



Élaboration de revêtements γ - γ' et de systèmes barrière thermique par Spark Plasma Sintering : tenue au cyclage thermique et propriétés d'usage

Mathieu Boidot

► To cite this version:

Mathieu Boidot. Élaboration de revêtements γ - γ' et de systèmes barrière thermique par Spark Plasma Sintering : tenue au cyclage thermique et propriétés d'usage. Matériaux. Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT, 2010. Français. NNT : 2010INPT0049 . tel-04273295

HAL Id: tel-04273295

<https://theses.hal.science/tel-04273295>

Submitted on 7 Nov 2023

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 : *Institut National Polytechnique de Toulouse*

Discipline ou Spécialité : *Science et génie des matériaux*

Présentée et Soutenue par : *Mathieu BOIDOT*

Le : *8 Décembre 2010*

Titre : *Élaboration de revêtements γ - γ' et de systèmes
barrière thermique par Spark Plasma Sintering*

Tenue au cyclage thermique et propriétés d'usage.

Jury

<i>Yann LE PETITCORPS</i>	<i>Professeur à l'université Bordeaux I</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>Michel VILASI</i>	<i>Professeur à l'université Henri Poincaré, Nancy</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>Philippe LOURS</i>	<i>Professeur à l'ENSTIMAC, Albi</i>	<i>Président</i>
<i>Sébastien CHEVALIER</i>	<i>Professeur à l'université de Bourgogne</i>	<i>Membre</i>
<i>Daniel MONCEAU</i>	<i>Directeur de recherche, CNRS-CIRIMAT</i>	<i>Directeur de thèse</i>
<i>Claude ESTOURNÈS</i>	<i>Directeur de recherche, CNRS-CIRIMAT</i>	<i>Co-directeur de thèse</i>

École Doctorale : *Science de la matière*

Unité de recherche : *Institut Carnot CIRIMAT*

Directeur(s) de thèse : *MONCEAU Daniel, ESTOURNÈS Claude.*

Rapporteurs : *LE PETITCORPS Yann, VILASI Michel*

Remerciements

J'adresse mes premiers remerciements à MM. Michel Vilasi, professeur à l'université Henri Poincaré de Nancy et Yann Le Petitcorps, professeur à l'université Bordeaux 1 d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail.

Je tiens à remercier MM. Daniel Monceau et Claude Estournès pour avoir su me motiver et pour s'être impliqués dans ce travail. Merci pour les heures passées à encadrer ce travail, car un cadre il en fallait un pour éviter de me laisser emporter par mes idées. Merci également à Djar Oquab avec qui de longs moments ont été passés à discuter matériaux et tant d'autres choses.

Je voudrais adresser des remerciements spéciaux à toute l'équipe de la PNF2, à commencer par M. Geoffroy Chevallier, enfin Jojo quoi, pour le travail dans la bonne humeur et surtout la réalisation de la quasi-totalité des expériences SPS présentées dans ce travail. Nombreuses ont été les fois où des aller-retour en vélo ont été nécessaires entre Labège et Ranguel pour aller chercher la pièce manquante, nombreuses ont été les matrices à recommencer, mais au final, c'est toujours sous le jeu habile du bouton de Jojo que l'échantillon peut être correctement fritté. Merci également à Gwénaëlle Raimbaux et encore une fois à Claude Estournès.

Je remercie M. Jean-Yves Guédou et Mlle Juliette Hugot pour l'intérêt porté à cette étude et pour avoir cru en moi au cours de ces trois années de travail ainsi que pour le support financier.

Je voudrais également adresser à Dominique Poquillon de très sincères remerciements pour m'avoir aiguillé sur la voie de la thèse et sans qui ce travail n'aurait jamais existé. J'en profite pour la remercier de son dynamisme et de son implication dans la partie calcul numérique de ce manuscrit.

J'adresse mes remerciements aux professeurs Shigenari Hayashi, Dimitri Naumenko et Vladimir Tolpygo pour les discussions fructueuses que nous avons pu avoir à l'ICMCTF 2010 sur les barrières thermiques ou plus généralement la démarche scientifique autour de quelques bières et verres de vin rouge californien.

De nombreuses techniques expérimentales ont été utilisées au cours de ces trois ans et je tiens à remercier toutes les personnes qui se sont attachées à réaliser des mesures ou à m'apprendre les techniques de caractérisation et de préparation des différents échantillons. Merci à Marie Christine Laffont pour la préparation des lames MET et pour la patience dont elle a su faire preuve lorsque que l'on cherchait à savoir si notre proto-TGO était cristallisé ou non. Merci à Jacques Lacaze pour le fonctionnement de l'appareil ATD. Merci à Yannick Thébaud pour les heures passées au MEB à faire des dizaines de rectangles d'analyse (x 100 secondes) au début de ce projet. Un grand merci à MM. Jean-Pierre Manaud et Lionel Teule-Gay du centre de ressources couches minces à l'ICMCB de Bordeaux pour leur professionnalisme, leur gentillesse et leur patience pour la réalisation de couches minces d'éléments réactifs de très grande qualité. Merci également à M. Rodolphe Decourt (ICMCB) pour la réalisation des mesures de diffusivité thermique sur mes échantillons de céramique. Merci à Olivier Marsan pour le fonctionnement de l'appareil de spectroscopie Raman et à Mmes Sophie Sobanska et Myriam Moreau pour l'aide sur le fonctionnement du tortueux LabSpec. Merci à Vivianne Turq pour les mesures de nanoindentation. Merci à Cédric Charvillat pour les rayons X lorsque l'appareil fonctionne. Merci à Vincent Baylac pour les

mesures de rugosité par interférométrie optique. Merci à Gilles Humbert, Gilles Albert et Claude Kusmich pour la réalisation de diverses pièces au cours de cette étude. Enfin, merci à Alexandre Freulon pour toutes les techniques de métallographie.

Je voudrai remercier également MM. Eric Andrieu et Jean Claude Salabura pour les nombreuses discussions autour de la mécanique, qui n'est pas mon domaine de prédilection.

