT) par voie sol-gel, alternatif aux procédés de projection plasma et de EB-PVD, est développé depuis plusieurs années par le laboratoire du CIRIMAT en collaboration avec l'ICA. Les travaux de thèse de Céline Viazzi [9] ont ainsi permis d'adapter le procédé de trempage-retrait au dépôt de BT en zircone partiellement stabilisée avec 9.75 mol% d'oxyde d'yttrium $YO_{1.5}$. Par la suite, les travaux de Justine Fenech [10] ont permis de réaliser ces dépôts à partir de poudres d'aérogel synthétisées par voie sol-gel, ainsi que d'étudier de nouvelles compositions de zircone dopée avec des éléments lanthanides La, Er et Sm dans le but de réduire la conductivité thermique. Enfin, les travaux récents de Lisa Pin [8] ont permis d'étudier, grâce au pilote d'Évaluation Vidéométrique de l'Écaillage (EVE) développé à l'ICA [66], la tenue en oxydation cyclique de ces revêtements sol-gel dans l'optique d'en améliorer la durabilité par l'optimisation du procédé de dépôt. Les travaux proposent également une première approche de la fonctionnalisation des revêtements avec des activateurs photoluminescents Sm^{3+} et Er^{3+} pour réaliser des BT capteurs permettant la mesure de température par des méthodes de thermométrie par fluorescence. Les travaux présentés dans ce mémoire s'inscrivent dans la continuité de ce projet global de développement des BT sol-gel.

Les deux grandes problématiques abordées dans ce travail concernent d'une part le difficile problème de la **mesure du gradient thermique dans le volume des BT**, facteur clé de la plupart des mécanismes de dégradation, et d'autre part le besoin de développer de **nouveaux moyens de diagnostic précoce et d'étude de certains types d'endommagements**, tels que les processus précurseurs de l'écaillage. L'une des approches permettant de répondre à ces problématiques repose sur l'application de **méthodes de thermométrie par fluorescence** à des BT intégrant une fonction de capteur, introduite par la fonctionnalisation locale de certaines couches avec des activateurs photoluminescents [15,27,96]. L'objectif principal de ce travail était donc de **développer et d'étudier de nouveaux systèmes de BT multicouches « capteurs » base zircone YSZ fonctionnalisés avec des activateurs photoluminescents et déposés par trempage-retrait**. Ceux-ci sont dédiés d'une part à la **mesure de température dans le volume par des méthodes de thermométrie par fluorescence**, et d'autre part au **suivi des mécanismes d'endommagement au niveau de l'interface entre la couche de liaison et le revêtement de zircone**.

L'état de l'art de l'application du **concept de BT capteur** a permis d'identifier différentes méthodes de thermométrie par fluorescence adaptées aux objectifs. Parmi celles retenues figurent en particulier les méthodes basées sur **l'analyse des temps de vie**, ponctuelles et robustes, ainsi que la **méthode intensimétrique des ratios d'intensité** permettant de réaliser la mesure de champs de températures. L'application de ces méthodes à des architectures de **BT arc-en-ciel**, intégrant différentes couches dopées de longueurs

d'onde d'émission distinctes distribuées dans l'épaisseur, permettrait potentiellement de **déterminer sans contact et de manière non intrusive le gradient thermique dans l'épaisseur**, voire le **champ de gradient thermique**. Un certain nombre de méthodes de **contrôle non destructif de l'endommagement**, basées sur l'analyse des signaux de fluorescence ont été également identifiées, notamment la méthode de **fluorescence accrue par réflectance**. Celle-ci permet la détection et le suivi de certains mécanismes précurseurs de l'écaillage, grâce aux émissions de fluorescence d'une couche fonctionnalisée au niveau de l'interface avec la couche de liaison métallique.

L'état de l'art a également permis d'identifier les points clés du dimensionnement des systèmes de BT capteurs, nombreux et dépendant fortement de l'application visée et du contexte d'utilisation (compatibilité des dopants avec la matrice hôte, collection du signal, gamme de température etc.). Les différentes approches permettant de répondre aux problématiques rencontrées ne sont ainsi pas toujours compatibles. **Le dimensionnement d'une BT capteur particulière** (compositions, épaisseur et agencement des couches) **repose donc sur un compromis**. Ce compromis est en particulier critique en ce qui concerne **les performances de la fonction de capteur** (ex. rapport signal sur bruit, sensibilité à la température) **et la non altération des propriétés primaires de la BT** (ex. structure cristalline, isolation thermique, durabilité). Il repose notamment sur le choix de nouvelles compositions de zircone fonctionnalisées. **L'étude de ces dernières a ainsi permis de proposer et d'appliquer différentes stratégies de dimensionnement de BT capteurs** permettant de répondre au mieux aux problématiques du contexte (ex. fabrication et dépôt par voie sol-gel) et du type d'application concernée (ex. mesure de température dans le volume et imagerie à température ambiante).

Cinq activateurs fluorescents de la famille des **ions lanthanides trivalents Ln^{3+}** (**Sm^{3+} , Eu^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+} et le Tm^{3+}** , encore peu étudié dans la zircone) ont été sélectionnés en raison de leur compatibilité avec la zircone, leurs longueurs d'onde d'émission distinctes réparties dans le domaine du spectre visible, et leur plage de sensibilité à la température proche de la plage d'utilisation des BT dans la zircone ou d'autres matrices (500-1100°C). De **nouvelles compositions de zircons YSZ:Ln^{3+}** , fluorescentes dans le domaine 450-650 nm, ont ainsi été **fabriquées avec succès par voie sol-gel**. Il existe pour les activateurs Sm^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+} et Tm^{3+} , sujets au **phénomène d'auto-inhibition**, une **concentration optimale** autour de **1-1.5 mol%** pour laquelle l'intensité de fluorescence est maximale. L'intensité des émissions des ions Eu^{3+} augmente en revanche linéairement dans la plage 1-10 mol%, offrant plus de flexibilité pour la fabrication de luminophores YSZ:Eu^{3+} à forte intensité de fluorescence. Enfin, l'introduction dans le réseau cristallin des ions activateurs génère des distorsions significatives de la maille cristalline quadratique, qui tend vers une structure cubique lorsque la concentration augmente. L'optimisation proposée des compositions, consistant à **substituer une partie des ions Y^{3+} par la teneur optimale en ions activateurs**, **permet de préserver la microstructure de la matrice et génère un accroissement de l'intensité émise variable selon les activateurs (entre 10 et 50%)**. Cette augmentation serait liée à la baisse de la proportion

d'ions Y^{3+} qui semblent jouer un rôle d'inhibiteur partiel de la fluorescence. **Cette solution permet ainsi de réduire significativement l'intrusivité de la fonction de capteur dans les revêtements tout en améliorant le rapport signal sur bruit.**

L'investigation préliminaire de la conductivité thermique à température ambiante, menée sur des pastilles frittées de ces nouvelles compositions, ne révèle pas d'altérations de celle-ci par rapport à la composition de référence. Les compositions optimisées présentent également une stabilité thermique identique à celle de la zircone non dopée après un traitement thermique isotherme de 500h à 1150°C. Les résultats soulèvent cependant la problématique de la contamination des échantillons par l'atmosphère du four, qui peut avoir pour effet d'atténuer significativement l'intensité de certaines émissions. Globalement, **l'étude valide ainsi ces compositions optimisées et confirme également la grande flexibilité du procédé de synthèse par voie sol-gel pour la fabrication et l'étude de nouvelles compositions.** Elle pourrait être complétée par la détermination des effets du dopage sur la conductivité thermique à haute température, supposés bénéfiques, et sur les coefficients de dilatations thermiques. Enfin, les possibilités offertes par le co-dopage avec des activateurs dont les interactions peuvent potentiellement renforcer les émissions de certains des activateurs les moins intenses mériteraient également d'être étudiées.

Les stratégies proposées de dimensionnement de BT capteurs, concernant le choix des activateurs, l'agencement et l'épaisseur des couches fonctionnalisées, ont été appliquées au dimensionnement de BT capteurs sol-gel. Les plages de longueurs d'onde d'émission des activateurs Sm^{3+} , Eu^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+} et Tm^{3+} limitent à quatre le nombre de ces derniers pouvant être utilisés simultanément dans la même structure pour les applications à température ambiante, et à trois seulement au-delà. **Différents doublets et triplets d'activateurs photoluminescents compatibles** tels que **Tm-Er-Eu** et **Dy-Er-Eu** ont ainsi été **identifiés pour le dimensionnement de BT « arc-en-ciel »**. Celles-ci contiennent **trois couches fonctionnalisées**, positionnées respectivement en surface (couche supérieure), à mi-épaisseur (couche intermédiaire) et au niveau de l'interface avec la couche de liaison (couche inférieure). Les propriétés optiques de la zircone, dont la transmission est plus faible aux courtes longueurs d'onde et négligeable dans le domaine UV, et les sources d'excitation disponibles (365-405 nm et 532 nm), imposent un **choix optimal de l'agencement des activateurs** pour la couche supérieure (i.e. Dy^{3+} ou Tm^{3+} ou Sm^{3+}), intermédiaire (i.e. Er^{3+} ou Eu^{3+}) et inférieure (i.e. Er^{3+} ou Eu^{3+}).

Les ions Eu^{3+} , Er^{3+} et Dy^{3+} qui présentent les émissions distinctes de fluorescence les plus intenses dans les domaines respectifs du rouge (606 nm), du vert (544 & 562 nm) et du bleu (458, 484 et 496 nm) ont été choisis pour **la fabrication par trempage-retrait du premier prototype de BT arc-en-ciel**. Les caractérisations microstructurales réalisées confirment la bonne uniformité morphologique des couches successives des revêtements présentant tous les caractéristiques microstructurales d'une BT sol-gel standard. Les différences de composition entre les différentes couches sont cependant bien marquées grâce à

l'absence de contamination des différents sols chargés lors des trempages, et à l'absence de diffusion des ions activateurs lors du frittage. La principale difficulté dans la reproduction précise d'une architecture multicouche spécifique provient des **variations des épaisseurs déposées à chaque trempage tout au long du dépôt.** Ceci est particulièrement marqué lors des premiers trempages, ce qui est susceptible de complexifier la fonctionnalisation de la couche au niveau de l'interface céramique/métal, principal intérêt du concept de BT capteur. Ce problème, qui pourrait être résolu par l'adaptation des paramètres de dépôt (nombre de trempages et vitesse de retrait), nécessite donc une étude plus approfondie du processus de dépôt d'un film individuel de sol chargé à chaque trempage, afin de mieux maîtriser le procédé et sa reproductibilité. La microsonde électronique s'est, à ce titre, révélée un outil puissant pour l'étude de la morphologie et de l'épaisseur des couches individuelles de BT fonctionnalisées. Enfin, la comparaison de la tenue mécanique de ces revêtements lors de tests en oxydation cyclique par rapport aux revêtements sol-gel standards fait également partie des perspectives prioritaires de cette étude.

La mise en œuvre des nouvelles méthodes d'investigation par fluorescence identifiées a conduit à concevoir au laboratoire un **banc de mesure polyvalent** ayant pour vocation la caractérisation des propriétés de fluorescence de ces prototypes BT capteurs et des nouvelles compositions. La spécificité de ce banc d'essai réside notamment dans sa conception, qui **privilégie une approche simplifiée et plus économique en termes de sources d'excitation et de détecteurs par rapport aux montages standards classiquement utilisés en thermométrie par fluorescence, et offre ainsi une plus grande polyvalence.** Le montage combine une **source laser continue émettant à 532 nm** et un **modulateur acousto-optique** permettant d'exciter le matériau de manière pulsée ou continue, et substituable par une **lampe UV à vapeur de mercure (365-405 nm)**. Des **caméras**, un **spectromètre** et un **photomultiplicateur silicium** permettent ensuite l'enregistrement des **cartes d'intensité**, des **spectres d'émission** et du **temps de vie de fluorescence** respectivement. Parmi les perspectives considérées les plus importantes pour la suite, figure l'ajout d'un porte-échantillon intégrant un moyen de chauffage dans la plage 25-1100°C afin de pouvoir appliquer *in situ* les méthodes de thermométrie par fluorescence. L'installation de nouvelles sources d'excitation LED à des longueurs d'onde UV-visibles différentes est également prévue, afin d'augmenter la polyvalence du banc en termes d'activateurs excitables, limité à l'heure actuelle aux ions Er^{3+} et Eu^{3+} principalement. Même si ces points restent encore à améliorer, le banc de mesure constitue aujourd'hui un outil précieux pour le laboratoire, d'ores et déjà valorisé dans d'autres projets de caractérisation de systèmes photoluminescents en interne et en collaboration avec d'autres laboratoires et partenaires industriels.

L'évaluation des propriétés de fluorescence intensimétriques et spectrales des revêtements prototypes de BT capteurs arc-en-ciel au moyen de ce banc d'essai a confirmé **la fonctionnalisation effective des revêtements**, et illustre les possibilités offertes par ce type d'architecture pour **interroger individuellement et simultanément toutes les couches fonctionnalisées présentes dans l'épaisseur.** Bien que la mesure des temps

de vie de celles-ci sur le banc d'essai reste encore à optimiser, ces résultats **confirment le potentiel de cette architecture de BT arc-en-ciel pour le diagnostic des propriétés de fluorescence dans l'épaisseur**. Ces revêtements sont ainsi très prometteurs quant à l'investigation future de la pertinence de cette architecture pour la mesure sans contact des gradients thermiques. Les perspectives prioritaires pour la suite concernent la fabrication de nouvelles architectures de BT arc-en-ciel optimisées pour la réalisation de tests en température dans le but d'accéder au gradient thermique dans l'épaisseur. Cette optimisation pourrait être réalisée en partie lors de l'étape de dimensionnement par le développement de modèles théoriques des transferts radiatifs, qui a déjà fait l'objet de travaux préliminaires. Ceux-ci permettraient de simuler les flux d'excitation et de fluorescence émis par la structure à partir des données concernant les constantes optiques des revêtements sol-gel, qui seront à déterminer.

Le potentiel des méthodes de fluorescence pour **diagnostiquer l'endommagement des BT** au niveau de l'interface avec la couche de liaison a été évalué sur des revêtements contenant à la fois une **couche fonctionnalisée avec des ions Er^{3+} ou Eu^{3+}** et un **défaut pré-calibré** sous forme d'une zone de décohésion partielle du revêtement à l'interface. L'objectif de l'étude était de comparer deux **méthodes de CND** basées sur la **thermographie IR** et la **fluorescence accrue** par réflectance. La méthode consistant à déposer un film de vernis lors de la préparation des substrats, plus tard dégradé lors du traitement thermique de frittage des revêtements, a permis de **générer avec succès une zone de décohésion indécélable en surface**. Son épaisseur (**8-12 μm**) est **relativement comparable à certains types de défauts générés en service**. Elle conduit à un faible contraste de température en surface (0.2-0.4°C) néanmoins suffisant pour permettre sa **détection par thermographie IR** lors d'une **excitation thermique stationnaire en face arrière** de 120°C. Bien que ce contraste soit proche de la limite de détection de la caméra IR utilisée, **les résultats sont prometteurs concernant le contrôle non destructif (CND) de défauts de ce type à l'aide de méthodes de thermographie IR et d'algorithmes de traitement des données plus avancés**. La dépendance du contraste de température à l'épaisseur des zones de décohésion et la plus faible résolution spatiale des caméras IR par rapport aux caméras CCD réserverait plutôt la méthode à l'investigation « *off-line* » de la présence potentielle de défauts de taille importante (ex. routines d'inspection lors opérations de maintenance).

Les observations des **intensités de fluorescence**, si elles n'ont pas permis de valider de manière formelle le principe de CND par fluorescence accrue par réflectance, ont mis **en évidence certains types de défauts caractéristiques de l'endommagement des BT sol-gel**. Les résultats sont ainsi **encourageants pour l'utilisation de BT fonctionnalisées et de méthodes d'imagerie de fluorescence pour la détection et l'étude des mécanismes d'endommagements des BT sol-gel**. L'optimisation du processus de fabrication des échantillons avec défauts pré-calibrés ainsi que du banc de mesure font notamment partie des points d'amélioration identifiés pour la suite. Cependant, **l'indépendance supposée de la méthode à l'épaisseur des défauts et à l'état**

thermique du système, ainsi que la plus grande résolution spatiale des caméras CCD, devraient permettre la détection des défauts dès les premiers stades de leur formation, par exemple lors des phases de refroidissement intense. La nécessité de disposer de BT non standards réserve néanmoins plutôt son application aux phases de recherche et développement. **Les méthodes par thermographie IR et par fluorescence apparaissent ainsi complémentaires dans le cadre de la détection et la caractérisation de défauts précurseurs de l'écaillage.** Une fois la méthode complètement validée sur des défauts pré-calibrés, l'étude de revêtements en condition réelles d'endommagement (cyclage thermique interrompus sur le banc EVE) permettrait de coupler les observations des émissions de fluorescence avec la présence de défauts réels. Si elle s'avère concluante, un tel système pourrait être installé directement sur le banc de cyclage thermique EVE pour le suivi *in situ* des processus d'endommagement lors de la phase de refroidissement entre chaque cycle thermique.