Place maintenant aux collègues qui ont partagé mon bureau au cours de ce travail. Merci à Aliou Niang, merci à toi qui a su garder ton calme à chaque fois que tu as reçu la newsletter du site de l'office du tourisme de Carquefou et qui m'a également remis une maitre de fois les vertèbres dorsales et cervicales. Merci à Alexandre Freulon, pour toutes ces pauses où on pouvait s'évader à grands coups de pédales vers d'autres horizons. Merci à Jean Ronan Mainguy des Bois, notre colonel avec qui c'est possible...peut être. Merci enfin à D. Texos grâce à qui la blague ne va jamais trop loin et aussi pour chauffer le téléphone afin que ses collègues ne prennent pas froid aux oreilles...quoique.

Un remerciement particulier maintenant à Serge Selezneff, maintes fois cité dans ce manuscrit. C'est toi qui a les clés maintenant, je connais ta motivation et je sais que tu poursuivras admirablement ce travail. Merci pour toutes les fois où tu as su répondre présent lors des petites galères de la vie quotidienne, pour ta patience lorsque j'ai dû t'expliquer comment faire pour nommer un échantillon et pour tout le reste également, un grand MERCI.

Un grand merci également à tous les doctorants, post-doctorants et stagiaires qui m'ont accompagné au cours de ces trois années intenses et qui peuplent les couloirs du CIRIMAT. Bertrand, Christophe, Nicolas, Benoit, Grégory, P-Tchoup', Nadège, Mériem, VP, Anne, Loïc, Christel, Adrien-Chips-Rodrigo-Junior, Justine, Céline, Aurélie,

Je souhaite remercier Mmes Jeanne Marie Alcaraz, Aline Périès et Dominique Bonsirven pour leur travail dans la bonne humeur.

C'est maintenant au tour des amis qui ont partagé de près ou de loins les péripéties de ce travail et sur qui je sais je peux compter. Caroline et Paul Buttin, Emma Senthiles pour les batailles de gras de jambon, Didier, l'esprit sage de la montagne, Coralie et Dan, MEF, El Deo Del Fuego, Sophie et Benoit, Popo, Looping pour la découverte de la gastronomie du gers et tes produits un peu typés comme dirait Micheline.

Merci à la team des BG et aux autres : Deuf, Wag, Marcel, Podo, Luquette, Lagus, Lolo, Rom et l'ESSCO, Kamatch', Camille la fromagère du CIRIMAT, Damien, Sophie, Antho, Deval, Alléa, Flo, Céline, Tagom, Julie, Misa, Coralie, Audrey, Jean Michel Bazatas, PHSB, Niconico, Chaquet, Gud, Nolwenn Lagadec, Bertrand Voisin, Vogus, Roufl.

Merci à la team ENSAT pour ses délires : The Board, Laure Gandois, Jean Ferrand, SOL, Laurie.

Merci à toute l'équipe du Marathon des villages, un sponsor pour la vie : David LeGoff, Sophie Tauran, Arthur et Capucine, Patrick Darche, Ivan LeGoff, Yoan Cole, grâce à vous tout le CIRIMAT profite d'huitres fraîches, de la semaine du 4/4 et d'une réserve incommensurable de fruits secs tout au long de l'année.

Merci à la team du TCCT pour sa bonne humeur. Merci coach David Mottin, grâce à toi je n'ai perdu qu'un seul classement au cours de ces trois années, mais j'ai toujours le goût de la bûche.

Merci également à Gérard Uzu, Françoise Marcel et Paulette Lemaître pour leur accueil chaleureux.

Enfin merci à ma famille, Claudie, Patrick et Julien de m'avoir poussé jusque là. Maintenant que je suis docteur, je vais pouvoir faire des ordonnances.

Et merci à Gaëlle pour tous ces instants où tu me fais rire et pour tous ces instants qu'il nous reste à rire ensemble.

Table des matières

Liste des abréviations.....	vii
Introduction générale et objectifs de la thèse.....	9
Chapitre I Revue bibliographique.....	15
I - 1. État de l'art des matériaux utilisés dans les systèmes barrière thermique.....	16
I - 1.1 Les superalliages à base de nickel	17
I - 1.2 Les sous-couches de liaison	19
I - 1.2.1. Les aluminures de nickel	19
I - 1.2.2. Les sous-couches γ -Ni + γ' -Ni ₃ Al enrichies en platine.....	20
I - 1.2.3. Les sous-couches déposées de type MCrAlY (M=Ni et/ou Co).....	22
I - 1.3 Le « Thermally Grown Oxide » (TGO)	23
I - 1.4 Les barrières thermiques céramiques	23
I - 2. Matériaux et concepts pour de futures barrières thermiques.....	25
I - 2.1 Développement de nouvelles microstructures	26
I - 2.2 Utilisation de nouveaux matériaux	27
I - 3. Procédés de fabrication des systèmes barrière thermique	30
I - 3.1 Fabrication des sous-couches	30
I - 3.1.1. Sous-couches déposées de type MCrAlY	30
I - 3.1.2. Sous-couches de diffusion.....	30
I - 3.2 Fabrication des barrières thermiques	31
I - 3.2.1. Les barrières thermiques fabriquées par projection plasma sous air (APS)	31
I - 3.2.2. Les barrières thermiques fabriquées par le procédé EB-PVD	33
I - 3.2.3. Autres procédés	33
I - 3.3 Endommagement des systèmes barrière thermique	36
I - 3.3.1. Oxydation et dommages thermomécaniques associés.....	36
I - 3.3.2. Dommages mécaniques dus à l'érosion	39
I - 3.3.2.1. Description des différents modes d'érosion des systèmes barrière thermique	39
I - 3.3.2.2. Prévention contre l'érosion	41
I - 3.4 Corrosion par les CMAS	42
I - 3.4.1. Mécanismes d'endommagement thermomécaniques	42
I - 3.4.2. Interactions chimiques avec les barrières thermiques	43
I - 3.4.3. Solutions de protection.....	43
I - 4. Spark Plasma Sintering (SPS) ou frittage flash.	44
I - 4.1 Introduction	44
I - 4.2 Phénoménologie	47
I - 4.3 Le SPS pour la fabrication de revêtements	48
I - 4.4 Revêtements de protection contre l'oxydation à haute température élaborés par SPS	49
I - 4.5 Fabrication de pièces de géométrie complexe par SPS	50