Enfin, en ce qui concerne le diagnostic thermique à l'aide de zircons YSZ fonctionnalisées, le potentiel de la **poudre d'aérogel de zircon YSZ:Er³⁺** en tant que **nouveau marqueur de l'histoire thermique dans la plage 900°C-1150°C**, alternatif aux peintures thermiques utilisées pour déterminer la température lors de phases de développement des moteurs aéronautiques, a été démontré. L'étude, menée pour des traitements thermiques isothermes de 15 min, a en effet montré une **sensibilité importante à la température de l'intensité et du temps de vie des pics d'émission principaux des ions Er³⁺ dans les plages 900°C-1150°C et 900°C-1100°C respectivement.** Potentiellement, ceci permettrait de mesurer la température dans ces plages avec une **résolution théorique de 1-5°C et de 2-5°C respectivement.** Les changements irréversibles des propriétés de fluorescence mesurables sans ambiguïté sont le résultat de **l'augmentation avec la température du degré de cristallinité des poudres d'aérogel**, initialement dans un état de cristallisation peu avancé. La combinaison du marqueur YSZ:Er³⁺ avec un **luminophore YSZ:Eu³⁺ de référence**, complètement cristallisé et supposé insensible à la température, a permis de définir un **ratio d'intensité robuste.** Celui-ci est en effet en apparence insensible à de légères variations du nombre de centres activateurs excités et à la distance d'observation. Enfin, la stabilité du degré de cristallinité lors de traitements thermiques jusqu'à 700°C relativement long (2h) permet d'envisager le **dépôt de ce nouveau marqueur de l'histoire thermique mixte YSZ:Er³⁺/YSZ:Eu³⁺** à l'aide de matrices à hautes températures, voire **directement par la méthode par trempage-retrait utilisée pour les BT YSZ.** Néanmoins, plusieurs points restent encore à éclaircir concernant l'applicabilité de ce luminophore sous forme d'un revêtement alternatif aux peintures thermiques dans des applications concrètes. Ceux-ci incluent en particulier la résolution permise par le marqueur, la faisabilité du dépôt et sa résistance thermomécanique, ou encore la robustesse du ratio d'intensité à l'ensemble des conditions expérimentales de mesure.

En conclusion, ces travaux ont permis d'identifier de nouvelles compositions de systèmes de zircons fonctionnalisées et de développer **une nouvelle compétence du labo-**

ratoire ICA dans le domaine du diagnostic des propriétés de fluorescence. Les perspectives de l'application de ces systèmes sont très prometteuses pour la poursuite de cette activité en ce qui concerne la mise en pratique du concept de BT capteur pour étudier et caractériser, potentiellement *in situ*, le comportement de BT dans des situations proches des conditions en service, reproduites fidèlement lors de tests d'oxydation cyclique avec le pilote EVE.

Références bibliographiques

- [1] R.C. Reed, *The Superalloys: Fundamentals and Applications*, Cambridge University Press, Cambridge, 2006.
- [2] N.A. Cumpsty, *Jet Propulsion: A Simple Guide to the Aerodynamic and Thermodynamic Design and Performance of Jet Engines*, Cambridge University Press, 2003.
- [3] S. Bose, Chapter 7 - Thermal Barrier Coatings (TBCs), in: *High Temp. Coat.*, Butterworth-Heinemann, Burlington, 2007: pp. 155–232.
- [4] C.C. Pilgrim, J.P. Feist, A.L. Heyes, On the effect of temperature gradients and coating translucence on the accuracy of phosphor thermometry, *Meas. Sci. Technol.* 24 (2013) 105201.
- [5] L. Pin, V. Vidal, F. Blas, F. Ansart, S. Duluard, J.-P. Bonino, Y. Le Maout, P. Lours, Optimized sol-gel thermal barrier coatings for long-term cyclic oxidation life, *J. Eur. Ceram. Soc.* 34 (2014) 961–974.
- [6] J. Fenech, M. Dalbin, A. Barnabe, J.P. Bonino, F. Ansart, Sol-gel processing and characterization of (RE-Y)-zirconia powders for thermal barrier coatings, *Powder Technol.* 208 (2011) 480–487.
- [7] C. Viazzi, J.-P. Bonino, F. Ansart, A. Barnabé, Structural study of metastable tetragonal YSZ powders produced via a sol-gel route, *J. Alloys Compd.* 452 (2008) 377–383.
- [8] L. Pin, Renforcement et Fonctionnalisation de Barrières Thermiques Aéronautiques élaborée par voie sol-gel: Comportement en oxydation cyclique et Diagnostic Thermique, Manuscrit de thèse, Université de Toulouse, 2012.
- [9] C. Viazzi, Élaboration par le procédé sol-gel de revêtements de zircone yttrée sur substrats métalliques pour l'application barrière thermique, Manuscrit de thèse, Université de Toulouse, 2007.
- [10] J. Fenech, Nouvelles compositions de revêtements de zircone substituée (Y, La, Sm, Er) élaborées par la voie sol-gel: Applications aux barrières multicouches, Manuscrit de thèse, Université de Toulouse, 2010.
- [11] P. Neubert, Device for indicating the temperature distribution of hot bodies, brevet US2071471 (A), 1937.
- [12] S.W. Allison, G.T. Gillies, Remote thermometry with thermographic phosphors: Instrumentation and applications, *Rev. Sci. Instrum.* 68 (1997) 2615–2650.
- [13] J.I. Eldridge, T.J. Bencic, S.W. Allison, D.L. Beshears, Depth-penetrating temperature measurements of thermal barrier coatings incorporating thermographic phosphors, *J. Therm. Spray Technol.* 13 (2004) 44–50.
- [14] K.-L. Choy, A.L. Heyes, J.P. Feist, Thermal Barrier Coating with Thermoluminescent Indicator Material Embedded Therein, brevet US2009226326 (A1), 2009.

- [15] M.M. Gentleman, D.R. Clarke, Concepts for luminescence sensing of thermal barrier coatings, *Surf. Coat. Technol.* 188 (2004) 93–100.
- [16] M.D. Chambers, D.R. Clarke, Doped Oxides for High-Temperature Luminescence and Lifetime Thermometry, in: *Annu. Rev. Mater. Res.*, Annual Reviews, Palo Alto, 2009: pp. 325–359.
- [17] A.L. Heyes, S. Seefeldt, J.P. Feist, Two-colour phosphor thermometry for surface temperature measurement, *Opt. Laser Technol.* 38 (2006) 257–265.
- [18] J.P. Feist, A.L. Heyes, S. Seefeldt, Thermographic phosphors for gas turbines: instrumentation development and measurement uncertainties, in: *11th International symposium on Application of Laser Techniques to Fluid Mechanics*, Lisbon, Portugal, 2002.
- [19] D.R. Clarke, M.M. Gentleman, Luminescence sensing of temperatures in thermal barrier coatings, *Surf. Coat. Technol.* 202 (2007) 681–687.
- [20] J.P. Feist, A.L. Heyes, Photo-Stimulated Phosphorescence for Thermal Condition Monitoring and Nondestructive Evaluation in Thermal Barrier Coatings, *Heat Transf. Eng.* 30 (2009) 1087–1095.
- [21] M.M. Gentleman, J.I. Eldridge, D.M. Zhu, K.S. Murphy, D.R. Clarke, Non-contact sensing of TBC/BC interface temperature in a thermal gradient, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2006) 3937–3941.
- [22] R.J.L. Steenbakker, J.P. Feist, R.G. Wellman, J.R. Nicholls, Sensor Thermal Barrier Coatings: Remote In Situ Condition Monitoring of EB-PVD Coatings at Elevated Temperatures, *J. Eng. Gas Turbines Power-Trans. Asme.* 131 (2009).
- [23] J.P. Feist, P.Y. Sollazzo, S. Berthier, B. Charnley, J. Wells, Application of an Industrial Sensor Coating System on a Rolls-Royce Jet Engine for Temperature Detection, *J. Eng. Gas Turbines Power-Trans. Asme.* 135 (2013).
- [24] P.Y. Sollazzo, J.P. Feist, S. Berthier, B. Charnley, J. Wells, A.L. Heyes, Application of a production line phosphorescence sensor coating system on a jet engine for surface temperature detection, in: *AIP Conf. Proc.*, AIP Publishing, 2013: pp. 897–902.
- [25] J.I. Eldridge, T.J. Bencic, Monitoring delamination of plasma-sprayed thermal barrier coatings by reflectance-enhanced luminescence, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2006) 3926–3930.
- [26] V.K. Tolpygo, D.R. Clarke, K.S. Murphy, Evaluation of interface degradation during cyclic oxidation of EB-PVD thermal barrier coatings and correlation with TGO luminescence, *Surf. Coat. Technol.* 188 (2004) 62–70.
- [27] J.I. Eldridge, T.J. Bencic, C.M. Spuckler, J. Singh, D.E. Wolfe, Delamination-Indicating Thermal Barrier Coatings Using YSZ:Eu Sublayers, *J. Am. Ceram. Soc.* 89 (2006) 3246–3251.
- [28] J.I. Eldridge, J. Singh, D.E. Wolfe, Erosion-Indicating Thermal Barrier Coatings Using Luminescent Sublayers, *J. Am. Ceram. Soc.* 89 (2006) 3252–3254.

-
- [29] C.C. Pilgrim, S. Berthier, J.P. Feist, A.L. Heyes, High resolution erosion detection in thermal barrier coatings using photoluminescent layers, *Surf. Coat. Technol.* 232 (2013) 116–122.
- [30] L. Pin, C. Pilgrim, J. Feist, Y. Le Maoult, F. Ansart, P. Lours, Characterisation of thermal barrier sensor coatings synthesised by sol–gel route, *Sens. Actuators Phys.* 199 (2013) 289–296.
- [31] J.R. Nicholls, *Coating Systems for Advanced Gas Turbines Lecture Notes*, École des Mines d’Albi Carmaux, (2013).
- [32] Y. Tamarin, *Protective Coatings for Turbine Blades*, ASM International, 2002.
- [33] J.R. Nicholls, *Thermal Barrier Coatings Lecture Notes*, Cranfield University (UK), (2012).
- [34] E.B. Copin, M. Assali, Y.-F. Huang, J. Rao, D. Bhattacharyya, RF Sputtered Multilayer Yttria Stabilised Zirconia Near-Infrared Mirrors, 26th Int. Conf. Surf. Modif. Technol. (2012).
- [35] X.Q. Cao, R. Vassen, D. Stoeber, Ceramic materials for thermal barrier coatings, *J. Eur. Ceram. Soc.* 24 (2004) 1–10.
- [36] G. Moulin, J. Favergeon, G. Beranger, Zirconium Céramique fonctionnelle, *Tech. Ing. Matér. Fonct.* N1, ref. N310 (2008).
- [37] H. Xu, *Thermal barrier coatings*, Woodhead Pub Ltd, Oxford; Philadelphia, 2011.
- [38] S. Stecura, Optimization of the NiCrAl-Y/ZrO-Y₂O₃ thermal barrier system, in: 87th Ann. Meeting of the American Ceramic Society,; 87th; 5-9 May 1985; Cincinnati, OH; United States, 5-9 May 1985, United States, 1985.
- [39] S. Stecura, Advanced thermal barrier system bond coatings for use on Ni, Co-, and Fe-base alloy substrates, NASA, rapport technique NASA NASA-(TM-87062), 1985.
- [40] X. Xia, Computational modelling study of yttria-stabilized zirconia, Manuscrit de thèse, UCL (University College London), 2010.
- [41] S.A. Tsipas, Effect of dopants on the phase stability of zirconia-based plasma sprayed thermal barrier coatings, *J. Eur. Ceram. Soc.* 30 (2010) 61–72.
- [42] J. Fenech, C. Viazzi, J.-P. Bonino, F. Ansart, A. Barnabé, Morphology and structure of YSZ powders: Comparison between xerogel and aerogel, *Ceram. Int.* 35 (2009) 3427–3433.
- [43] T.R. Kakuda, A.M. Limarga, T.D. Bennett, D.R. Clarke, Evolution of thermal properties of EB-PVD 7YSZ thermal barrier coatings with thermal cycling, *Acta Mater.* 57 (2009) 2583–2591.
- [44] D.R. Clarke, Materials selection guidelines for low thermal conductivity thermal barrier coatings, *Surf. Coat. Technol.* 163–164 (2003) 67–74.
-

- [45] J.R. Nicholls, K.J. Lawson, A. Johnstone, D.S. Rickerby, Methods to reduce the thermal conductivity of EB-PVD TBCs, *Surf. Coat. Technol.* 151 (2002) 383–391.
- [46] U. Schulz, B. Saruhan, K. Fritscher, C. Leyens, Review on advanced EB-PVD ceramic topcoats for TBC applications, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 1 (2004) 302–315.
- [47] D.S. Rickerby, P. Morrell, Y.A. Tamarin, Metallic article having a thermal barrier coating and a method of application thereof, brevet US6025078 (A), 2000.
- [48] M.J. Maloney, Thermal barrier coating systems and materials, brevet US6177200 (B1), 2001.
- [49] U. Schulz, K. Fritscher, C. Leyens, M. Peters, W.A. Kaysser, Thermocyclic Behavior of Differently Stabilized and structured EB-PVD thermal barrier coatings, *Mater. Werkst.* 28 (1997) 370–376.
- [50] U. Schulz, P. Moretto, B. Saint-Ramond, A. Vanlieshout, O. Lavigne, A. Börger, Low Thermal Conductivity Ceramics for Turbine Blade Thermal Barrier Coating Application, in: E. Lara-Curzio, M.J. Readey (Eds.), 28th Int. Conf. Adv. Ceram. Compos. B Ceram. Eng. Sci. Proc., John Wiley & Sons, Inc., 2004: pp. 375–380.
- [51] U. Schulz, C. Leyens, K. Fritscher, M. Peters, B. Saruhan-Brings, O. Lavigne, et al., Some recent trends in research and technology of advanced thermal barrier coatings, *Aerosp. Sci. Technol.* 7 (2003) 73–80.
- [52] D.R. Clarke, S.R. Phillpot, Thermal barrier coating materials, *Mater. Today.* 8 (2005) 22–29.
- [53] D.R. Clarke, C.G. Levi, Materials Design for the Next Generation Thermal Barrier Coatings, *Annu. Rev. Mater. Res.* 33 (2003) 383–417.
- [54] K. Fritscher, C. Leyens, M. Peters, Development of a Low-Expansion Bond Coating for Ni-Base Superalloys, *Mater. Sci. Eng. -Struct. Mater. Prop. Microstruct. Process.* 190 (1995) 253–258.
- [55] S. Stecura, Effects of Yttrium, Aluminum and Chromium Concentrations in Bond Coatings on the Performance of Zirconia-Yttria Thermal Barriers, *Thin Solid Films.* 73 (1980) 481–489.
- [56] J.R. Nicholls, Thermal Spraying Lecture Notes, Cranfield University (UK), (2012).
- [57] W. Beele, G. Marijnissen, A. van Lieshout, The evolution of thermal barrier coatings — status and upcoming solutions for today’s key issues, *Surf. Coat. Technol.* 120–121 (1999) 61–67.
- [58] J.R. Nicholls, Physical Vapour Deposition Lecture Notes, Cranfield University (UK), (2012).
- [59] J. Snieszewski, Y. LeMaout, P. Lours, L. Pin, V.M. Bekale, D. Monceau, D. Oquab, J. Fenech, F. Ansart, J.-P. Bonino, Sol-gel thermal barrier coatings: Optimization of the manufacturing route and durability under cyclic oxidation, *Surf. Coat. Technol.* 205 (2010) 1256–1261.