Chapitre II Matériaux, matériel et méthodes expérimentales.....	51
II - 1. Matières premières et Matériaux	53
II - 1.1 Substrat	53
II - 1.2 Feuilles métalliques (données fournisseur)	54
II - 1.3 Cibles métalliques (données fournisseur)	54
II - 1.4 Poudres céramiques	55
II - 2. Utilisation du SPS pour la fabrication de sous-couches d'accroche et de systèmes barrière thermique	56
II - 3. Traitements thermiques	57
II - 3.1 Traitement thermique de diffusion	57
II - 3.2 Cyclage thermique	57
II - 4. Méthodes	58
II - 4.1 Méthodes d'analyse (MEB-MET-EDX, DRX)	58
II - 4.2 Mesures de rugosité	60
II - 4.3 Mesures de l'épaisseur des couches d'oxyde	61
II - 4.4 Calcul prévisionnel des compositions des sous-couches	62
II - 4.4.1. Prévision de l'épaisseur des revêtements	62
II - 4.4.2. Calcul des compositions	62
II - 4.4.3. Limitations.....	63
Chapitre III Le SPS pour la fabrication de sous-couches d'accroche et systèmes barrière thermique complets.	65
III - 1. Introduction	67
III - 2. Particularités liées à l'utilisation du SPS	67
III - 2.1 Directionnalité du procédé	67
III - 2.2 Contrôle de la température	68
III - 2.3 Prévention contre la carburation	69
III - 2.3.1. Pré-oxydation des substrats	69
III - 2.3.2. Protection de la face revêtue	70
III - 3. Difficultés imposées par les matériaux utilisés.....	71
III - 4. Cycle standard pour la fabrication de sous-couches et de systèmes barrière thermique.....	73
III - 5. Architectures et systèmes étudiés.....	74
III - 6. Exemple de préparation d'un échantillon.....	75
III - 7. Récapitulatif de l'ensemble des paramètres utilisés	77

Chapitre IV Caractérisation des systèmes élaborés et comportement en oxydation cyclique

79

IV - 1. Introduction.....	81
IV - 2. Sous-couches d'accroche.....	82
IV - 2.1 Épaisseur des sous-couches.....	82
IV - 2.2 Phases obtenues - composition.....	84
IV - 2.3 Particularités liées au procédé SPS, et problèmes rencontrés.....	93
IV - 2.4 Effets de bord.....	100
IV - 2.5 Addition d'éléments réactifs.....	100
IV - 3. Proto-TGO.....	106
IV - 4. Barrière thermique SPS.....	109
IV - 4.1 Porosité.....	109
IV - 4.2 Conductivité thermique.....	113
IV - 5. Comportement en oxydation cyclique des barrières thermiques SPS.....	114
IV - 5.1 Oxydation des sous-couches.....	115
IV - 5.1.1. Cinétique.....	d'oxydation 115
IV - 5.1.2. Effet des éléments réactifs (Hf, Y) de Si et des éléments d'addition (Au, Ag, Cu).....	119
IV - 5.1.3. Transformation et évolution des phases en cours de cyclage thermique.....	122
IV - 5.1.4.....	Rugosité/rumpling 122
IV - 5.1.5. Porosité aux interfaces sous-couche/TGO et TGO/barrière thermique.....	123
IV - 5.1.6. Porosité dans les sous-couches.....	124
IV - 5.2. Vieillessement des barrières thermiques.....	125

Chapitre V De l'endommagement thermomécanique et chimique des systèmes barrière thermique

127

V - 1. Position du problème.....	129
V - 2. Mécanismes d'écaillage en oxydation cyclique des barrières thermiques élaborées par SPS.....	129
V - 2.1 Observations.....	130
V - 2.2 Autres céramiques et barrières thermiques multicouches.....	134
V - 2.3 Approche thermomécanique – modèle numérique.....	139
V - 3. Endommagement des barrières thermiques soumises à des dépôts fondus de Calcium Magnésium Alumino-Silicates (CMAS).....	143

Conclusion générale et perspectives.....

147

Table des illustrations.....

153

Liste des tableaux.....

158

Références bibliographiques.....

159

Liste des abréviations

Système barrière thermique : Système multicouches constitué d'un superalliage à base de nickel, d'une sous-couche permettant la protection contre l'oxydation, d'un oxyde protecteur à croissance lente appelé TGO permettant l'accroche de la céramique extérieure responsable de l'isolation thermique du système (voir *Barrière thermique*).

SC : Sous-couche d'accroche de référence élaborée par SPS à partir de 5 μm de platine et 2 μm d'aluminium.

TGO : Oxyde adhérent et continu, à croissance lente, se développant sur la sous-couche d'un système barrière thermique. Généralement de l'alumine.

Barrière thermique : Revêtement céramique thermo-isolant constituant la couche externe d'un système barrière thermique.

ppma : Partie par million, exprimée en atomique.

ppmm : Partie par million, exprimée en massique.

ECAS (*Electric Current Assisted/Activated Sintering*) : Ensemble de procédés de consolidation de matériaux, basé sur l'utilisation de courants passant à travers le matériau à densifier.

SPS (*Spark Plasma Sintering*) : Frittage Flash. Procédé ECAS utilisant des courants pulsés intenses à travers les échantillons.

SHS (*Self-propagating High Temperature Synthesis*) : Procédé de synthèse d'un matériau au cours duquel l'énergie servant à la synthèse est fournie par une réaction exothermique. La réaction, une fois initiée, est auto-entretenu jusqu'à épuisement du matériau source.

EB-PVD (*Electron Beam Physical Vapor Deposition*) : Pulvérisation cathodique sous faisceau d'électrons. Procédé dans lequel des canons à électrons de grande énergie (100-200kW) évaporent une cible de l'élément à déposer. Les vapeurs sont dirigées vers le substrat à revêtir, sur lequel elles se condensent.

APS (*Air Plasma Spray*): Procédé de fabrication de barrière thermique conduisant à des dépôts à porosité lamellaire de faible conductivité thermique.