-
- [60] L. Pin, F. Ansart, J.-P. Bonino, Y. Le Maout, V. Vidal, P. Lours, Reinforced sol-gel thermal barrier coatings and their cyclic oxidation life, *J. Eur. Ceram. Soc.* 33 (2013) 269–276.
- [61] L. Pin, F. Ansart, J.-P. Bonino, Y. Le Maout, V. Vidal, P. Lours, Processing, repairing and cyclic oxidation behaviour of sol-gel thermal barrier coatings, *Surf. Coat. Technol.* 206 (2011) 1609–1614.
- [62] V.K. Tolpygo, D.R. Clarke, On the rumpling mechanism in nickel-aluminide coatings - Part II: characterization of surface undulations and bond coat swelling, *Acta Mater.* 52 (2004) 5129–5141.
- [63] V.K. Tolpygo, D.R. Clarke, On the rumpling mechanism in nickel-aluminide coatings: Part I: an experimental assessment, *Acta Mater.* 52 (2004) 5115–5127.
- [64] H.E. Evans, Oxidation failure of TBC systems: An assessment of mechanisms, *Surf. Coat. Technol.* 206 (2011) 1512–1521.
- [65] V. Tolpygo, D. Clarke, Surface rumpling of a (Ni, Pt)Al bond coat induced by cyclic oxidation, *Acta Mater.* 48 (2000) 3283–3293.
- [66] J. Sniezewski, Étude in situ sous gradient thermique de l'écaillage d'alliages aluminiformeurs et de barrières thermiques aéronautiques, *Manuscrit de thèse, Université de Toulouse*, 2008.
- [67] A. Strawbridge, H. Evans, Mechanical Failure of Thin Brittle Coatings, *Eng. Fail. Anal.* 2 (1995) 85–103.
- [68] R.T. Wu, M. Osawa, T. Yokokawa, K. Kawagishi, H. Harada, Degradation Mechanisms of an Advanced Jet Engine Service-Retired TBC Component, *J. Solid Mech. Mater. Eng.* 4 (2010) 119–130.
- [69] X. Wang, A. Atkinson, Piezo-spectroscopic mapping of the thermally grown oxide in thermal barrier coatings, *Mater. Sci. Eng. -Struct. Mater. Prop. Microstruct. Process.* 465 (2007) 49–58.
- [70] M.D. Chambers, D.R. Clarke, Effect of long term, high temperature aging on luminescence from Eu-doped YSZ thermal barrier coatings, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2006) 3942–3946.
- [71] S. Krämer, S. Faulhaber, M. Chambers, D.R. Clarke, C.G. Levi, J.W. Hutchinson, et al., Mechanisms of cracking and delamination within thick thermal barrier systems in aero-engines subject to calcium-magnesium-alumino-silicate (CMAS) penetration, *Mater. Sci. Eng. A.* 490 (2008) 26–35.
- [72] C. Mercer, S. Faulhaber, A.G. Evans, R. Darolia, A delamination mechanism for thermal barrier coatings subject to calcium-magnesium-alumino-silicate (CMAS) infiltration, *Acta Mater.* 53 (2005) 1029–1039.
- [73] R.G. Wellman, J.R. Nicholls, Erosion, corrosion and erosion-corrosion of EB PVD thermal barrier coatings, *Tribol. Int.* 41 (2008) 657–662.
-

- [74] N.S. Cheruvu, K.S. Chan, R. Viswanathan, Evaluation, degradation and life assessment of coatings for land based combustion turbines, *Energy Mater. Mater. Sci. Eng. Energy Syst.* 1 (2006) 33–47.
- [75] A.H. Khalid, K. Kontis, H.-Z. Behtash, Phosphor thermometry in gas turbines: consideration factors, *Proc. Inst. Mech. Eng. Part G-J. Aerosp. Eng.* 224 (2010) 745–755.
- [76] A. Rabhiou, J. Feist, A. Kempf, S. Skinner, A. Heyes, Phosphorescent thermal history sensors, *Sens. Actuators -Phys.* 169 (2011) 18–26.
- [77] J.D. Trolinger, T.P. Jenkins, B. Heeg, Optical control and diagnostics sensors for gas turbine machinery, in: A. Lakhtakia, J.A. Todd (Eds.), *Photonic Innov. Solut. Complex Environ. Syst.* Pisces, Spie-Int Soc Optical Engineering, Bellingham, 2012.
- [78] E. Hodgkinson, H. Watson, Temperature indicating paint, brevet US6673271 (B2), 2004.
- [79] M. Hughes, Temperature indicating paint, brevet US8012375 (B2), 2011.
- [80] J.R. Chamberlain, Temperature indicating paint and method of preparing a specimen with the same, brevet US5008136 (A), 1991.
- [81] M.M. Gentleman, V. Lughì, J.A. Nychka, D.R. Clarke, Noncontact methods for measuring thermal barrier coating temperatures, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 3 (2006) 105–112.
- [82] F.E. Pfefferkorn, F.P. Incropera, Y.C. Shin, Surface temperature measurement of semi-transparent ceramics by long-wavelength pyrometry, *J. Heat Transf.-Trans. Asme.* 125 (2003) 48–56.
- [83] T. Fu, J. Liu, J. Tang, M. Duan, H. Zhao, C. Shi, Temperature measurements of high-temperature semi-transparent infrared material using multi-wavelength pyrometry, *Infrared Phys. Technol.* 66 (2014) 49–55.
- [84] R. Viskanta, P.J. Hommert, G.L. Groninger, Spectral Remote Sensing of Temperature Distribution in Semitransparent Solids Heated by an External Radiation Source, *Appl. Opt.* 14 (1975) 428–437.
- [85] T.M. Nagtegaal, C.C.M. Rindt, A.A.V. Steenhoven, Numerical analysis of an optical method to determine temperature profiles in hot glass melts, *Meas. Sci. Technol.* 15 (2004) 279.
- [86] A.H. Khalid, K. Kontis, Thermographic phosphors for high temperature measurements: Principles, current state of the art and recent applications, *Sensors.* 8 (2008) 5673–5744.
- [87] F. Clabau, *Phosphorescence : Mécanismes et nouveaux matériaux*, Manuscrit de thèse, Université de Nantes, 2005.
- [88] P.W. Atkins, *Chimie physique*, De Boeck, Bruxelles, 2008.

-
- [89] R.J.D. Tilley, *Colour and the optical properties of materials: an exploration of the relationship between light, the optical properties of materials and colour*, Wiley, Hoboken, N.J., 2011.
- [90] J.R. Albani, *Absorption et fluorescence: principes et applications*, Éd. Tec & doc, Paris, 2001.
- [91] N.V. Tkachenko, *Optical spectroscopy: methods and instrumentations*, 1st ed, Elsevier, Amsterdam ; Boston, 2006.
- [92] *Phosphor handbook*, 2nd ed, CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, FL, 2007.
- [93] G.H. Dieke, H.M. Crosswhite, The Spectra of the Doubly and Triply Ionized Rare Earths, *Appl. Opt.* 2 (1963) 675–686.
- [94] Y. Shen, M.D. Chambers, D.R. Clarke, Effects of dopants and excitation wavelength on the temperature sensing of Ln(3+)-doped 7YSZ, *Surf. Coat. Technol.* 203 (2008) 456–460.
- [95] M.M. Gentleman, D.R. Clarke, Luminescence sensing of temperature in pyrochlore zirconate materials for thermal barrier coatings, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2005) 1264–1269.
- [96] J.R. Nicholls, R.G. Wellman, R. Steenbakker, J. Feist, Self Diagnostic EB-PVD Thermal Barrier Coatings, *Adv. Sci. Technol.* 72 (2010) 65–74.
- [97] W. Wang, J. Wei, H. Hong, F. Xuan, Y. Shan, Effect of processing and service conditions on the luminescence intensity of plasma sprayed (Tm³⁺ + Dy³⁺) co-doped YSZ coatings, *J. Alloys Compd.* 584 (2014) 136–141.
- [98] W. Weize, H. Huoxing, W. Jingjing, X. Fuzhen, Effect of Plasma Spraying Parameters on the Luminescent Intensity of YSZ: Tm Coatings, *Rare Met. Mater. Eng.* 43 (2014) 481–484.
- [99] L.A. Riseberg, H.W. Moos, Multiphonon Orbit-Lattice Relaxation of Excited States of Rare-Earth Ions in Crystals, *Phys. Rev.* 174 (1968) 429–438.
- [100] A.L. Heyes, On the design of phosphors for high-temperature thermometry, *J. Lumin.* 129 (2009) 2004–2009.
- [101] A.C. Edge, G. Laufer, R.H. Krauss, Surface temperature-field imaging with laser-induced thermographic phosphorescence, *Appl. Opt.* 39 (2000) 546–553.
- [102] A. Omrane, F. Ossler, M. Alden, Temperature measurements of combustible and non-combustible surfaces using laser induced phosphorescence, *Exp. Therm. Fluid Sci.* 28 (2004) 669–676.
- [103] D. Bizzak, M. Chyu, Use of a Laser-Induced Fluorescence Thermal Imaging-System for Local Jet Impingement Heat-Transfer Measurement, *Int. J. Heat Mass Transf.* 38 (1995) 267–274.

- [104] L.P. Goss, A.A. Smith, M.E. Post, Surface thermometry by laser-induced fluorescence, *Rev. Sci. Instrum.* 60 (1989) 3702–3706.
- [105] A.H. Khalid, K. Kontis, Quantum efficiencies, absolute intensities and signal-to-blackbody ratios of high-temperature laser-induced thermographic phosphors, *Luminescence*. 26 (2011) 640–649.
- [106] S. Ek, B. Anderson, S. Svanberg, Compact fiber-optic fluorosensor employing light-emitting ultraviolet diodes as excitation sources, *Spectrochim. Acta Part B-At. Spectrosc.* 63 (2008) 349–353.
- [107] D.L. Dexter, J.H. Schulman, Theory of Concentration Quenching in Inorganic Phosphors, *J. Chem. Phys.* 22 (2004) 1063–1070.
- [108] J. Liao, D. Zhou, B. Yang, R. Liu, Q. Zhang, Sol-gel preparation and photoluminescence properties of tetragonal $\text{ZrO}_2\text{:Y}^{3+}$, Eu^{3+} nanophosphors, *Opt. Mater.* 35 (2012) 274–279.
- [109] K. Smits, L. Grigorjeva, D. Millers, A. Sarakovskis, A. Opalinska, J.D. Fidelus, et al., Europium doped zirconia luminescence, *Opt. Mater.* 32 (2010) 827–831.
- [110] S. Suib, J. Tanaka, Preparation of a Phosphor, Zns-Cu^{2+} , *J. Chem. Educ.* 61 (1984) 1099–1101.
- [111] G.C. Lisensky, M.N. Patel, M.L. Reich, Experiments with Glow-in-the-Dark Toys: Kinetics of Doped ZnS Phosphorescence, *J. Chem. Educ.* 73 (1996) 1048.
- [112] M.A. White, *Physical properties of materials*, 2nd ed, CRC Press, Boca Raton, FL, 2012.
- [113] J.P. Feist, J.R. Nicholls, A.L. Heyes, Determining Thermal History of Components, brevet US2011069735 (A1), 2011.
- [114] A.L. Heyes, A. Rabhiou, J.P. Feist, A. Kempf, Thermal history sensing with thermographic phosphors, in: *AIP Conf. Proc.*, AIP Publishing, 2013: pp. 891–896.
- [115] S.W. Allison, D.H. Moore, G.T. Gillies, A.L. Heyes, J.R. Nicholls, Spectral Properties of Dy-Doped Thermal Barrier Sensor Coatings, in: *ISA, 55 th International Instrumentation Symposium*, 2009.
- [116] S.W. Allison, D.L. Beshears, M.R. Cates, M. Paranthaman, G.T. Gillies, LED-induced fluorescence diagnostics for turbine and combustion engine thermometry, in: C.R. Mercer, S.S. Cha, G. Shen (Eds.), *Opt. Diagn. Fluids Solids Combust.*, Spie-Int Soc Optical Engineering, Bellingham, 2001: pp. 28–35.
- [117] S.W. Allison, M.R. Cates, G.T. Gillies, Excitation of thermographic phosphors using a blue light emitting diode: Spectral characteristics and instrumentation applications, *Rev. Sci. Instrum.* 73 (2002) 1832–1834.
- [118] J.H. Hao, S.A. Studenikin, M. Cocivera, Blue, green and red cathodoluminescence of Y_2O_3 phosphor films prepared by spray pyrolysis, *J. Lumin.* 93 (2001) 313–319.

-
- [119] M.D. Chambers, D.R. Clarke, Terbium as an alternative for luminescence sensing of temperature of thermal barrier coating materials, *Surf. Coat. Technol.* 202 (2007) 688–692.
- [120] J. Bruebach, C. Pflitsch, A. Dreizler, B. Atakan, On surface temperature measurements with thermographic phosphors: A review, *Prog. Energy Combust. Sci.* 39 (2013) 37–60.
- [121] R. Englman, J. Jortner, The energy gap law for radiationless transitions in large molecules, *Mol. Phys.* 18 (1970) 145–164.
- [122] B. Heeg, T.P. Jenkins, Precision and Accuracy of Luminescence Lifetime-Based Phosphor Thermometry: A Case Study of Eu(III):YSZ, *Temp. Its Meas. Control Sci. Ind. Vol 8.* 1552 (2013) 885–890.
- [123] M. Cates, S. Allison, S. Jaiswal, D. Beshears, YAG:Dy and YAG:Tm fluorescence above 1400C, in: *Proc Int Instrum Symp, 2003*: pp. 447–58.
- [124] T. Kissel, E. Baum, A. Dreizler, J. Bruebach, Two-dimensional thermographic phosphor thermometry using a CMOS high speed camera system, *Appl. Phys. B-Lasers Opt.* 96 (2009) 731–734.
- [125] K. Kontis, Y. Syogenji, N. Yoshikawa, Surface thermometry by laser-induced fluorescence of Dy³⁺: YAG, *Aeronaut. J.* 106 (2002) 453–457.
- [126] N. Fuhrmann, J. Bruebach, A. Dreizler, Phosphor thermometry: A comparison of the luminescence lifetime and the intensity ratio approach, *Proc. Combust. Inst.* 34 (2013) 3611–3618.
- [127] S.A. Wade, S.F. Collins, G.W. Baxter, Fluorescence intensity ratio technique for optical fiber point temperature sensing, *J. Appl. Phys.* 94 (2003) 4743–4756.
- [128] J.P. Feist, A.L. Heyes, The characterization of Y₂O₂S: Sm powder as a thermographic phosphor for high temperature applications, *Meas. Sci. Technol.* 11 (2000) 942–947.
- [129] J. Jordan, D.A. Rothamer, Pr:YAG temperature imaging in gas-phase flows, *Appl. Phys. B-Lasers Opt.* 110 (2013) 285–291.
- [130] N. Ishiwada, T. Ueda, T. Yokomori, Characteristics of rare earth (RE = Eu, Tb, Tm)-doped Y₂O₃ phosphors for thermometry, *Luminescence.* 26 (2011) 381–389.
- [131] M.R. Cates, K.W. Tobin, D.B. Smith, Evaluation of Thermographic Phosphor Technology for Aerodynamic Model Testing, rapport technique n°ORNL/ATD-40, Oak Ridge National Lab., TN (USA). Applied Technology Div., 1990.
- [132] K. Amano, H. Takeda, T. Suzuki, M. Tamatani, M. Itoh, Y. Takahashi, Thermal barrier coating, brevet US4774150 (A), 1988.
- [133] R.C. Ropp, *Luminescence and the Solid State*, Elsevier, 2004.
- [134] T. Kissel, J. Brübach, M. Euler, M. Frotscher, C. Litterscheid, B. Albert, et al., Phosphor thermometry: On the synthesis and characterisation of Y₃Al₅O₁₂:Eu (YAG:Eu) and YAlO₃:Eu (YAP:Eu), *Mater. Chem. Phys.* 140 (2013) 435–440.
-

- [135] H. Zhang, X. Fu, S. Niu, Q. Xin, Blue emission of ZrO₂:Tm nanocrystals with different crystal structure under UV excitation, *J. Non-Cryst. Solids.* 354 (2008) 1559–1563.
- [136] L.Y. Zhu, X.Q. Wang, G. Yu, X.Q. Hou, G.H. Zhang, J. Sun, et al., Effect of Ce³⁺ doping and calcination on the photoluminescence of ZrO₂ (3% Y₂O₃) fibers, *Mater. Res. Bull.* 43 (2008) 1032–1037.
- [137] C.-M. Lee, Y.-H. Pai, T.-P. Tang, C.-C. Kao, G.-R. Lin, F.-S. Shieu, Enhancement of blue-green photoluminescence in B₂O₃ fritted ZrO₂:Ce³⁺ phosphor, *Mater. Chem. Phys.* 119 (2010) 15–18.
- [138] Y.K. Voron'ko, M.A. Vishnyakova, E.E. Lomonova, A.V. Popov, A.A. Sobol', S.N. Ushakov, et al., Spectroscopy of Yb³⁺ in Cubic ZrO₂ Crystals, *Inorg. Mater.* 40 (2004) 502–508.
- [139] M.A. Borik, T.V. Volkova, A.V. Kulebyakin, E.E. Lomonova, F.O. Milovich, V.A. Myzina, et al., Nanostructured crystals of partially yttria-stabilized and Nd³⁺ doped zirconia: Structure and luminescent properties, *J. Alloys Compd.* 621 (2015) 295–300.
- [140] M.R.N. Soares, C. Nico, J. Rodrigues, M. Peres, M.J. Soares, A.J.S. Fernandes, et al., Red and infrared luminescence from tetragonal YSZ:Pr³⁺ single crystal fibres grown by LFZ, *Opt. Mater.* 34 (2011) 27–29.
- [141] J.D. Fidelus, S. Yatsunenkov, M. Godlewski, W. Paszkowicz, E. Werner-Malento, W. Łojkowski, Relation between structural properties of Pr³⁺-doped yttria-stabilized zirconia nanopowders and their luminescence efficiency, *Scr. Mater.* 61 (2009) 415–418.
- [142] M.R.N. Soares, M.J. Soares, L.C. Alves, E. Alves, K. Lorenz, F.M. Costa, et al., The influence of photon excitation and proton irradiation on the luminescence properties of yttria stabilized zirconia doped with praseodymium ions, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.* 306 (2013) 207–211.
- [143] S. Gutzov, W. Assmus, The luminescence of holmium doped cubic yttria-stabilized zirconia, *J. Mater. Sci. Lett.* 19 (2000) 275–277.
- [144] C.C. Pilgrim, S. Berthier, J.P. Feist, R.G. Wellman, A.L. Heyes, Photoluminescence for quantitative non-destructive evaluation of thermal barrier coating erosion, *Surf. Coat. Technol.* 209 (2012) 44–51.
- [145] S.J. Skinner, J.P. Feist, I.J.E. Brooks, S. Seefeldt, A.L. Heyes, YAG:YSZ composites as potential thermographic phosphors for high temperature sensor applications, *Sens. Actuators B-Chem.* 136 (2009) 52–59.
- [146] R.J.L. Steenbakker, R.G. Wellman, J.R. Nicholls, Erosion of gadolinia doped EB-PVD TBCs, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2006) 2140–2146.
- [147] S. Zhao, Y. Zhao, L. Zhu, L. Gu, W. Huang, X. Fan, et al., A simple non-destructive method to indicate the spallation and damage degree of the double-ceramic-layer thermal barrier coating of La₂(Zr_{0.7}Ce_{0.3})₂O₇ and 8YSZ:Eu, *J. Eur. Ceram. Soc.* 33 (2013) 2207–2213.