HVOF (*High Velocity Oxy Fuel*) : Dit procédé de projection à flamme supersonique. L'énergie nécessaire à la fusion et à l'accélération du produit d'apport est obtenue par la combustion d'un carburant et d'oxygène. Les gaz brûlés sont accélérés dans une buse pour atteindre une vitesse supersonique en sortie et former le revêtement.

GBOC : Grand banc d'oxydation cyclique. Dispositif expérimental utilisé pour le cyclage thermique des échantillons.

CMAS (*Calcium, Magnesium Alumino-silicate*). Dénomination des pollutions de type cendre volcanique ou sable se trouvant en suspension dans l'atmosphère et pouvant être aspiré par une turbine. Généralement de nombreux autres oxydes sont présents dans la composition de ces silicates, cependant le système composé des oxydes CaO, MgO, Al₂O₃ et SiO₂ est utilisé comme modèle pour les tests en laboratoire.

GDMS (*Glow Discharge Mass Spectroscopy*) : Spectroscopie massique de décharge lumineuse. Basée sur le principe de la pulvérisation cathodique, cette technique

permet d'analyser des éléments traces en très faible quantité dans un échantillon (jusqu'au ppb et en deçà).

IGA (*Instrumental Gas Analysis*) : Technique de dosage des éléments légers (C, N, O, H, S) d'un échantillon par analyse par spectroscopie infrarouge des gaz produits par la combustion d'un échantillon placé dans un creuset chauffé rapidement par induction.

MEB : Microscope Électronique à Balayage.

MET : Microscope Électronique en Transmission.

EDX ou EDS : Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy.

LZ : Zirconate de lanthane ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$)

LZ7C3 : Zirconate de lanthane cérié ($\text{La}_2(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3})_2\text{O}_7$)

8YSZ : Zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium ($\text{ZrO}_2 + 8 \text{ mol.}\% \text{ Y}_2\text{O}_3$)

8pYSZ : Zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium ($\text{ZrO}_2 + 8 \text{ pds.}\% \text{ Y}_2\text{O}_3$). Les valeurs de dopage en yttrine données dans les références bibliographiques sont données en pourcentage massique.

2G8YSZ : Zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium dopée à l'oxyde de gadolinium ($8\text{YSZ} + 2 \text{ mol.}\% \text{ Gd}_2\text{O}_3$).

TCP (*Topologically Closed Packed*) : Phases constituées d'éléments lourds se développant dans les zones d'interdiffusion des sous-couches $\beta\text{-NiAl}$ et $\beta\text{-(Ni,Pt)Al}$.

DCL (*Double Ceramic layer*) : Barrière thermique double couche.

Rumpling : Déformations/ondulations observées en surface des sous-couches (principalement les sous-couches de diffusion $\beta\text{-(Ni,Pt)Al}$).

Introduction générale et objectifs de la thèse

*La route de l'excès mène au palais de
la sagesse.*
William Blake

Les turbomachines sont aujourd'hui largement utilisées pour la propulsion aéronautique et pour la production d'énergie électrique. Leur fonctionnement met en jeu des gaz chauds pouvant atteindre 1600°C en sortie de chambre de combustion. Les aubes mobiles situées dans les parties chaudes des turbomachines sont soumises à des contraintes thermomécaniques importantes, causes de fluage et de fatigue, ainsi qu'aux phénomènes de corrosion et d'érosion. Le dimensionnement et le choix des matériaux pour la fabrication de ces parties mobiles ont été focalisés sur les contraintes mécaniques qu'elles subissent. Cela a conduit, depuis les années 1930, au développement d'une large variété de superalliages à base de nickel. Les procédés d'élaboration ont tout d'abord été améliorés pour faire évoluer la microstructure de ces alliages : de polycristallins en passant par les alliages à solidification dirigée, les plus performants sont aujourd'hui monocristallins. Aujourd'hui, on compte six générations de ces superalliages monocristallins, chacune d'entre elle ayant vu sa composition modifiée par rapport à la précédente afin de garantir une tenue mécanique toujours plus élevée à haute température. Les superalliages actuels les plus performants peuvent fonctionner jusqu'à 90% de leur température de fusion. Cependant, l'oxydation et la corrosion peuvent être des facteurs limitants pour ces alliages avant d'atteindre les températures extrêmes auxquelles ils sont toujours fiables mécaniquement.

Pour limiter la température de surface des aubes mobiles, des systèmes de refroidissement par circulation d'air ont été introduits dans le design de ces pièces. Cependant, la volonté d'augmenter encore les températures d'utilisation des turbomachines a conduit les motoristes à développer des revêtements de protection thermique : **les systèmes barrière thermique**. Ces systèmes complexes sont composés de trois couches, remplissant des fonctions interdépendantes et cruciales pour assurer une protection thermique et environnementale efficace. La couche externe ou Barrière Thermique, joue le rôle de protection thermique. La zircone partiellement stabilisée à l'oxyde d'yttrium est aujourd'hui le matériau le plus couramment utilisé pour cette fonction, du fait de sa faible conductivité thermique ($\approx 2.5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour le matériau massif) et de son coefficient de dilatation élevé pour une céramique ($\approx 10.10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Cependant, la zircone yttrée est un bon conducteur des anions O^{2-} , et la microstructure poreuse des barrières thermiques ne protège pas les aubes contre l'oxydation et la corrosion à haute température. Un oxyde protecteur doit donc être chargé de stopper l'oxygène avant qu'il n'attaque le superalliage. La vitesse de croissance extrêmement faible de l'alumine en fait l'oxyde idéal pour remplir ce rôle. La composition des superalliages n'étant pas optimisée pour former cette couche d'alumine protectrice (excepté quelques superalliages des dernières générations), une sous-couche alumino-formeuse est alors nécessaire pour assurer la croissance de cette couche protectrice communément appelée *Thermally Grown Oxide* (TGO).