-
- [148] X. Wang, R.T. Wu, A. Atkinson, Characterisation of residual stress and interface degradation in TBCs by photo-luminescence piezo-spectroscopy, *Surf. Coat. Technol.* 204 (2010) 2472–2482.
- [149] X. Peng, D.R. Clarke, Piezospectroscopic analysis of interface debonding in thermal barrier coatings, *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (2000) 1165–1170.
- [150] B. Heeg, D.R. Clarke, Non-destructive thermal barrier coating (TBC) damage assessment using laser-induced luminescence and infrared radiometry, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2005) 1298–1302.
- [151] M. Wen, E.H. Jordan, M. Gell, Evolution of photo-stimulated luminescence of EB-PVD/(Ni, Pt)Al thermal barrier coatings, *Mater. Sci. Eng. A.* 398 (2005) 99–107.
- [152] S. Sridharan, L. Xie, E.H. Jordan, M. Gell, Stress variation with thermal cycling in the thermally grown oxide of an EB-PVD thermal barrier coating, *Surf. Coat. Technol.* 179 (2004) 286–296.
- [153] J.P. Feist, S. Karmakar Biswas, C. Pilgrim, P.Y. Sollazzo, S. Berthier, ASME DC | Journal of Turbomachinery | Off-Line Temperature Profiling Utilizing Phosphorescent Thermal History Paints and Coatings, *J. Turbomach.* 137 (2015).
- [154] L. Cornu, M. Duttine, M. Gaudon, V. Jubera, Luminescence switch of Mn-Doped ZnAl₂O₄ powder with temperature, *J. Mater. Chem. C.* 2 (2014) 9512–9522.
- [155] A. Rabhiou, A. Kempf, A. Heyes, Oxidation of divalent rare earth phosphors for thermal history sensing, *Sens. Actuators B Chem.* 177 (2013) 124–130.
- [156] Á.Y. González, S. Skinner, F. Beyrau, A.L. Heyes, Reusable Thermal History Sensing via Oxidation of a Divalent Rare Earth Ion-Based Phosphor Synthesized by the Sol-Gel Process, *Heat Transf. Eng.* 36 (2015) 1275–1281.
- [157] J. Málek, S. Matsuda, A. Watanabe, T. Ikegami, T. Mitsuhashi, Crystallization kinetics of zirconia-yttria gels, *Thermochim. Acta.* 267 (1995) 181–194.
- [158] Miomandre Fabien, Audebert Pierre, Procédé sol-gel de polymérisation, *Tech. Ing. ref. am3048* (2005).
- [159] V.B. Glushkova, A.N. Lapshin, Specific Features in the Behavior of Amorphous Zirconium Hydroxide: I. Sol-Gel Processes in the Synthesis of Zirconia, *Glass Phys. Chem.* 29 (2003) 415–421.
- [160] M.M. Rashad, H.M. Baioumy, Effect of thermal treatment on the crystal structure and morphology of zirconia nanopowders produced by three different routes, *J. Mater. Process. Technol.* 195 (2008) 178–185.
- [161] S. Ramanathan, N.C. Soni, R. Prasad, Crystallization behaviour of zirconia 10 mol % yttria by hot-stage X-ray diffraction, *J. Mater. Sci. Lett.* 12 (1993) 122–124.
- [162] Z.W. Quan, L.S. Wang, J. Lin, Synthesis and characterization of spherical ZrO₂:Eu³⁺ phosphors by spray pyrolysis process, *Mater. Res. Bull.* 40 (2005) 810–820.
-

- [163] J.D. Wright, N.A.J.M. Sommerdijk, Sol-gel materials : chemistry and applications, CRC Press, Boca Raton (Fla.) London New York, 2001.
- [164] A. Lecomte, F. Blanchard, A. Dauger, M.C. Silva, R. Guinebretière, Synthesis and sintering of zirconium oxide aerogel, *J. Non-Cryst. Solids.* 225 (1998) 120–124.
- [165] M. Shane, M.L. Mecartney, Sol-gel synthesis of zirconia barrier coatings, *J. Mater. Sci.* 25 (1990) 1537–1544.
- [166] C. Estournes, Mise en forme de matériaux par frittage flash, *Tech. Ing. ref. in56* (2006).
- [167] H.M. Rietveld, A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *J. Appl. Crystallogr.* 2 (1969) 65–71.
- [168] L.B. McCusker, R.B. Von Dreele, D.E. Cox, D. Louër, P. Scardi, Rietveld refinement guidelines, *J. Appl. Crystallogr.* 32 (1999) 36–50.
- [169] D. Wang, Y. Guo, K. Liang, K. Tao, Crystal structure of zirconia by Rietveld refinement, *Sci. China Ser. Math.* 42 (1999) 80–86.
- [170] S. Amiel, Analyse de signaux en exponentielles décroissantes, Rapport interne Institut Clément Ader, 2015.
- [171] A.A. Istratov, O.F. Vyvenko, Exponential analysis in physical phenomena, *Rev. Sci. Instrum.* 70 (1999) 1233–1257.
- [172] J. Brübach, J. Janicka, A. Dreizler, An algorithm for the characterisation of multi-exponential decay curves, *Opt. Lasers Eng.* 47 (2009) 75–79.
- [173] Z. Zhang, K.T.V. Grattan, Y. Hu, A.W. Palmer, B.T. Meggitt, Prony's method for exponential lifetime estimations in fluorescence-based thermometers, *Rev. Sci. Instrum.* 67 (1996) 2590–2594.
- [174] Z. Bajzer, J.C. Sharp, S.S. Sedarous, F.G. Prendergast, Padé-Laplace method for the analysis of time-resolved fluorescence decay curves, *Eur. Biophys. J.* 18 (1990) 101–115.
- [175] J. Ortin, V. Torra, T. Castan, E. Cesari, Thermogenesis: Identification by means of modulating functions, *Thermochim. Acta.* 70 (1983) 123–131.
- [176] I. Isenberg, R.D. Dyson, R. Hanson, Studies on the Analysis of Fluorescence Decay Data by the Method of Moments, *Biophys. J.* 13 (1973) 1090–1115.
- [177] K. Tittelbach-Helmrich, An integration method for the analysis of multiexponential transient signals - Abstract - Measurement Science and Technology - IOPscience, *Meas. Sci. Technol.* 4 (1993) 1323–1329.
- [178] K. Levenberg, A method for the solution of certain non-linear problems in least squares, *Q. Appl. Math.* 2 (1944) 164–168.
- [179] D. Marquardt, An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters, *J. Soc. Ind. Appl. Math.* 11 (1963) 431–441.

-
- [180] N. Fuhrmann, J. Brübach, A. Dreizler, On the mono-exponential fitting of phosphorescence decays, *Appl. Phys. B.* 116 (2014) 359–369.
- [181] Z. Assefa, R.. Haire, P.. Raison, Photoluminescence and Raman studies of Sm³⁺ and Nd³⁺ ions in zirconia matrices: example of energy transfer and host–guest interactions, *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 60 (2004) 89–95.
- [182] D.-H. Cho, M. Mizuhata, S. Deki, Synthesis and the luminescence property of Tb³⁺ doped ZrO₂ thin film by the liquid phase deposition method, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 115 (2007) 608–611.
- [183] J.. Pivin, N.. Gaponenko, I. Molchan, R. Kudrawiec, J. Misiewicz, L. Bryja, et al., Comparison of terbium photoluminescence from ion implanted and sol–gel-derived films, *J. Alloys Compd.* 341 (2002) 272–274.
- [184] S. Gutzov, A. Börger, K.D. Becker, High temperature optical spectroscopy of cubic holmium doped zirconia, Zr_{0.78}Y_{0.21}Ho_{0.01}O_{1.90}, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9 (2007) 491–496.
- [185] P.D. Johnson, F.E. Williams, The Interpretation of the Dependence of Luminescent Efficiency on Activator Concentration, *J. Chem. Phys.* 18 (1950) 1477–1483.
- [186] P.D. Johnson, F.E. Williams, Specific Magnetic Susceptibilities and Related Properties of Manganese-Activated Zinc Fluoride, *J. Chem. Phys.* 18 (1950) 323–326.
- [187] L.G.V. Uitert, L.F. Johnson, Energy Transfer Between Rare-Earth Ions, *J. Chem. Phys.* 44 (2004) 3514–3522.
- [188] L.G.V. Uitert, Factors Influencing the Luminescent Emission States of the Rare Earths, *J. Electrochem. Soc.* 107 (1960) 803–806.
- [189] M.M. Gentleman, High Temperature Sensing of Thermal Barrier Materials by Luminescence, Manuscrit de thèse, Université de Californie, 2006.
- [190] L. Chen, Y. Liu, Y. Li, Preparation and characterization of ZrO₂:Eu³⁺ phosphors, *J. Alloys Compd.* 381 (2004) 266–271.
- [191] S. Dhiren Meetei, S. Dorendrajit Singh, N. Shanta Singh, V. Sudarsan, R.S. Ningthoujam, M. Tyagi, et al., Crystal structure and photoluminescence correlations in white emitting nanocrystalline ZrO₂:Eu³⁺ phosphor: Effect of doping and annealing, *J. Lumin.* 132 (2012) 537–544.
- [192] Y. Hui, Y. Zhao, S. Zhao, L. Gu, X. Fan, L. Zhu, et al., Fluorescence of Eu³⁺ as a probe of phase transformation of zirconia, *J. Alloys Compd.* 573 (2013) 177–181.
- [193] X. Fu, S. Niu, H. Zhang, Q. Xin, Photoluminescence of Dy³⁺ ions in yttrium-stabilized zirconium oxide with different phases, *Mater. Sci. Eng. B.* 129 (2006) 14–17.
- [194] A. Patra, Effect of crystal structure and concentration on luminescence in Er³⁺:ZrO₂ nanocrystals, *Chem. Phys. Lett.* 387 (2004) 35–39.
-

- [195] E. Copin, T. Sentenac, Y. Le Maout, F. Bias, F. Ansart, V. Vidal, et al., Feasibility of luminescent multilayer sol-gel thermal barrier coating manufacturing for future applications in through-thickness temperature gradient sensing, *Surf. Coat. Technol.* 260 (2014) 90–96.
- [196] R.D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallogr. Sect. A.* 32 (1976) 751–767.
- [197] J.E. Parrott, A.D. Stuckes, *Thermal Conductivity of Solids*, Illustrated edition, Pion Ltd, London, 1975.
- [198] K.W. Schlichting, N.P. Padture, P.G. Klemens, Thermal conductivity of dense and porous yttria-stabilized zirconia, *J. Mater. Sci.* 36 (2001) 3003–3010.
- [199] V.K. Tolpygo, D.R. Clarke, Morphological evolution of thermal barrier coatings induced by cyclic oxidation, *Surf. Coat. Technol.* 163–164 (2003) 81–86.
- [200] X. Wang, G. Lee, A. Atkinson, Investigation of TBCs on turbine blades by photoluminescence piezospectroscopy, *Acta Mater.* 57 (2009) 182–195.
- [201] M.D. Dramicanin, Z. Antic, S. Culubrk, S.P. Ahrenkiel, J.M. Nedeljkovic, Self-referenced luminescence thermometry with Sm³⁺ doped TiO₂ nanoparticles, *Nanotechnology.* 25 (2014) 485501.
- [202] S. Wahiduzzaman, T. Morel, Effect of Translucence of Engineering Ceramics on Heat Transfer in Diesel Engines, rapport technique n° ORNL/Sub-88-22042/2, Oak Ridge National Lab., TN (USA); Integral Technologies, Inc., Westmont, IL (USA), 1992.
- [203] J.I. Eldridge, C.M. Spuckler, R.E. Martin, Monitoring Delamination Progression in Thermal Barrier Coatings by Mid-Infrared Reflectance Imaging, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 3 (2006) 94–104.
- [204] G. Särner, M. Richter, M. Aldén, Investigations of blue emitting phosphors for thermometry, *Meas. Sci. Technol.* 19 (2008) 125304.
- [205] R.M. Ranson, Investigation into thermographic phosphors, Manuscrit de thèse, Nottingham Trent University, 1999.
- [206] A. van Tiggelen, *Oxydations et combustions*, Editions TECHNIP, 1968.
- [207] T. García-Armingol, J. Ballester, Flame chemiluminescence in premixed combustion of hydrogen-enriched fuels, *Int. J. Hydrog. Energy.* 39 (2014) 11299–11307.
- [208] M. Alden, A. Omrane, M. Richter, G. Sarner, Thermographic phosphors for thermometry: A survey of combustion applications, *Prog. Energy Combust. Sci.* 37 (2011) 422–461.
- [209] M. Kilo, M.A. Taylor, C. Argirusis, G. Borchardt, B. Lesage, S. Weber, et al., Cation self-diffusion of ⁴⁴Ca, ⁸⁸Y, and ⁹⁶Zr in single-crystalline calcia- and yttria-doped zirconia, *J. Appl. Phys.* 94 (2003) 7547–7552.

-
- [210] K. Poulard, A. Chevarier, J.C. Duclot, N. Moncoffre, D. Crusset, Use of RBS to validate europium surface implantation as a marker for the corrosion study of zirconia, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.* 161–163 (2000) 668–672.
- [211] V.M. Bekale, A.M. Huntz, C. Legros, G. Sattonnay, F. Jomard, Impurity diffusion of cerium and gadolinium in single- and polycrystalline yttria-stabilized zirconia, *Philos. Mag.* 88 (2008) 1–19.
- [212] V.M. Bekale, C. Legros, G. Sattonnay, A.M. Huntz, B. Lesage, C. Argirusis, et al., Diffusion Study of Cerium and Gadolinium in Single- and Polycrystalline Yttria-Stabilized Zirconia, *Defect Diffus. Forum.* 258-260 (2006) 46–51.
- [213] S. Alaruri, T. Bonsett, A. Brewington, E. McPheeters, M. Wilson, Mapping the surface temperature of ceramic and superalloy turbine engine components using laser-induced fluorescence of thermographic phosphor, *Opt. Lasers Eng.* 31 (1999) 345–351.
- [214] L.D. Landau, B.G. Levich, Dragging of a liquid by a moving plate, *Acta Physicochimica URSS.* 17 (1942) 42.
- [215] P. Pelce (Ed.), A. Libchaber (Ed.), *Dynamics of Curved Fronts*, Academic Press, 1988.
- [216] V.P. Vavilov, D.A. Nesteruk, V.V. Shiryayev, A.I. Ivanov, Some novel approaches to thermal tomography of CFRP composites, in: *Proceedings of the 10th International Conference on Quantitative InfraRed Thermography, Québec (Canada)*, 2010.
- [217] C. Ibarra-Castanedo, J.R. Tarpani, X.P.V. Maldague, Nondestructive testing with thermography, *Eur. J. Phys.* 34 (2013) S91–S109.
- [218] J. Nunn, S. Saunders, J. Banks, Application of thermography in the evaluation of early signs of failure of thermal barrier coating systems, *Mater. High Temp.* 22 (2005) 385–392.
- [219] D.L. Balageas, J.-M. Roche, Common tools for quantitative time-resolved pulse and step-heating thermography - part I: theoretical basis, *Quant. Infrared Thermogr. J.* 11 (2014) 43–56.
- [220] Y. Egami, U. Fey, C. Klein, J. Quest, U. Beifuss, V. Ondrus, Temperature sensitive paint for an extended temperature range, brevet US7513685 (B2), 2009.
- [221] K. Togawa, M. Nishida, Y. Tsujii, T. Nakajima, Thermal history indicating material, brevet WO2015075996 (A1), 2015.
- [222] G. Salek, A. Demourgues, V. Jubera, A. Garcia, M. Gaudon, Mn²⁺ doped Zn₃(PO₄)₂ phosphors: Irreversible thermochromic materials useful as thermal sensors, *Opt. Mater.* 47 (2015) 323–327.
- [223] Á. Yáñez-González, E. Ruiz-Trejo, B. van Wachem, S. Skinner, F. Beyrau, A. Heyes, A detailed characterization of BaMgAl₁₀O₁₇:Eu phosphor as a thermal history sensor for harsh environments, *Sens. Actuators Phys.* 234 (2015) 339–345.

- [224] Y.H. Zhou, J. Lin, S.B. Wang, H.J. Zhang, Preparation of Y₃Al₅O₁₂:Eu phosphors by citric-gel method and their luminescent properties, *Opt. Mater.* 20 (2002) 13–20.
- [225] J. Zhang, Z. Tang, Z. Zhang, W. Fu, J. Wang, Y. Lin, Synthesis of nanometer Y₂O₃:Eu phosphor and its luminescence property, *Mater. Sci. Eng. A.* 334 (2002) 246–249.
- [226] S. Erdei, R. Roy, G. Harshe, H. Juwhari, D. Agrawal, F.W. Ainger, et al., The effect of powder preparation processes on the luminescent properties of yttrium oxide based phosphor materials, *Mater. Res. Bull.* 30 (1995) 745–753.
- [227] Y.H. Zhou, J. Lin, Morphology control and luminescence properties of YVO₄:Eu phosphors prepared by spray pyrolysis, *Opt. Mater.* 27 (2005) 1426–1432.
- [228] V.R. Bandi, Y.-T. Nien, T.-H. Lu, I.-G. Chen, Effect of Calcination Temperature and Concentration on Luminescence Properties of Novel Ca₃Y₂Si₃O₁₂:Eu Phosphors, *J. Am. Ceram. Soc.* 92 (2009) 2953–2956.
- [229] A. Martínez-Hernández, J. Guzmán-Mendoza, T. Rivera-Montalvo, D. Sánchez-Guzmán, J.C. Guzmán-Olguín, M. García-Hipólito, et al., Synthesis and cathodoluminescence characterization of ZrO₂:Er³⁺ films, *J. Lumin.* 153 (2014) 140–143.
- [230] C.-C. Ting, Y.-C. Chien, W.-F. Sung, Erbium Doping Effects on the Structural and Infrared Luminescence Properties of Gd₂Ti₂O₇ Nanocrystals, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 2 (2013) R105–R110.
- [231] T. Satyanarayana, M.G. Brik, N. Venkatramaiah, I.V. Kityk, K.J. Plucinski, V. Ravikumar, et al., Influence of Crystallization on the Luminescence Characteristics of Pr³⁺ Ions in PbO–Sb₂O₃–B₂O₃ Glass System, *J. Am. Ceram. Soc.* 93 (2010) 2004–2011.
- [232] C. Liu, R. Yu, Z. Xu, J. Cai, X. Yan, X. Luo, Crystallization, morphology and luminescent properties of YAG:Ce³⁺ phosphor powder prepared by polyacrylamide gel method, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* 17 (2007) 1093–1099.
- [233] M. Avrami, Kinetics of Phase Change. I General Theory, *J. Chem. Phys.* 7 (1939) 1103–1112.
- [234] A.N. Shiryayev, Selected Works of A. N. Kolmogorov: Volume II Probability Theory and Mathematical Statistics, Springer Science & Business Media, 2012.
- [235] W.A. Johnson, R.F. Mehl, Reaction Kinetics in Processes of Nucleation and Growth, *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Eng.* 135 (1939) 416–442.
- [236] J. Málek, Kinetic analysis of crystallization processes in amorphous materials, *Thermochim. Acta.* 355 (2000) 239–253.
- [237] V. Venkatramu, S.F. León-Luis, U.R. Rodríguez-Mendoza, V. Monteseguro, F.J. Manjón, A.D. Lozano-Gorrín, et al., Synthesis, structure and luminescence of Er³⁺-doped Y₃Ga₅O₁₂ nano-garnets, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 13788–13799.

Annexes

I. Effet de la substitution partielle des ions Y^{3+} sur les spectres de fluorescence des poudres de zircon YSZ:Ln³⁺ (cf. chapitre 3 section 3.4)

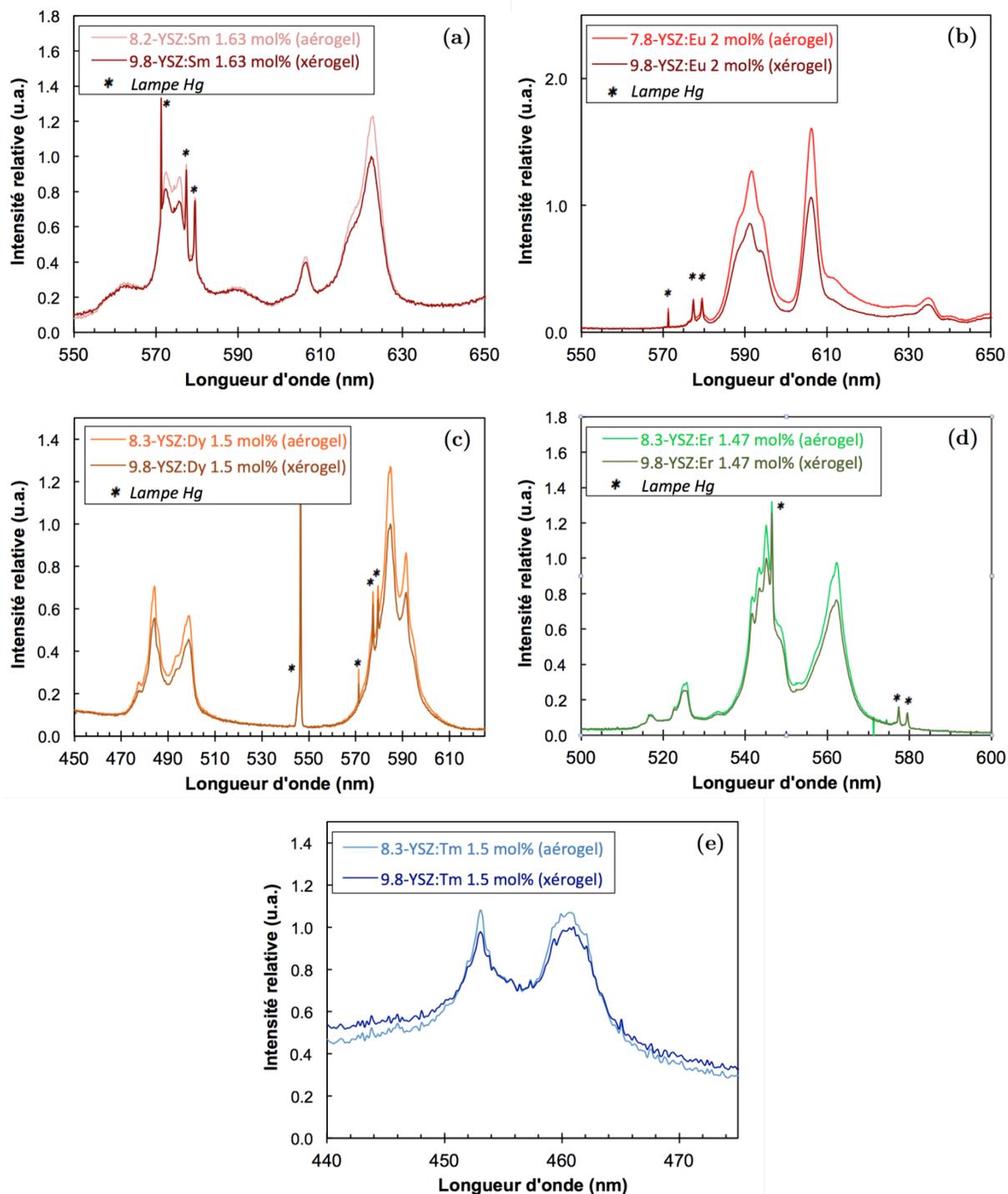


Figure A.I.1: Effet de la substitution partielle des ions yttrium Y^{3+} sur les spectres de fluorescence des poudres de (a) YSZ:Sm 1.63 mol%, (b) YSZ:Eu 2 mol%, (c) YSZ:Dy 1.5 mol%, (d) YSZ:Er 1.47 mol%, (e) YSZ:Tm 1.5 mol%.

II. Résistance thermique équivalente au niveau du défaut (cf. chapitre 5 section 1.4.1)

La résistance thermique équivalente R_{eq} au niveau du défaut pré-calibré (zone de décohésion de $14 \times 2.5 \text{ mm}^2$ et $10 \text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur, cf. Figure 5.3) a été calculée de manière à déterminer le mécanisme dominant le transfert de chaleur en condition d'excitation thermique homogène et stationnaire en face arrière de l'échantillon de $100\text{-}120^\circ\text{C}$ (cf. section 1.4.1).

L'épaisseur de la lame d'air ($10 \text{ }\mu\text{m}$) reste relativement peu élevée en comparaison du libre parcours moyen des molécules d'air approché entre 20°C et 150°C si celles-ci sont assimilées à des molécules de diazote ($\sim 0.1 \text{ }\mu\text{m}$). Il est donc supposé que la convection aura du mal à s'instaurer, et que le transfert de chaleur au niveau du défaut a lieu principalement par les mécanismes de conduction et de rayonnement. La résistance thermique équivalente au niveau du défaut peut être assimilée à une résistance thermique de conduction R_c et une résistance thermique de rayonnement R_r en parallèles.

Le défaut est assimilé à deux surfaces très proches de taille identique (facteur de forme égal à 1). Le flux radiatif échangé du substrat vers le revêtement peut s'exprimer, en conditions stationnaires, par une méthode de radiosité tenant compte des inter-réflexions entre les deux surfaces opaques selon l'équation :

$$\phi_{1 \rightarrow 2} = \frac{\sigma \cdot S \cdot (T_1^4 - T_2^4)}{\frac{1}{\varepsilon_1} + \frac{1}{\varepsilon_2} - 1} \quad (\text{A.II.1})$$

où σ est la constante de Stefan–Boltzmann, S est la surface du défaut, T_1 , T_2 et ε_1 , ε_2 sont les températures et les émissivités du substrat et du revêtement respectivement.

En considérant que les températures des deux surfaces sont très proches, les résistances thermiques de conduction et de rayonnement peuvent être approchées avec les expressions suivantes :

$$R_c = \frac{e}{\lambda_d} \quad (\text{A.II.2})$$

$$R_r = \left(\frac{4 \cdot \sigma \cdot T_1^3}{\frac{1}{\varepsilon_1} + \frac{1}{\varepsilon_2} - 1} \right)^{-1} \quad (\text{A.II.3})$$

où λ_d est la conductivité thermique de l'air ($0.038 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ à 100°C) et e est l'épaisseur du défaut ($10 \text{ }\mu\text{m}$). L'émissivité intégrée de la zircone est supposée constante entre la température ambiante et 120°C dans la gamme $8\text{-}13 \text{ }\mu\text{m}$ ($\varepsilon_2=0.94$, cf. section 1.4.1). L'émissivité normale hémisphérique du substrat a été mesurée en deux points à température ambiante avec un spectromètre IRTF (Figure A.II.1 (a)). La valeur moyenne de l'émissivité normale hémisphérique a été utilisée pour calculer l'évolution de l'émissivité

intégrée avec la température présentée sur la Figure A.II.1 (b) (cf. Équation 5.7 p.196). Celle-ci varie assez peu sur le domaine de température 60-140°C (0.51 à 100°C).

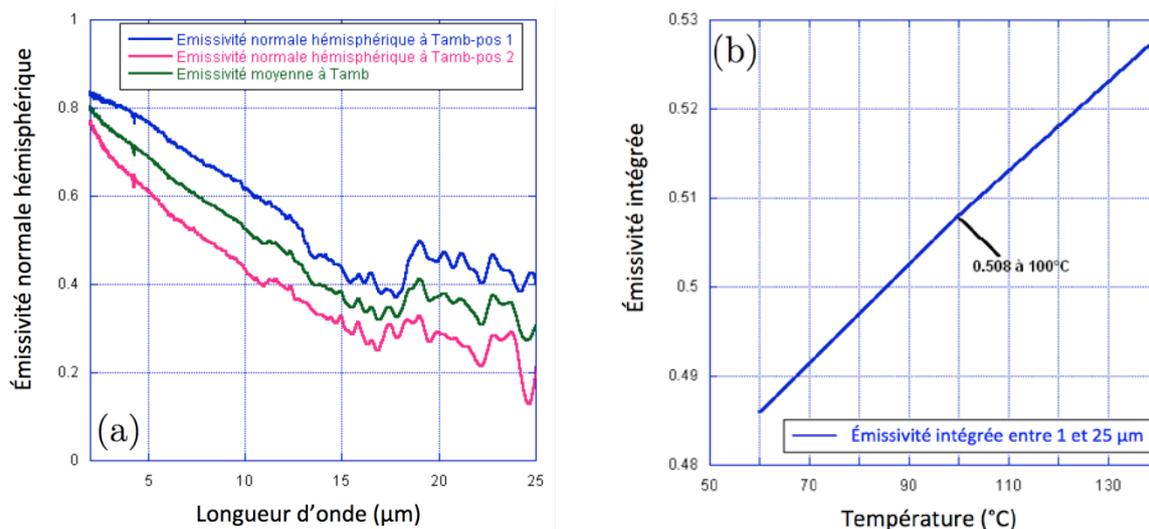


Figure A.II.1 : (a) Émissivité normale hémisphérique à température ambiante, et (b) évolution de l'émissivité intégrée (1-25 µm) avec la température du substrat Nicrofer.

Le calcul des résistances thermiques à 100°C ci-dessous :

$$R_C = 2.63 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1} \quad (\text{A.II.4})$$

$$R_r = 1.72 \times 10^{-1} \text{ m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1} \quad (\text{A.II.5})$$

montre que la résistance thermique de conduction est largement inférieure à la résistance thermique de rayonnement. Il en est déduit que le transfert de chaleur au niveau du défaut est dominé par le mécanisme de conduction, et que la contribution du rayonnement peut être négligée afin de simplifier le problème ($R_{eq} \sim R_C$).

III. Détermination de la fonction de réponse à une fente (FRF) de la caméra IR utilisée pour la détection du défaut pré-calibré (cf. chapitre 5 section 1.6)

La fonction de réponse à une fente de la caméra utilisée pour la détection du défaut pré-calibré a été déterminée dans le but d'approcher sa résolution spatiale (caméra FLIR sc 325 non refroidie, 320x240 pixels, opérant dans la plage 7.5-13.5 µm et étalonnée sur la plage 30-150°C). L'étude est réalisée sous l'hypothèse que l'approche reste valable en première approximation pour une caméra matricielle.

Les mesures sont faites dans les mêmes conditions que lors de l'observation du défaut pré-calibré. La caméra, équipée d'un objectif de focale 30 mm, observe l'ouverture de 65 mm d'un corps noir (LANDSCAL) stabilisé à 100°C et positionné à une distance de 55

cm. Une fente de largeur réglable entre 0.25 mm et 4.45 mm est positionnée devant l'ouverture. La face arrière de la fente réglable est recouverte de ruban adhésif en aluminium et est séparée de l'ouverture du corps noir par un écran entre les mesures. La Figure A.III.1 ci-dessous présente l'évolution des maxima normalisés des profils en niveaux numériques obtenus pour différentes largeurs de fente en fonction du paramètre α (en milliradians) défini par l'expression :

$$\alpha = \frac{d}{D} \quad (A.III.1)$$

où d et D correspondent à la largeur d'ouverture de la fente et à la distance de visée respectivement.

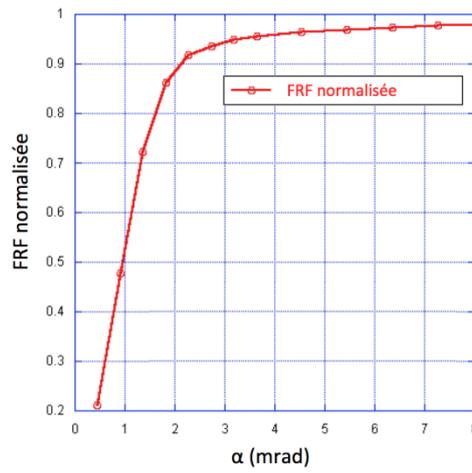


Figure A.III.1: Fonction de réponse à une fente (FRF) de la caméra IR utilisée pour la détection du défaut pré-calibré.

L'application de la thermographie IR concerne ici une problématique de détection et non de mesure de température absolue. Le critère en termes de taille de défaut détectable est donc ici défini pour une valeur de la FRF normalisée de 50%. Par interpolation de la FRF dans la partie linéaire de la courbe, cela correspond à une largeur de fente d'environ 0.52 mm.