Au cours des 50 dernières années de développement de ces systèmes, les procédés, microstructures et compositions de chacune des couches, ont été améliorés. Industriellement, deux grandes classes de procédés de déposition sont utilisées et ont donné naissance à deux grandes familles de barrières thermiques. Les procédés de projection plasma forment des barrières thermiques de conductivité thermique très faible ($0.8\text{-}1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) mais de faible tolérance à la déformation (dites « barrières thermiques plasma »). Le procédé de pulvérisation en phase vapeur sous faisceau d'électrons (EB-PVD) donne lieu à des microstructures colonnaires accommodant mieux la déformation du superalliage mais dont la conductivité thermique est plus élevée que celle des barrières thermiques plasma (environ $2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

Deux grandes classes de sous-couches d'accroche sont actuellement en service dans les turbomachines : les sous-couches déposées de type MCrAlX (M=Ni et/ou Co, X = Hf, Y ...) et les sous-couches de diffusion en aluminures de nickel (modifiées platine ou non). Pour cette dernière catégorie, des compositions et procédés variés ont été mis en œuvre conduisant à la formation de la phase β -NiAl alumino-formeuse, (enrichie en platine ou non) en surface du superalliage. Depuis une décennie environ, un nouveau type de sous-couches a vu le jour : ce sont les sous-couches alumino-formeuses γ -Ni+ γ' -Ni₃Al enrichies en platine. Ces sous-couches sont nées du triple besoin de : s'affranchir de la transformation martensitique de β^1 et de sa transformation en γ' ; d'éliminer les phases fragiles pouvant nuire à la tenue mécanique des sous-couches (phase β -NiAl et phases dites *Topologically Closed Packed* (TCP) dans la zone d'interdiffusion avec le superalliage) et enfin de limiter le coût de fabrication des sous-couches de diffusion en supprimant une étape d'aluminisation lors du procédé si seul du platine est ajouté.

Afin de garantir la croissance lente et contrôlée du TGO et d'augmenter son adhérence, des éléments réactifs tels que Hf, Y, Ce, Zr, La et d'autres éléments comme le Si peuvent être introduits dans la composition des sous-couches, à l'état métallique ou sous forme de dispersion d'oxydes. De nombreux mécanismes ont été proposés pour expliquer l'effet bénéfique de ces éléments sur la cinétique d'oxydation et l'adhérence des couches d'oxyde des alliages alumino et chromino-formeurs. Il n'existe pas aujourd'hui de théorie universelle permettant d'expliquer leurs effets, mais plusieurs hypothèses sont avancées comme : le piégeage de certains interstitiels par des éléments ayant une grande affinité pour elles (exemple, le soufre piégé par l'yttrium et le carbone par le hafnium), ou l'incorporation des éléments réactifs dans la couche d'oxyde, réduisant la diffusion des cations dans celle-ci. L'incorporation de ces éléments dans la composition des sous-couches d'accroche a également nécessité des modifications des procédés de fabrication industriels.

L'augmentation toujours plus importante de la température des gaz dans les turbomachines pose également le problème de la corrosion des barrières thermiques par des alumino-silicates fondus (CMAS), présents dans les poussières en suspension dans l'air (cendres volcaniques, sable...). Une fois infiltrés, ces poussières forment des dépôts fondus et causent d'importants dommages thermomécaniques lors du refroidissement.

La fabrication de systèmes barrière thermique modernes requiert l'utilisation de nombreux procédés complexes, et, pour certains d'entre eux très coûteux (EB-PVD notamment). De nombreuses étapes sont réalisées sous vide secondaire et à haute température. La reproductibilité des méthodes de fabrication est cruciale quant à la fiabilité et la durée de vie de ces systèmes. C'est pourquoi aujourd'hui, la relation entre les paramètres d'élaboration et la durée de vie des systèmes barrière thermique fait l'objet de nombreuses études. Le développement de nouveaux procédés, ou l'amélioration des procédés existants, moins coûteux, plus fiables, plus reproductibles et avec de meilleurs rendements, fait partie de la stratégie des motoristes pour améliorer les performances de ces systèmes.

¹ La transformation martensitique est la transformation de la phase β -NiAl de structure B₂ en martensite de structure tétragonale faces centrées L₁₀, s'accompagnant d'un changement de volume de l'ordre de 2%.

Dans le domaine de la mise en forme des matériaux, les procédés de consolidation des matériaux assistés par des courants électriques (*Electric Current Assisted/Activated Sintering*, ECAS) connaissent un succès remarquable pour la fabrication rapide d'un grand nombre de matériaux. Ainsi le procédé de *Spark Plasma Sintering* (SPS) ou frittage flash, introduit par Inoue dans les années 60 mais réellement développé depuis une quinzaine d'années, a permis l'obtention rapide de matériaux nécessitant des temps de mise en forme extrêmement longs par les méthodes classiques (frittage libre, HP, HIP).

Les procédés classiques d'élaboration des systèmes barrière thermique, rendent longue et difficile la fabrication d'échantillons à l'échelle du laboratoire, compliquant l'étude de nouvelles compositions et/ou architectures. Dans une étude préliminaire, des sous-couches de type MCrAlY modifiées platine et aluminium ont été fabriquées par ce procédé sur un superalliage à base de nickel de première génération ^[1]. Ainsi, au cours de la présente étude, nous avons souhaité utiliser le procédé SPS comme un outil de développement rapide de sous-couches et de systèmes barrière thermique complets.

Notre objectif a été de tester si le procédé SPS permet de fabriquer facilement et rapidement des échantillons de composition et d'architectures variées en une seule étape, grâce à la possibilité de combiner feuilles, substrats métalliques massifs, et poudres (céramiques ou métalliques). L'utilisation du procédé de pulvérisation cathodique nous a permis de modifier la composition des sous-couches en y incorporant des éléments réactifs (Hf, Y et du Si) ainsi que des éléments (Ag, Au et Cu) qui pourraient permettre de stabiliser la phase γ' par rapport à β . Le développement de ces sous-couches a été axé sur l'obtention des phases γ et γ' modifiées platine, et leur dopage en différents éléments cités ci-dessus, ainsi que sur leur comportement en oxydation cyclique. Pour le développement de systèmes barrière thermique complets, nous avons choisi deux systèmes de référence. Le premier est un système industriel composé d'une sous-couche β -(Ni,Pt)Al et d'une barrière thermique de zircone yttrée déposée par EB-PVD. Le second, fabriqué par SPS, est composé d'une sous-couche γ - γ' et de zircone yttrée. Nous avons ensuite réalisé des systèmes d'architectures variées en utilisant des céramiques de très faibles conductivités thermiques

Ce mémoire comporte cinq chapitres. Le premier, présente un état de l'art des matériaux et procédés utilisés dans les systèmes barrière thermique actuels. Nous y exposons également les nouveaux procédés et concepts de développement de ces systèmes, en montrant la relation existante avec la microstructure et les propriétés des barrières thermiques. Différents modes d'endommagement, ainsi que les solutions de protection associées sont présentés. L'historique du développement des procédés ECAS et de la compréhension des mécanismes mis en jeu sont abordés. Les études montrant l'obtention de revêtements ou de pièces de géométries complexes, font l'objet d'une attention particulière.