IV. Potentiel de la poudre d'aérogel YSZ:Sm³⁺ en tant que marqueur de l'histoire thermique

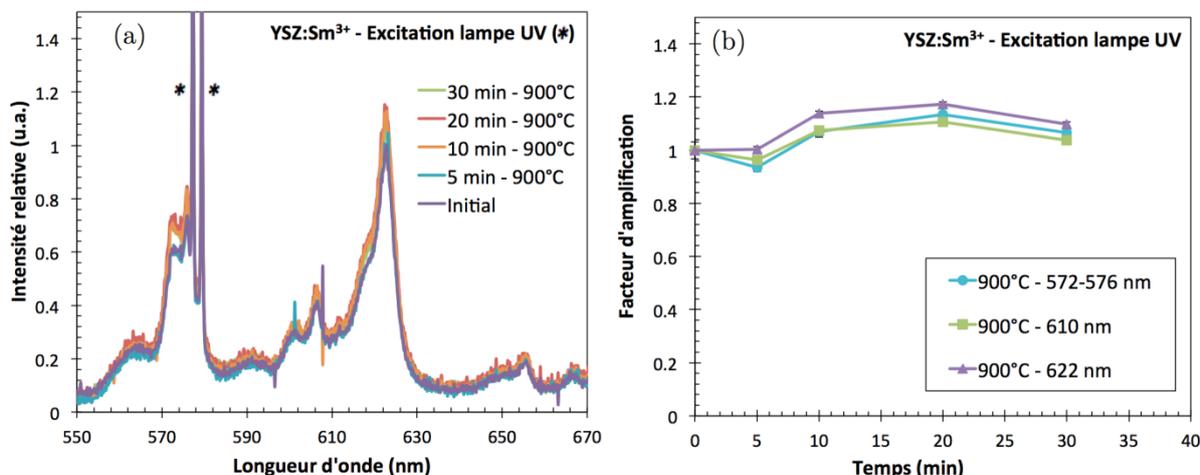


Figure A.IV.1: Évolution (a) des spectres de fluorescence et (b) de l'intensité intégrée des principaux pics de fluorescence de poudres d'aérogel de zircone YSZ:Sm³⁺ (1.6 mol%) avec la durée de traitement thermique en conditions isothermes à 900°C. Les spectres et les intensités intégrées sont normalisés par rapport à l'état initial (poudre d'aérogel calcinée à 700°C).

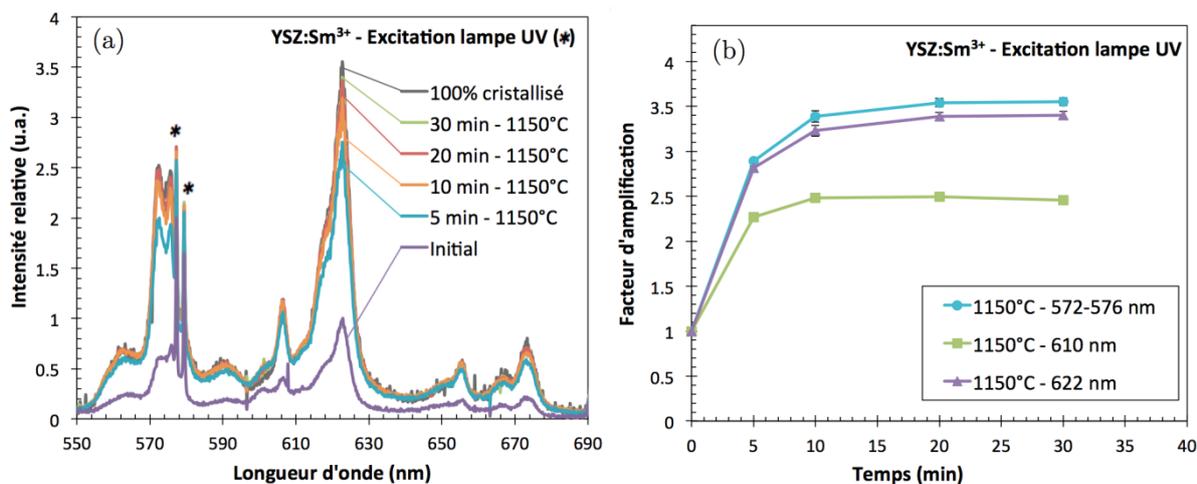


Figure A.IV.2: Évolution (a) des spectres de fluorescence et (b) de l'intensité intégrée des principaux pics de fluorescence de poudres d'aérogel de zircone YSZ:Sm³⁺ (1.6 mol%) avec la durée de traitement thermique en conditions isothermes à 1150°C. Les spectres et les intensités intégrées sont normalisés par rapport à l'état initial (poudre d'aérogel calcinée à 700°C).

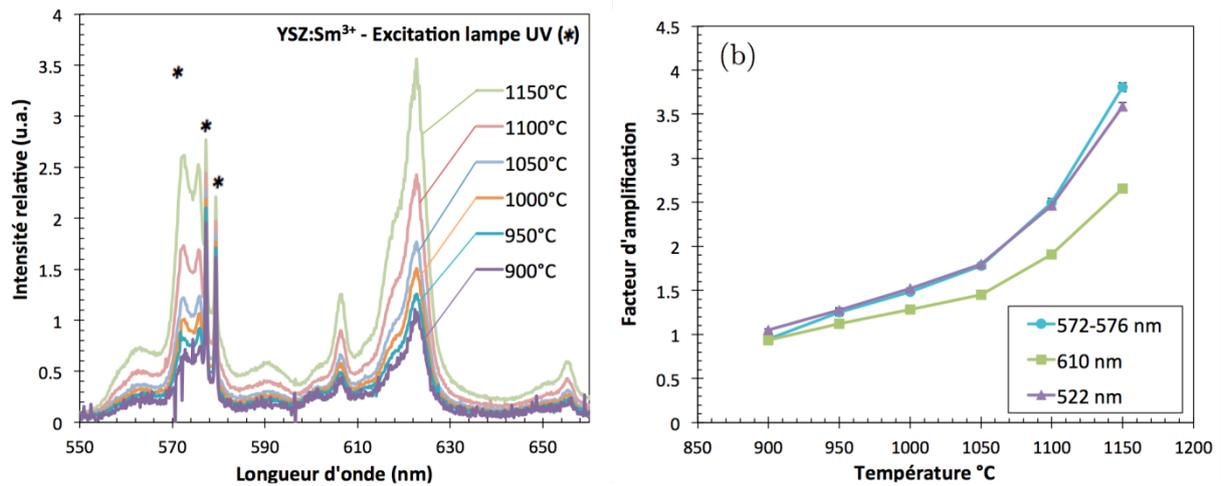


Figure A.IV.3: Évolution (a) des spectres de fluorescence et (b) des intensités intégrées des pics principaux de poudres d'aérogel de zircon YSZ:Sm³⁺ (1.6 mol%) avec la température lors de traitement thermique de 15 min en conditions isothermes suivi d'une trempe à l'air. Les spectres et les intensités intégrées sont normalisés par rapport à l'état initial (poudre d'aérogel calcinée à 700°C).

Table des illustrations

Chapitre 1

Figure 1.1: (a) Aube de turbine revêtue d'une Barrière Thermique (BT) [33], (b) vue en coupe schématique illustrant le mécanisme par lequel une BT limite la transmission du flux de chaleur au substrat métallique [3].....	22
Figure 1.2: (a) Micrographie de la section d'une BT déposée par évaporation sous vide sous faisceau d'électrons (EBPVD), (b) représentation schématique de la structure d'une BT[33,34].	23
Figure 1.3: (a) Résultats de tests de tenue en oxydation cyclique (9 min de chauffe – 1h à 1100°C – 1h de refroidissement jusqu'à 300°C) de BT en YSZ confirmant l'optimum de concentration en Y_2O_3 dans la zircone ZrO_2 [1,39], (b) Représentation schématique de la maille cristalline primitive de la phase quadratique métastable t' de la zircone 7-YSZ [36,40].....	24
Figure 1.4: (a) Section d'une torche de spray plasma [1], (b) microstructure d'une BT en YSZ déposée par le procédé de spray plasma [33].	27
Figure 1.5: (a) Représentation schématique du principe de l'évaporation sous vide sous faisceau d'électrons (EB-PVD) [58], (b) vue en coupe schématique de la structure d'une BT déposée par EB-PVD [33].	28
Figure 1.6: Illustration des étapes du procédé de trempage-retrait (dip-coating) pour le dépôt de BT en zircone YSZ [8].	29
Figure 1.7: (a) Micrographie de la section d'une BT déposée par voie sol-gel, (b) image de la surface d'une BT par voie sol-gel après 1025 cycles d'une heure à 1100°C montrant le réseau de microfissures en surface caractéristique de ce type de revêtement [8].	30
Figure 1.8: Illustration du phénomène de rumpling d'une couche de liaison type (Ni, Pt)Al entre le 1 ^{er} et le 50 ^{ème} cycle d'une heure à 1200°C [65].	32
Figure 1.9 : Illustration du phénomène de l'écaillage de BT: micrographie de l'interface d'une BT EB-PVD (a) à l'état initial, (b) après 180 cycles de 1h à 1150°C montrant la propagation de zone de délamination à l'interface avec le TGO, le rumpling de la couche de liaison et la croissance de la couche de TGO [26] ; (c) photographie d'une BT EB-PVD écaillée sur une aube de turbine issue d'une zone de hautes pressions [1,68].	33
Figure 1.10: Illustration des mécanismes d'écaillage d'une BT [67] : (a) par flambage, (b) par effet de coin	34
Figure 1.11: Illustration des différents mécanismes d'érosion d'une BT EB-PVD [73]: (a) érosion, (b) dommages de compaction, (c) Foreign Object Damage.	35
Figure 1.12: Diagramme de Jablonski des niveaux d'énergie d'une molécule illustrant les phénomènes de photoluminescence (fluorescence et fluorescence) [86].	38
Figure 1.13: (a) Spectres d'émission de $ZnS:Cu^{2+}$ et $YSZ:Eu^{3+}$ sous l'illumination d'une lampe à vapeur de mercure, (b) représentation schématique de l'évolution temporelle de l'intensité de photoluminescence après l'extinction de la source d'excitation [88].	39
Figure 1.14 : Structure électronique d'un isolant ou semi-conducteur (a) en l'absence de défauts, (b) contenant des activateurs [87]. Les flèches indiquent les transitions électroniques possibles et E_g correspond à l'énergie de gap.....	40

Figure 1.15: Diagramme de Dieke des ions lanthanide trivalents Ln^{3+} [16,93]. Les niveaux émetteurs sont indiqués par une flèche et les bandes grises soulignent le gap énergétique le plus grand pour chaque ion.	41
Figure 1.16: Diagrammes d'énergie illustrant les phénomènes de thermal quenching (a) par relaxation multi-phonons [86], (b) par relaxation via le CTS [16,86].....	42
Figure 1.17: Illustration du phénomène de thermalisation : (a) extraits du diagramme de Dieke des ions trivalents dysprosium [17], (b) évolution du spectre de fluorescence de YAG:Dy ³⁺ avec la température [104].	44
Figure 1.18: (a) Évolutions du temps de vie du signal de fluorescence du pic à 606 nm de YSZ:Eu en fonction de la température illustrant l'effet de la longueur d'onde d'excitation [19], (b) spectre d'excitation de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (610 nm) des ions Eu ³⁺ dans YSZ [27].	45
Figure 1.19: (a) Courbes d'étalonnage temps de vie/température de luminophores YSZ:Eu denses et sous forme de revêtements EB-PVD [21] (la courbe noire correspond au résultat de la régression des données avec le modèle de relaxation multi-phonon de Riseberg et Moos [99] (cf. équation 1.8), (b) schéma d'un banc d'étalonnage typique pour la méthode d'analyse des temps de vie [30].	48
Figure 1.20: Illustration du déphasage du signal de fluorescence du luminophore Mg ₄ FGeO ₆ :Mn soumis à une excitation modulée sinusoïdale [116].	51
Figure 1.21: (a) Courbe d'étalonnage températures/ratio d'intensité des pics à 458 et 494 nm entre 300 et 1130°C d'un luminophore YAG:Dy ³⁺ (la courbe rouge correspond au modèle d'Arrhenius calculé à partir des données expérimentales)[18], (b) carte de température de la surface d'une paroi de chambre de combustion (à proximité d'un événement de refroidissement débouchant) revêtue de YAG:Dy ³⁺ , obtenue avec à la méthode des ratios d'intensité [18].	52
Figure 1.22: (a) Champ de températures moyen dans un jet d'air turbulent ensemencé avec des particules de YAG:Pr mesuré grâce à la méthode des ratios d'intensité [129], (b) évolution avec la température du ratio des intensités des pics correspondants aux transitions $^3P_1 \rightarrow ^3H_4$ (480 nm) et $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ (610 nm) du praséodyme dans une matrice YAG[129].	54
Figure 1.23: Comparaison du champ de températures d'un gradient thermique unidirectionnel mesuré sur un luminophore Mg ₄ FGeO ₆ :Mn (a) avec la méthode des temps de vie et (b) avec la méthode des ratios d'intensité.	55
Figure 1.24: Transmittance hémisphérique d'une BT 8YSZ déposée par projection plasma (115 μm) et spectre d'émission et d'excitation du luminophore Y ₂ O ₃ :Eu ³⁺ [13].	56
Figure 1.25: (a) Schéma de la structure d'une BT capteur « arc-en-ciel » émettant à différentes longueurs d'onde [15] et (b) évolution schématique de son spectre de photoluminescence lors du processus d'érosion [15].	57
Figure 1.26: (a) Courbes d'étalonnage temps de vie/température (a) de poudres frittées de 1Eu:7YSZ, 1Sm:7YSZ et 1Er:7YSZ excitées à 532 nm [94], (b) de revêtements EB-PVD 2Eu:YSZ, 2Gd:YSZ et 2Dy:YSZ [22].	60
Figure 1.27: Comparaison des bancs d'étalonnage ayant servis à l'étalonnage des luminophores de zircone YSZ:Ln ³⁺ présentés dans le Tableau 1.2. Le montage (a) correspond aux lignes 1-3, 8 et 10 [70], le montage (b) correspond aux lignes 4-7, 9 et 11 [30]. Les éléments susceptibles de limiter les performances en termes de température maximale mesurable (rapport signal/bruit trop faible) sont indiqués en rouge et en italique.	61
Figure 1.28: (a) Courbe d'étalonnage température/ratio des intensités émises à 458 et 494nm par une BT PS YSZ:Dy [17], (b) cartes de températures de surface d'un coupon en alliage de nickel revêtu de YSZ:Dy et chauffé avec un bec bunsen, déterminées avec la méthode des ratios [17]. La première image est prise immédiatement avant ignition de la flamme.	62

Figure 1.29: Micrographie optique de la section d'une BT contenant une couche de 10 μm de YSZ:Eu ³⁺ à l'interface TGO/YSZ [21] (a) sous lumière blanche, (b) sous UV ; (c) températures en surface, sur la face arrière et à l'interface TGO/YSZ de cette même BT capteur [21].	65
Figure 1.30: (a) Micrographie d'une BT EB-PVD multicouche permettant la mesure de température simultanément à sa surface et à l'interface avec la TGO [22,96]. Les longueurs d'onde d'excitation et d'émission sont indiquées par les flèches. (b) Courbes d'étalonnage des deux couches dopées obtenues simultanément sur cette même BT [22,96].	65
Figure 1.31: Extinction du signal de fluorescence d'une aube de turbine revêtue de YAG:Eu en rotation à 13,000 tour/min dans un moteur Rolls Royce Viper Mk201 [23].	66
Figure 1.32 : (a) Micrographie optique sous illumination UV de la section d'une BT capteur EB-PVD pour la détection de l'érosion, (b) photographie sous illumination UV de la surface du même revêtement après un test d'érosion [28].	67
Figure 1.33 : (a) Structure d'une BT multicouches développée pour l'évaluation quantitative de l'érosion [144], (b) reconstruction 3D du profil d'érosion de l'échantillon à partir des images de fluorescence [29].	68
Figure 1.34 : Évolution du décalage spectral du pic à 694nm émis par la TGO ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Cr}^{3+}$) de trois échantillons de BT EB-PVD en fonction du nombre de cycles de 1h à 1150°C [26].	69
Figure 1.35: (a) Schéma de la section d'une BT capteur illustrant le principe d'évaluation précoce de l'écaillage par fluorescence accrue par réflectance [27], (b) profil de l'intensité normalisée émise par la couche de YSZ:Eu mesurée le long de la ligne en blanc sur l'image de l'échantillon dans l'insert à gauche. La zone de plus forte intensité correspond à une zone de délamination interfaciale générée lors d'un scratch test [27].	70
Figure 1.36 : (a) Schéma d'une structure $\text{La}_2(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3})_2\text{O}_7 - 8\text{YSZ}$ (LZ7C3-8YSZ) intégrant une couche fluorescente YSZ:Eu permettant de suivre l'écaillage de la couche supérieure LZ7C3, (b) image sous lumière blanche et (c) sous lumière UV (254nm) du même échantillon après 7370 cycles de 5 min à 1250°C [147].	71
Figure 1.37: (a) Évolution du temps de vie des émissions à 543 et 590 nm du luminophore $\text{YS}_2\text{SiO}_5\text{:Tb}$ en fonction de la température de calcination (20 min) [76], (b) évolution du spectre de fluorescence de poudres de YSZ:Sm préparées par voie sol-gel en fonction de la température de calcination (1h) [8,30].	73

Chapitre 2

Figure 2.1 : Schéma de la synthèse d'oxydes métalliques par procédé sol-gel (voie alkoxyde)[163].	80
Figure 2.2: Présentation des étapes de la synthèse de poudres de YSZ:Ln ³⁺ par voie sol-gel (voies aérogel et xérogel).	82
Figure 2.3 : Schéma du traitement thermique suivi par les gels secs issus de la voie aérogel (en bleu) et xérogel (en vert).	84
Figure 2.4: (a) Spectres de DRX de poudres de xérogel et d'aérogel avant et après un traitement thermique additionnel de 2h à 1100°C, illustrant le caractère partiellement cristallisé des poudres après synthèse, (b) traitement thermique additionnel suivi par les poudres d'aérogel et de xérogel destinées à l'étude des propriétés microstructurales et de fluorescence.	86
Figure 2.5 : (a) Principe du procédé de frittage flash [166], (b) cycle de frittage flash appliqué pour la fabrication de pastilles de YSZ:Ln ³⁺ à partir de poudres d'aérogel.	87
Figure 2.6: Procédure de dépôt de BT YSZ par trempage-retrait : (1) préparation des substrats, (2) préparation du sol chargé, (3) dépôt par trempage-retrait, (4) recyclage du sol chargé subsistant.	88
Figure 2.7: Dépôt par trempage-retrait de BT multicouches fonctionnalisées.	90

Figure 2.8: Traitement thermique de frittage des BT déposées par trempage-retrait.....	91
Figure 2.9 : Représentations schématiques des mailles cristallines primitives de la zircone (a) cubique c (groupe d'espace $Fm\bar{3}m$) et (b) quadratique t' (groupe d'espace $P4_2/nmc$) illustrant le lien entre les deux mailles.	93
Figure 2.10: Schéma de l'analyseur thermique Hot Disk utilisé pour la mesure de conductivité thermique et de diffusivité thermique de pastilles frittées de zircone $YSZ:Ln^{3+}$	95
Figure 2.11: Photo (à gauche) et schéma (à droite) du montage expérimental utilisé pour la mesure de la transmission dans le domaine visible sur des écailles de BT sol-gel et EB-PVD.....	96
Figure 2.12: Schéma du banc de mesure des propriétés de fluorescence développé, dans la configuration permettant la mesure des spectres et des temps de vie de fluorescence.	98
Figure 2.13: Photographies du banc de fluorescence dans la configuration pour la mesure de temps de vie de poudres de zircone $YSZ:Eu^{3+}$ et $YSZ:Er^{3+}$ (échantillons à l'horizontale).	99
Figure 2.14: Principe de la modulation du faisceau laser visible continu (532 nm) avec le modulateur acousto-optique.....	100
Figure 2.15: (a) Spectre d'excitation de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (émission à 606 nm) de la zircone $YSZ:Eu^{3+}$, (b) principe de la mesure d'un spectre d'excitation avec le lecteur à balayage spectral multi-modes Varioskan Flash (Thermo Scientific).....	102
Figure 2.16: (a) Montage expérimental simplifié pour l'enregistrement des spectres de fluorescence des luminophores $YSZ:Ln^{3+}$ étudiés, (b) spectre d'émission de la lampe à vapeur de mercure utilisée.....	103
Figure 2.17: (a) Extinction du signal de fluorescence de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (606 nm) des ions Eu^{3+} mesurée sur une pastille frittée de $YSZ:Eu^{3+}$ avec le banc de fluorescence, (b) extinction du signal de fluorescence de la transition $^1D_2 \rightarrow ^3F_{4L2}$ ou $^1D_2 \rightarrow ^3F_{4L1}$ (460 nm) des ions Tm^{3+} mesurée sur une pastille frittée de $YSZ:Tm^{3+}$ avec le lecteur spectral multimodes Varioskan Flash. Les courbes en rouge correspondent à la régression des données expérimentales avec le modèle exponentiel ($n=1$) présenté par l'équation 2.7.	105

Chapitre 3

Figure 3.1 : Photographies de pastilles de poudres d'aérogel frittées des luminophores $YSZ:Ln^{3+}$ ($Ln=Sm, Eu, Dy, Er$ ou Tm) (a) sous lumière blanche, (b) sous lumière UV (lampe à vapeur de mercure). Les pourcentages sur la figure (a) indiquent les proportions molaires en oxyde $LnO_{1.5}$	113
Figure 3.2: Spectres de fluorescence des différents luminophores $YSZ:Ln^{3+}$ sous forme de poudres de xérogel de composition $(YO_{1.5})_{0.098}(ZrO_2)_{0.902-x}(LnO_{1.5})_x$ traitées à 1100°C: (a) $YSZ:Sm^{3+}$ ($x=0.01$), (b) $YSZ:Eu^{3+}$ ($x=0.02$), (c) $YSZ:Dy^{3+}$ ($x=0.015$), (d) $YSZ:Er^{3+}$ ($x=0.0147$), (e) $YSZ:Tm^{3+}$ ($x=0.01$). Les annotations sur les spectres identifient les transitions électroniques associées à chacun des pics d'émission.	114
Figure 3.3: Spectre de diffraction des rayons X d'une poudre de xérogel 9.7YSZ dopée avec 1 mol% de $EuO_{1.5}$ et traitée à 1100°C (a) dans tout le domaine angulaire, (b) limité au domaine $2\theta=70-90^\circ$	115
Figure 3.4: Micrographies MEB de particules de poudre de 9.8-YSZ synthétisées par la voie aérogel ((a) et (b)) et par la voie xérogel ((c) et (d)) à l'issue de la synthèse (non traitées thermiquement à 1100°C).	117
Figure 3.5: Comparaison des diagrammes de DRX de poudres de 9.8-YSZ produites par la voie aérogel et xérogel (a) dans tout le domaine angulaire, (b) limitée au domaine $2\theta=70-90^\circ$	118
Figure 3.6: Comparaison des spectres de fluorescence normalisés de poudres d'aérogel et de xérogel (a) $YSZ:Eu^{3+}$ 2 mol%, (b) $YSZ:Dy^{3+}$ 1.5 mol%.....	119

Figure 3.7: Évolution de l'intensité intégrée des pics de fluorescence des poudres de xérogel YSZ:Ln ³⁺ avec la concentration en activateur LnO _{1.5} : (a) YSZ:Sm ³⁺ , (b) YSZ:Dy ³⁺ , (c) YSZ:Er ³⁺ , (d) YSZ:Eu ³⁺ et YSZ:Tm ³⁺ . Les courbes sur chaque graphique (YSZ:Eu ³⁺ excepté) correspondent aux résultats de la régression des données expérimentales avec le modèle de self-quenching de Johnson-Williams [185,186], cf. équation 3.1.....	122
Figure 3.8: (a), (b), (c) Illustration du mécanisme de cross-relaxation entre deux ions dysprosium Dy ³⁺ , responsable du phénomène de self-quenching [16], (d) structure électronique des ions europium Eu ³⁺ illustrant la distribution des niveaux d'énergie ne permettant pas au phénomène de cross-relaxation d'avoir lieu pour le niveau émetteur ⁵ D ₀ à l'origine des émissions de fluorescence principales à 591 et 606 nm de cet activateur.....	123
Figure 3.9: Évolution des spectres de fluorescence de poudres de YSZ:Ln ³⁺ avec la concentration en activateur LnO _{1.5} : (a) YSZ:Sm ³⁺ , (b) YSZ:Eu ³⁺	125
Figure 3.10 : Évolution du temps de vie de fluorescence en fonction de la teneur en (a) ions Er ³⁺ , (c) ions Eu ³⁺ dans la zircone YSZ ; comparaison de l'extinction du signal de fluorescence mesurée expérimentalement (128 impulsions) et du signal calculé à partir de la régression non linéaire de celui-ci avec le modèle théorique de relaxation mono-exponentiel pour les luminophores (b) YSZ:Er ³⁺ (0.25, 1.47 et 5 mol%) et (d) YSZ:Eu ³⁺ (10 mol%).....	126
Figure 3.11 : Évolution des diagrammes de DRX de poudres de zircone YSZ et 9.8-YSZ:Er ³⁺ avec la concentration en Er ³⁺ (a) dans tout le domaine angulaire, (b) limitée au domaine 2θ=71-87°.....	128
Figure 3.12: Évolution (a) du paramètre de tétragonalité c/a/2 et (b) du volume de la maille cristalline en fonction de la concentration molaire en LnO _{1.5} (Ln=Sm, Eu, Dy, Er, Tm) dans la zircone ZrO ₂ contenant déjà 9.75 mol% de YO _{1.5}	129
Figure 3.13: Spectres de DRX de différentes poudres de zircone YSZ illustrant les effets sur la structure cristalline de la substitution partielle des ions Y ³⁺ par les ions Eu ³⁺ . (* Poudre d'aérogel).....	131
Figure 3.14: Spectres de fluorescence de poudres de YSZ:Eu ³⁺ illustrant l'effet d'accroissement de l'intensité de fluorescence avec la substitution partielle de YO _{1.5} par EuO _{1.5} à hauteur de (a) 2 mol%*, (b) 4 mol%. (** poudre d'aérogel).....	132
Figure 3.15: (a) et (b) micrographie MEB en électrons rétrodiffusés à différents grossissements de la surface d'une pastille frittée de 9.8-YSZ utilisée pour les mesures de conductivité thermique.....	137
Figure 3.16: Spectres de DRX mesurés sur des pastilles de 9.8-YSZ (références) et 7.8-YSZ:Eu ³⁺ avant et après un traitement thermique de 2 × 250h à 1150°C (a) dans tout le domaine angulaire, (b) limité au domaine 2θ=70-94°.....	139
Figure 3.17: Photographies des pastilles frittées de YSZ:Ln ³⁺ avant et après le traitement thermique de vieillissement de 2 × 250h à 1150°C.....	140
Figure 3.18: Micrographies MEB en mode électrons rétrodiffusés de la surface des pastilles YSZ et YSZ:Ln ³⁺ après le traitement thermique de vieillissement de 2 × 250h à 1150°C (a) 9.8-YSZ, (b) 8.2-YSZ :Sm ³⁺ . Les flèches rouges indiquent la position de possibles impuretés supposées issues de la pollution des échantillons par l'atmosphère du four.	141
Figure 3.19 : Spectres de fluorescence de pastilles de zircone YSZ:Ln ³⁺ avant et après un traitement thermique de 2 × 250h à 1150°C (a) 7.8-YSZ:Eu ³⁺ 2 mol%, (b) 7.3-YSZ:Er ³⁺ 1.47 mol%.	142

Chapitre 4

Figure 4.1: (a) Spectre de transmission dans le domaine visible d'une BT de 115 μm d'épaisseur déposée par projection plasma [13], (b) évolution des coefficients d'absorption et de diffusion avec la longueur d'onde d'une BT déposée par projection plasma [15,202].	151
--	-----

Figure 4.2: Luminance spectrale théorique du corps noir calculée à différentes températures, et intensités relatives maximales des principaux pics de fluorescence de compositions optimisées de zircone YSZ:Ln ³⁺ (Ln=Sm, Eu, Dy, Er, Tm) (cf. Chapitre 3 section 3.4).....	153
Figure 4.3 : Comparaison des spectres de fluorescence sous excitation UV (lampe à vapeur de mercure) des poudres d'aérogel optimisées YSZ:Ln ³⁺ (Ln=Sm, Eu, Dy, Er, Tm) utilisées pour le dépôt de BT par trempage-retrait (cf. Chapitre 3 section 3.4).....	159
Figure 4.4: Spectres de transmission mesurés sur des écailles de BT EB-PVD et sol-gel pour une distance lentille de collection/échantillon (a) minimale (au contact), (b) d'environ 5 mm.....	161
Figure 4.5 : Spectres d'excitation mesurés sur des pastilles de poudre d'aérogel frittée de (a) YSZ:Sm ³⁺ (1.63 mol%), (b) YSZ:Dy ³⁺ (1.5 mol%), (c) YSZ:Er ³⁺ (1.47 mol%), (d) YSZ:Tm ³⁺ (1.5 mol%), (e) YSZ:Eu ³⁺ (2 mol%) ; et (f) sur une BT sol-gel de YSZ:Eu ³⁺ (2 mol%) de 130 µm d'épaisseur. La longueur d'onde d'émission à laquelle a été mesuré chaque spectre est indiquée dans la légende de chaque figure, et les annotations sur les spectres indiquent les transitions électroniques correspondant à chaque pic d'excitation.....	163
Figure 4.6: Propositions d'architectures de BT capteurs sol-gel (a) arc-en-ciel pour la mesure du gradient thermique, et (b) pour le contrôle non destructif précoce de l'écaillage.....	166
Figure 4.7: Schéma du prototype de BT arc-en-ciel déposé précisant les compositions et les longueurs d'onde d'émission de fluorescence distinctes spécifiques à chaque couche, ainsi que les épaisseurs souhaitées et le nombre de trempages-retraits réalisés pour y parvenir.....	168
Figure 4.8 : (a) Photographie d'un échantillon revêtu de la BT arc-en-ciel prototype Dy-Er-Eu, (b) cartographie typique de la rugosité de la surface de BT sol-gel mesurée sur une BT YSZ non dopée de 50 µm d'épaisseur.....	169
Figure 4.9 : Micrographies MEB en mode électrons rétrodiffusés (a) de la section du revêtement prototype, et (b) d'une vue détaillée de la microstructure montrant les particules d'aérogel et les ponts de frittages inter-particules.....	170
Figure 4.10: Micrographies MEB (a) en mode électrons rétrodiffusés de la section du revêtement prototype illustrant le contraste entre le cœur et la surface d'une particule d'aérogel, (b) en mode électron secondaire de la même particule à l'interface cœur/surface montrant la différence de densification entre les deux régions.....	171
Figure 4.11: (a) Micrographie MEB en mode électrons rétrodiffusés de la section du revêtement prototype Dy-Er-Eu indiquant la zone de mesure des cartographies de composition chimique en pourcentage massique des éléments (b) Zr, (c) Y, (d) Eu, (e) Er et (f) Dy.....	172
Figure 4.12: (a) Schéma de la section de la BT multicouches YSZ/YSZ:Tm ³⁺ utilisée pour caractériser les épaisseurs déposées à chaque trempage durant une campagne de trempage-retrait ; micrographies MEB et cartographies de composition par microsonde de l'élément Tm issues des zones (b) de forte et (c) de faible épaisseur de cette BT ; (d) évolution de l'épaisseur moyenne de film déposée à chaque trempage dans les zones de forte et de faible épaisseur.....	174
Figure 4.13: Photographies d'une BT arc-en-ciel prototype (~ 150 µm d'épaisseur) et d'une BT YSZ sol-gel de référence (a) sous illumination UV d'une lampe à vapeur de mercure, (b)-(c) sous lumière blanche ; et sous l'illumination à 532 nm d'un laser Nd:YAG avec un filtre interférentiel (FWHM ~10 nm) centré (d)-(e) sur la transition ² S _{3/2} → ⁴ I _{15/2} de l'erbium Er ³⁺ (562 nm) et (e)-(f) sur la transition ⁵ D ₀ → ⁷ F ₂ de l'euporium Eu ³⁺ (606 nm). Le temps d'exposition du capteur de la caméra pour les images (f)-(g) est deux fois supérieur à celui des images (d)-(e).....	177
Figure 4.14: Spectres de fluorescence du revêtement prototype Dy-Er-Eu de 150 µm d'épaisseur (a) sous-excitation UV (lampe Hg), (b) sous excitation laser à 532 nm.....	178

Figure 4.15: Spectre de fluorescence d'une BT de 200 μm d'épaisseur contenant une couche YSZ:Eu³⁺ estimée à 15-25 μm d'épaisseur au niveau de l'interface céramique/métal. L'échelle et les conditions de mesure sont les mêmes que pour la Figure 4.14 (b)..... 179

Chapitre 5

Figure 5.1: Micrographies MEB de la section de BT sol-gel déposées sur un substrat en superalliage base nickel revêtu d'une couche de liaison en (Ni, Pt)Al (a) après le dépôt et frittage, (b) après 1160 cycles d'une heure à 1100°C..... 189

Figure 5.2 : Schéma du principe des méthodes de CND appliquées dans l'étude : (a) par thermographie IR et (b) par fluorescence accrue par réflectance..... 190

Figure 5.3: (a) Schéma en vue du dessus de la préparation du substrat Nicrofer avant le dépôt du revêtement fonctionnalisé illustrant la position et les dimensions de la couche de vernis précurseur du défaut de décohésion pré-calibré, (b) schéma de la section de la BT dimensionnée, contenant une zone de décohésion pré-calibrée et une couche fonctionnalisée YSZ:Eu³⁺ ou YSZ:Er³⁺ de 20-30 μm au niveau de l'interface céramique/métal..... 192

Figure 5.4 : Image en lumière rasante de la surface d'un revêtement déposé sur un substrat Nicrofer contenant une zone de décohésion pré-calibrée..... 192

Figure 5.5 : Schéma et (a)-(e) micrographies MEB de la section du revêtement présenté précédemment (Figure 5.4) illustrant la présence du défaut pré-calibré à l'interface, (f) cartographie de composition chimique de l'élément Er de la couche inférieure du revêtement révélant la présence de la couche de zircone YSZ:Er³⁺ de 15-20 μm d'épaisseur..... 193