Le second, est consacré à la description des matériaux, matières premières et techniques d'élaboration et d'analyses utilisées au cours de l'étude. Nous présenterons également les méthodes de test des échantillons (cyclage thermique) et les calculs permettant de prévoir la teneur en éléments d'addition dans les sous-couches.

Dans le troisième chapitre, nous montrons comment la mise en place des matériaux dans l'outillage d'une machine de *Spark Plasma Sintering* a été adaptée à la fabrication de sous-couches d'accroche d'une part, et aux systèmes barrière thermique d'autre part. La maîtrise et la régulation de la température du procédé, ainsi que les phénomènes de pollution sont discutés dans cette partie. Nous présentons également des récapitulatifs

sur les étapes de fabrication d'un système barrière thermique complet, et sur l'ensemble des paramètres de l'étude.

Le quatrième chapitre montre les résultats obtenus lors de la fabrication de sous-couches et de systèmes barrière thermique complets. Nous nous attardons sur la caractérisation de chaque partie des systèmes élaborés et sur leur comportement en oxydation cyclique. Nous détaillerons les phases obtenues dans les sous-couches après élaboration et après un traitement thermique de diffusion. Nous verrons comment ces phases évoluent lors du cyclage thermique. Nous montrerons également la formation d'un TGO lors de l'élaboration par SPS, appelé proto-TGO, et discuterons de son mécanisme de formation selon les conditions d'élaboration. Les propriétés thermiques et microstructurales de la barrière thermique sont également décrites dans cette partie.

Le dernier chapitre est focalisé sur les mécanismes de dégradation liés à l'oxydation de la sous-couche et à la corrosion des systèmes barrière thermique par les CMAS. Nous présentons dans cette partie un calcul numérique par éléments finis montrant la localisation et l'amplitude des contraintes d'origine thermomécaniques générées dans un système barrière thermique simplifié permettant d'expliquer les mécanismes d'écaillage observés.

La conclusion résume les principaux résultats obtenus et ouvre sur les possibilités futures offertes par le SPS pour l'application « système barrière thermique ».

Chapitre I

Revue bibliographique

*« L'ignorant affirme, le savant doute,
le sage réfléchit »
Aristote*

La revue bibliographique présentée ici a pour double objectif de :

- présenter un état de l'art du développement des matériaux et procédés utilisés dans la fabrication des systèmes barrière thermique ;
- aborder les phénomènes physiques mis en jeu lors de l'élaboration par SPS, et les applications déjà connues de ce procédé à la fabrication de revêtements.

I - 1. État de l'art des matériaux utilisés dans les systèmes barrière thermique

Afin d'augmenter les températures de fonctionnement des turbomachines pour en augmenter le rendement, et, devant les limitations en températures des superalliages à base de nickel utilisés pour les aubes, des systèmes barrière thermique sont appliqués sur ces matériaux. Nous allons ici décrire quels sont les matériaux utilisés pour chacune des couches du système barrière thermique, en commençant par la plus interne, le superalliage qui sert de substrat, la couche de liaison, l'oxyde protecteur se formant en fonctionnement (*Thermally Grown Oxide*, TGO) et enfin la partie externe en céramique thermo-isolante (barrière thermique)

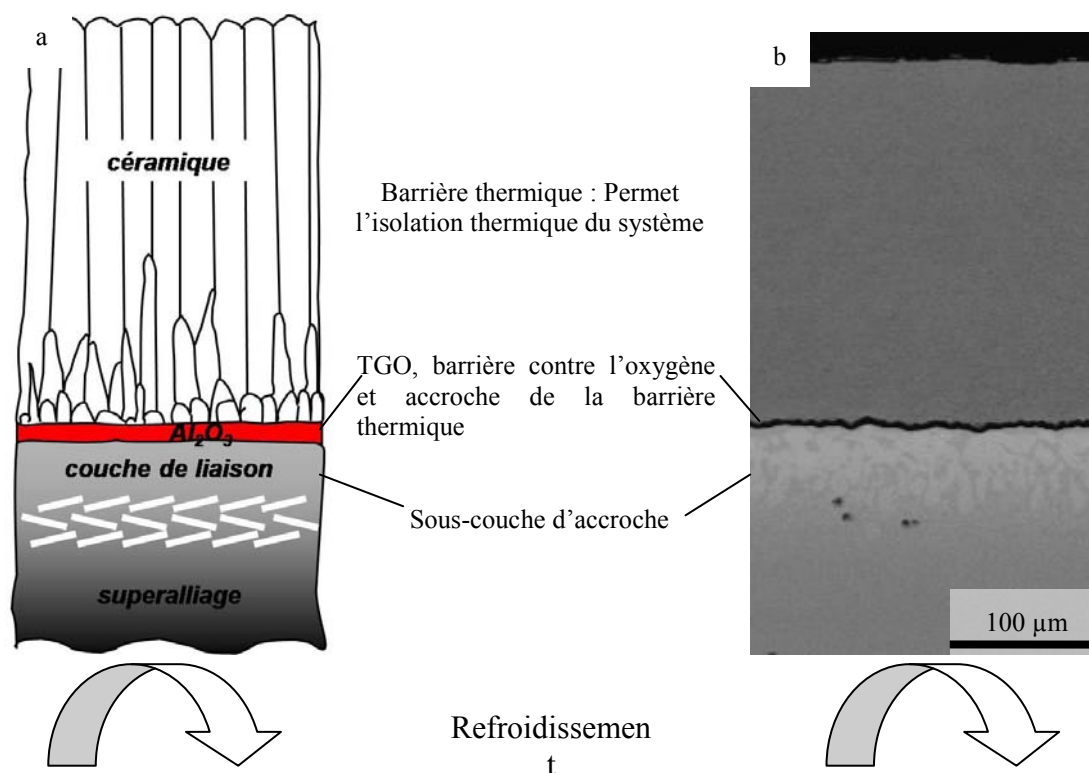


Figure I - 1-1 : Architecture d'un système barrière thermique. (a) schéma de principe, (b) système fabriqué par SPS (ce travail).