Figure 5.6 : Émissivité spectrale à température ambiante dans le domaine 7-14 μm d'une BT YSZ de 3 mm d'épaisseur déposée par projection plasma..... 196

Figure 5.7 : (a) Schéma de la géométrie 2D utilisée pour le calcul numérique de la distribution des flux de chaleur en conditions stationnaires dans un échantillon revêtu d'une BT de 200 μm d'épaisseur (cf. Figure 5.3) chauffé en face arrière, (b) différence de température en surface ΔT_s entre la zone du défaut et les zones saines calculée numériquement et analytiquement pour ce même échantillon en fonction de la température à l'interface céramique/métal et de l'épaisseur du défaut..... 197

Figure 5.8: Évolution de la variation relative de la différence de température ΔT_s en fonction de la variation relative du coefficient d'échange convectif h_c autour de la valeur nominale déterminée par la corrélation de Churchill et Chu, pour une BT de 200 μm d'épaisseur contenant un défaut de 20 μm d'épaisseur et une température d'interface $T_i = 120^\circ\text{C}$ 198

Figure 5.9 : Dispositif expérimental de CND par thermographie IR utilisé..... 200

Figure 5.10: (a) Carte de température mesurée à la surface de l'échantillon pour $T_{\text{plaque}}=120^\circ\text{C}$, (b) profils de température en surface correspondant aux lignes en pointillées sur la carte de température..... 200

Figure 5.11 : Montage expérimental utilisé pour l'application de la méthode de CND par fluorescence accrue par réflectance..... 202

Figure 5.12: Photographies d'une BT sol-gel ($\sim 200 \mu\text{m}$ d'épaisseur) déposée sur un substrat base nickel (AM1) contenant une couche de zircone YSZ:Eu³⁺ et un défaut pré-calibré au niveau de l'interface céramique/métal (a) sous lumière blanche ; sous l'illumination du faisceau étendu à 532 nm d'un laser Nd:YAG et avec un filtre interférentiel (FWHM $\sim 10 \text{ nm}$) centré sur les pics principaux d'émission des ions Eu³⁺ à (b) 589 nm, (c) 606 nm et (d) 635 nm..... 203

Figure 5.13: Photographies de la BT sol-gel ($\sim 200 \mu\text{m}$ d'épaisseur) déposée sur un substrat base nickel (Nicrofer) contenant une couche de zircone YSZ:Er³⁺ non fluorescente et un défaut pré-calibré au niveau de l'interface céramique/métal (précédemment étudiée en thermographie IR) (a) sous lumière blanche et

(b) sous l'illumination du faisceau étendu à 532 nm d'un laser Nd:YAG et avec un filtre interférentiel centré à 636 nm (FWHM ~10 nm).....	204
Figure 5.14: Comparaison des diagrammes de DRX dans les domaines angulaires (a) $2\theta=25^\circ-100^\circ$ et (b) $2\theta=70^\circ-94^\circ$ de poudres de zircone YSZ préparées par voie sol-gel ayant subis différents traitements thermiques : xérogel sec ($70^\circ\text{C} - 8\text{h}$), aérogel sec non calciné ($270^\circ\text{C} - 2\text{h}$), puis calciné 2h à 700°C (100°C/h), et traité thermiquement 2h à 1100°C (100°C/h).....	211
Figure 5.15: Comparaison des spectres de fluorescence de poudres d'aérogel YSZ:Ln ³⁺ dans leur état d'après synthèse et après un traitement thermique supplémentaire de 2h à 1100°C : (a) YSZ:Sm ³⁺ 1.63 mol% (excitation UV), (b) YSZ:Eu ³⁺ 2 mol% (excitation laser 532 nm), (c) YSZ:Dy ³⁺ 1.5 mol% (excitation UV), (d) YSZ:Er ³⁺ 1.47 mol% (excitation laser 532 nm), (e) YSZ:Tm ³⁺ (excitation UV) ; (f) structure électronique des ions Er ³⁺ [237].....	212
Figure 5.16: Évolution (a) du pic de DRX ($2\theta=30^\circ$) correspondant à la famille de plans cristallins (1 0 1), (b) des spectres de fluorescence et (c) de l'intensité intégrée des principaux pics de fluorescence de poudres d'aérogel de zircone YSZ:Er ³⁺ avec la durée de traitement thermique en conditions isothermes à 900°C . Les spectres et les intensités intégrées sont normalisés par rapport à l'état initial (poudre d'aérogel calcinée à 700°C).....	214
Figure 5.17: Évolution (a) du pic de DRX ($2\theta=30^\circ$) correspondant à la famille de plans cristallins (1 0 1), (b) des spectres de fluorescence et (c) de l'intensité intégrée des principaux pics de fluorescence de poudres d'aérogel de zircone YSZ:Er ³⁺ avec la durée de traitement thermique en conditions isothermes à 1150°C . Les spectres et les intensités intégrées sont normalisés par rapport à l'état initial (poudre d'aérogel calcinée à 700°C).....	216
Figure 5.18: (a) Évolution des diagrammes de DRX et (b) de l'indice relatif de cristallinité de poudres de zircone YSZ:Er ³⁺ (défini par rapport à l'intensité maximale du pic de diffraction à 30° de la poudre supposée complètement cristallisée) pour différentes températures de traitement thermique entre 900°C et 1150°C	218
Figure 5.19: Évolution (a) des spectres de fluorescence et (b) des intensités intégrées des pics principaux de poudres d'aérogel de zircone YSZ:Er ³⁺ avec la température lors de traitement thermique de 15 min en conditions isothermes suivi d'une trempe à l'air. Les spectres et les intensités intégrées sont normalisés par rapport à l'état initial (poudre d'aérogel calcinée à 700°C).....	219
Figure 5.20: Évolution du temps de vie de la transition à 562 nm de la poudre d'aérogel de zircone YSZ:Er ³⁺ avec la température lors de traitement thermique de 15 min en conditions isothermes suivis d'une trempe à l'air.	221
Figure 5.21: Comparaison des spectres de fluorescence (a) des poudres d'aérogel de zircone YSZ:Er ³⁺ traitées 15 min à 900°C et à 1150°C avec celui de la poudre d'aérogel de zircone YSZ:Eu ³⁺ (2 mol%) supposée complètement cristallisée, (b) de pastilles de zircone YSZ:Eu ³⁺ avant et après un traitement thermique de 500h à 1150°C (face arrière non exposée à l'atmosphère du four) illustrant la stabilité thermique de l'intensité émise par ce luminophore à l'état complètement cristallisé.	223
Figure 5.22 : Évolution du ratio d'intensité de fluorescence R_i en fonction de la température pour deux montages expérimentaux de mesure différant par le volume de poudre sondé (nombre de centres fluorescents excités) et par la distance d'observation.	224
Figure 5.23 : Comparaison (a) des diagrammes de DRX et (b) des spectres de fluorescence d'une poudre d'aérogel de zircone YSZ:Er ³⁺ initiale calcinée 2h à 700°C (100°C/h) et ayant subi un deuxième cycle de calcination de 2h à 700°C (100°C/h).....	225

Annexes

<i>Figure A.I.1: Effet de la substitution partielle des ions yttrium Y^{3+} sur les spectres de fluorescence des poudres de (a) YSZ:Sm 1.63 mol%, (b) YSZ:Eu 2 mol%, (c) YSZ:Dy 1.5 mol%, (d) YSZ:Er 1.47 mol%, (e) YSZ:Tm 1.5 mol%.</i>	253
<i>Figure A.II.1 : (a) Émissivité normale hémisphérique à température ambiante, et (b) évolution de l'émissivité intégrée (1-25 μm) avec la température du substrat Nicrofer.</i>	255
<i>Figure A.III.1: Fonction de réponse à une fente (FRF) de la caméra IR utilisée pour la détection du défaut pré-calibré.</i>	256
<i>Figure A.IV.1: Évolution (a) des spectres de fluorescence et (b) de l'intensité intégrée des principaux pics de fluorescence de poudres d'aérogel de zircone YSZ:Sm³⁺ (1.6 mol%) avec la durée de traitement thermique en conditions isothermes à 900°C. Les spectres et les intensités intégrées sont normalisés par rapport à l'état initial (poudre d'aérogel calcinée à 700°C).</i>	257
<i>Figure A.IV.2: Évolution (a) des spectres de fluorescence et (b) de l'intensité intégrée des principaux pics de fluorescence de poudres d'aérogel de zircone YSZ:Sm³⁺ (1.6 mol%) avec la durée de traitement thermique en conditions isothermes à 1150°C. Les spectres et les intensités intégrées sont normalisés par rapport à l'état initial (poudre d'aérogel calcinée à 700°C).</i>	257
<i>Figure A.IV.3: Évolution (a) des spectres de fluorescence et (b) des intensités intégrées des pics principaux de poudres d'aérogel de zircone YSZ:Sm³⁺ (1.6 mol%) avec la température lors de traitement thermique de 15 min en conditions isothermes suivi d'une trempe à l'air. Les spectres et les intensités intégrées sont normalisés par rapport à l'état initial (poudre d'aérogel calcinée à 700°C).</i>	258

Table des tableaux

Chapitre 1

Tableau 1.1: Éléments de comparaison des principaux avantages et inconvénients des procédés Spray Plasma, EB-PVD et trempage-retrait pour le dépôt de BT aéronautiques.....	31
Tableau 1.2: Principaux résultats de thermographie par fluorescence par analyse des temps de vie obtenus avec des luminophores de type YSZ:Ln ³⁺ (*luminophores standards pour la thermographie par fluorescence).....	59

Chapitre 2

Tableau 2.1: Proportions volumiques des différents réactifs utilisés pour la synthèse de sol de YSZ:Ln ³⁺ de composition (ZrO ₂) _{0.9025} (YO _{1.5}) _{0.0975-x} (LnO _{1.5}) _x	83
Tableau 2.2: Composition chimique du superalliage de nickel AM1.....	88
Tableau 2.3: Composition chimique de l'alliage de nickel Nicrofer 6025HT.....	89
Tableau 2.4: Formulation des sols chargés de 9.8-YSZ et de YSZ:Ln ³⁺ utilisés pour le dépôt des BT par trempage-retrait.....	89

Chapitre 3

Tableau 3.1: Longueurs d'onde des pics d'émission principaux des activateurs lanthanides Ln ³⁺ dans la zirconite YSZ, et principaux résultats de thermographie par fluorescence. Les données en vert et en rouge correspondent aux points forts et points faibles de chaque activateur respectivement, par rapport aux critères de sélection énoncés au paragraphe 1.1.....	112
Tableau 3.2 : Compositions chimiques moyennes de poudres d'aérogel de zirconite YSZ et YSZ:Ln ³⁺ (Ln=Eu, Er, Dy), *calculée à partir des proportions massiques issues des analyses par microsonde, et paramètre cristallographique c/a√2 de ces mêmes poudres.....	116
Tableau 3.3: Paramètres de maille cristalline des poudres d'aérogel YSZ:Ln ³⁺ optimisées (Ln=Sm, Eu, Dy, Er ou Tm) calculés par affinement de Rietveld des diagrammes de DRX, et comparaison des rapports de tétragonalité et des gains d'intensité des pics de fluorescence principaux avec ceux de poudres xérogel de même teneur en activateur sans substitution des ions Y ³⁺ . (* Spectres disponibles en Annexe I).....	134
Tableau 3.4 : Conductivités et diffusivités thermiques mesurées à 20 ± 1°C et masse volumique mesurée par pesée hydrostatique des pastilles de poudre d'aérogel frittées YSZ:Ln ³⁺	136

Chapitre 4

Tableau 4.1: Résumé des principales problématiques rencontrées lors de la fabrication de BT capteurs en fonction du contexte, et propositions de solutions et de stratégies en termes de dimensionnement du capteur.....	157
Tableau 4.2 : Triplets et doublets d'activateurs Ln ³⁺ compatibles pour la fabrication de BT capteurs multi-longueurs d'onde (Ln=Sm, Eu, Dy, Er, Tm). Les longueurs d'onde indiquées entre parenthèses correspondent aux pics d'émission compatibles des activateurs de la combinaison concernée.....	160

Chapitre 5

Tableau 5.1 : Valeurs des paramètres physiques du modèle correspondant aux équations 5.1 à 5.5, utilisées pour l'analyse analytique et numérique d'un coupon revêtu d'une BT sol-gel contenant un défaut et soumis à un flux thermique homogène et constant en face arrière.....196

Tableau 5.2 : Résumé des principaux avantages et inconvénients estimés des méthodes de thermographie IR et de fluorescence accrue par réflectance pour le CND de l'endommagement pré-écaillage de BT...207

Fonctionnalisation de barrières thermiques aéronautiques YSZ issues de la voie sol-gel : mesure de température et diagnostic de l'endommagement par fluorescence

Mots clés: Turboréacteur, Barrière thermique, Fluorescence, Mesure de température, Contrôle non destructif, Sol-gel

L'objectif de la thèse est de développer des systèmes de Barrières Thermiques (BT) « capteurs » base zircone yttrée ($ZrO_2 + 9.8\text{mol}\% Y_2O_3$, YSZ) déposés par voie sol-gel selon un procédé de trempage-retrait. Ceux-ci sont dédiés à la mesure de la température par des méthodes de thermométrie par fluorescence et au suivi de l'endommagement dans l'épaisseur des revêtements. Les méthodes proposées sont basées sur le suivi de l'évolution, notamment avec la température, des propriétés de photoluminescence de marqueurs fluorescents lanthanides Ln^{3+} , tels que l'euporium Eu^{3+} , le dysprosium Dy^{3+} , l'erbium Er^{3+} , le samarium Sm^{3+} ou encore le thulium Tm^{3+} . Ceux-ci sont directement incorporés dans la structure de la zircone, semi-transparente dans le domaine d'émission visible de ces marqueurs. Un banc de mesure des propriétés de fluorescence (spectres, intensités et temps de vie) a spécifiquement été développé dans ce but. La caractérisation des différents couples YSZ: Ln^{3+} sous forme de poudres synthétisées par voie sol-gel a permis d'optimiser les compositions de manière à maximiser l'intensité du signal de fluorescence tout en préservant les propriétés microstructurales requises pour une BT. Les dépôts sol-gel réalisés par trempage-retrait permettent la fabrication de prototypes de BT multicouches fonctionnalisées intégrant jusqu'à trois couches fluorescentes de longueurs d'onde d'émission distinctes. De tels systèmes architecturés permettent de sonder optiquement la totalité de l'épaisseur de zircone déposée pour de futures applications visant à évaluer les gradients thermiques siégeant dans le volume des revêtements. Des BT fonctionnalisées contenant des défauts de délamination pré-calibrés à l'interface métal/céramique ont été également utilisées pour comparer l'intérêt d'une méthode de fluorescence accrue par réflectance et d'une méthode de thermographie infrarouge pour le suivi et l'évaluation des processus d'endommagement précurseurs de l'écaillage. Enfin, le potentiel qu'offrent les poudres de zircone YSZ: Ln^{3+} dopées en tant que marqueurs fluorescents de l'histoire thermique, alternatifs aux peintures thermiques utilisées industriellement, a aussi été analysé.

Functionalisation of thermal barrier coatings synthesized by a sol-gel route: temperature measurement and damage monitoring by fluorescence methods

Keywords: Aeroengine, Thermal barrier coating, Fluorescence, Temperature measurement, Nondestructive testing, Sol-gel

The aim of this work is to develop and study yttria stabilised zirconia ($ZrO_2 + 9.8\text{at}\% Y_2O_3$, YSZ) based thermal barrier coating (TBC) « sensor » systems deposited by a dip coating sol-gel process, and dedicated to temperature measurement and to the monitoring of damaging occurring within the thickness of the coatings, using fluorescence thermometry methods. These methods are based on the monitoring of the fluorescence properties of photoluminescent activators from the trivalent lanthanide ions group (Ln^{3+}), such as samarium Sm^{3+} , europium Eu^{3+} , dysprosium Dy^{3+} , erbium Er^{3+} and thulium Tm^{3+} . These activators are directly incorporated into the zirconia YSZ host matrix lattice, which is semi-transparent at their emission wavelengths mainly falling in the visible range. An experimental setup was especially developed for the application of these methods. The characterisation of the different YSZ: Ln^{3+} powders synthesized by a sol-gel process allowed to optimise the compositions, and thus maximize the fluorescence signal intensity while avoiding any alteration of the zirconia crystal structure required from for a TBC material. The sol-gel dip coating process allowed to deposit functionalised multilayer TBC prototypes integrating up to three fluorescent layers with distinct emission wavelengths distributed throughout the thickness. Such coating architectures allow, with the fluorescence thermometry methods identified, to optically probe the coating across the whole thickness for future applications aiming to determine the thermal gradient in TBCs. Functionalised TBCs containing pre-calibrated delamination defects at the metal/ceramic interface were also used to compare the interest of a reflectance enhanced fluorescence method and an IR thermography method for early monitoring of TBC spallation. At last, the potential offered by YSZ: Ln^{3+} powders as thermal history sensors alternative to temperature sensitive paints was also investigated.