I - 1.1 Les superalliages à base de nickel

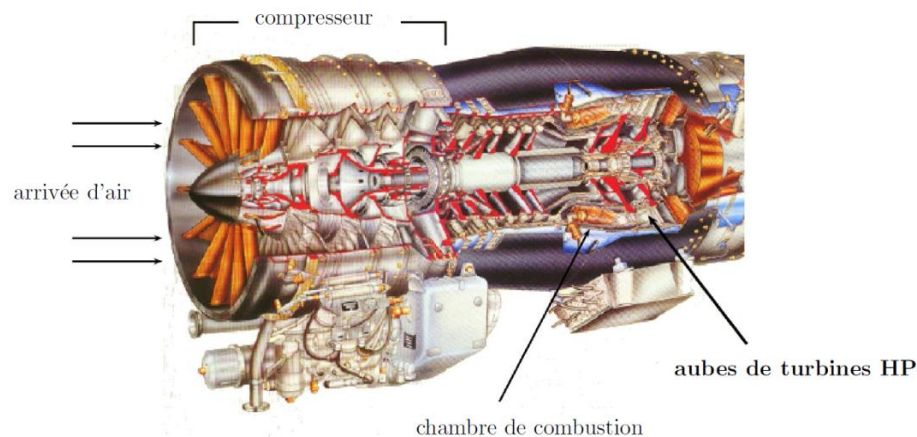


Figure I - 1-2 : Moteur M88 (Snecma Moteur)

Les superalliages ont été développés à partir des années 30 pour subvenir aux besoins de l'industrie aéronautique et des applications hautes températures nécessitant une tenue mécanique et environnementale importante. Les aciers austénitiques cubiques faces centrés ont été les précurseurs des superalliages. Puis les travaux de Pilling et Bedworth^[2], ayant pour la première fois ajouté de l'aluminium et du titane à l'alliage NiCr 80/20, ont lancé les progrès rapides de la métallurgie des alliages résistants à haute température.

Depuis, les améliorations de la composition et des procédés de fabrication de ces superalliages, permettent de les utiliser jusqu'au-delà de 90% de leur température de fusion.

Au niveau microstructural, l'apparition du procédé de « solidification dirigée » dans les années 60, a permis l'obtention d'aubes de turbines sans joints de grains perpendiculaires à la direction de la contrainte principale^[3]. Ces alliages, dits à solidification dirigée (DS pour *Directionnaly Solidified*) ont contribué à réduire fortement le fluage des pièces et à améliorer leur tenue en fatigue^[4]. Des superalliages monocristallins ont été obtenus grâce au procédé Bridgman dans les années 1970^[5] et ont considérablement amélioré les propriétés mécaniques et thermiques des superalliages DS existants. Les superalliages actuels sont appelés monocristallins par abus de langage, et sont en fait constitués d'une matrice γ -Ni, monocristalline (cubique à face centrée) durcie par précipitation ordonnée et cohérente de la phase cubique γ' -Ni₃Al de structure L₁₂.

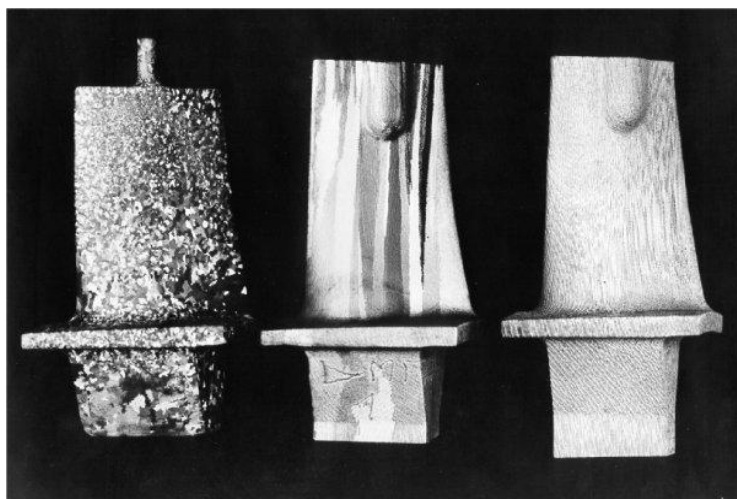


Figure I - 1-3 : Aubes de turbine. De gauche à droite, alliage poly-cristallin, à solidification dirigée, monocristallin.

La composition des superalliages a également évolué au cours de leur développement. Les superalliages de première génération AM1 (utilisé par SNECMA), AM3 et MC2 (utilisés par TURBOMECA) sont composés de Ni, Co, Cr, Al, Ti, Ta, Mo, W, Nb et parfois V. Le chrome et l'aluminium favorisent la résistance à l'oxydation et la corrosion. Cependant la teneur en chrome, molybdène et tungstène doit être limitée afin de ne pas former de phases fragiles dites TCP pour *Topologically Close-Packed* [3].

La teneur en chrome, molybdène et tungstène a été diminuée lors de l'apparition du rhénium (3pds. %) dans la composition des superalliages dits de deuxième génération pour augmenter leur résistance au fluage [6]. La teneur en rhénium est augmentée jusqu'à 6 pds.% dans les superalliages de troisième génération. Du ruthénium permet également d'améliorer la répartition des éléments réfractaires dans les phases γ et γ' [7].

Le carbone et le bore ont récemment été réintroduits dans la composition des superalliages monocristallins, afin de les rendre plus tolérants à la présence de sous-joints de grains [6]. Le carbone permet également d'améliorer leur coulabilité. On peut retrouver le carbone sous forme de carbures lorsque du hafnium est ajouté pour améliorer la résistance à l'oxydation [6].

Le soufre est également présent dans les superalliages pour faciliter leur mise en forme. Cependant cet élément est très néfaste pour le comportement en oxydation des superalliages nus [8, 9] et revêtus [10, 11]. Des traitements de désulfuration sous hydrogène [12] ou des cycles d'oxydation/polissage [13] permettent de diminuer la teneur en soufre des superalliages jusqu'à des valeurs acceptables (quelques ppma voire moins de 1 ppma).

I - 1.2 Les sous-couches de liaison

Les sous-couches (ou couches de liaison, couches d'accroche, *bond coats*...), sont des revêtements métalliques et/ou intermétalliques, introduits dans les années 50 avec les premières barrières thermiques. À l'époque, elles étaient constituées de NiCr ou de Mo pour les atmosphères non-oxydantes ^[14]. Aujourd'hui, les sous-couches se classent en trois grandes familles : les aluminures de nickel - modifiées platine ou non, les γ -Ni+ γ' -Ni₃Al enrichies en platine et les sous-couches déposées MCrAlY (M=Ni et/ou Co), et assurent de multiples fonctions.

Les aluminures de nickel et les sous-couches γ - γ' sont des revêtements de diffusion (ils sont fabriqués par enrichissement en un ou plusieurs éléments de la surface du substrat). Leurs homologues MCrAlY sont des revêtements déposés (*Overlay coatings*) par projection d'un alliage sur un substrat, ou par dépôt électrolytique.

- Utilisées seules, elles assurent la protection contre l'oxydation à haute température des superalliages sur lesquelles elles sont appliquées par la formation d'un oxyde protecteur à haute température (cf. § I - 1.3) ;

- Dans un système barrière thermique, elles assurent en plus la liaison entre le superalliage possédant un coefficient de dilatation relativement élevé ($13-16 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ^[15]), et la barrière thermique en céramique avec un coefficient de dilatation plus faible ($11-13 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ^[15]). Dans ce cas, la sous-couche doit également protéger le superalliage contre l'oxydation et la corrosion.

I - 1.2.1. Les aluminures de nickel

Les aluminures de nickel sont composés de la phase β -NiAl en surface et d'une zone d'interdiffusion riche en précipités de type α -Cr, α -W, μ riche en Co, Cr, W et Re ^[16]. On distingue :

- les revêtements Haute Activité Basse Température ^[17] (760-980°C) dans lesquels l'aluminium diffuse dans le superalliage pour former la phase δ -Ni₂Al₃ puis NiAl après traitement thermique ^[18]. Les éléments du superalliage sont présents en grande concentration dans ce type de revêtement ;

- les revêtements Basse Activité Haute Température ^[17] (980-1090°C). Lors de leur élaboration, le nickel diffuse jusqu'en surface du superalliage et forme directement la phase β -NiAl par réaction avec des halogénures d'aluminium. Ces revêtements présentent un meilleur comportement en oxydation haute température que les revêtements Haute Activité Basse Température car ils n'incorporent pas d'éléments du superalliage, néfastes pour leur comportement en oxydation (sauf le nickel).

L'idée d'introduire du platine dans ces revêtements date de 1963 avec le brevet de Cape ^[19]. Ce dépôt de platine pur est ajouté dans les aluminures de nickel par électrodéposition ou pulvérisation cathodique préalable sur le substrat. Un traitement d'interdiffusion à chaud est ensuite réalisé pour faire interdiffuser le platine avec le substrat.

En présence de platine on peut trouver des revêtements monophasés β -(Ni,Pt)Al ou biphasés β -(Ni,Pt)Al + PtAl₂, cependant la présence de la phase PtAl₂ est néfaste à cause de sa fragilité ^[20].

De nombreux auteurs ont démontré l'effet bénéfique du platine ^[21-26] (et des éléments de la famille des platinoïdes comme le palladium ^[27-40], le rhodium et l'iridium ^[41-45]) sur l'oxydation des sous-couches d'aluminure de nickel. Entre autres :

- il favorise l'oxydation sélective de l'aluminium ;
- il augmente l'adhérence de l'alumine du TGO en limitant la formation de pores de type Kirkendall à l'interface métal/oxyde ^[46] ;
- il augmente la solubilité de Hf dans γ' et ainsi limite la formation d'oxydes internes et de protrusions d'oxydes (pegs) dans les sous-couches dopées en éléments réactifs ^[47, 48].

I - 1.2.2. Les sous-couches γ -Ni + γ' -Ni₃Al enrichies en platine

Les sous-couches γ -Ni + γ' -Ni₃Al riches en platine qui sont étudiées aujourd'hui, sont apparues dans les années 2000 ^[49]. Les premières études ne considèrent pas les sous-couches γ - γ' comme des candidates potentielles pour le remplacement des sous-couches usuelles. Elles sont principalement vues comme une alternative moins chère et dont les performances sont équivalentes ou en deçà des sous-couches utilisées. Cependant certaines études montrent des performances dépassant celles des sous couches β -(Ni,Pt)Al haute et basse activité ^[50].

Ces sous-couches sont nées du besoin de limiter la formation de phases TCP fragiles pendant l'oxydation des revêtements β -NiAl et, pour améliorer la compatibilité mécanique avec les superalliages ^[51-53]. De plus, les revêtements β -NiAl et β -(Ni,Pt)Al souffrant de déformations, liées à la transformation martensitique de β ^[54-56] et à la transformation $\beta \rightarrow \gamma'$ ^[57] au cours de leur durée de vie, pourquoi ne pas réaliser un revêtement possédant les mêmes phases que le superalliage qu'il protège ? La chimie du revêtement doit lui permettre de former une couche d'alumine protectrice, et sa teneur en chrome doit être suffisante pour assurer la protection contre la corrosion. L'interdiffusion avec le substrat sur lequel elles sont appliquées, les rend très sensibles à la composition de ce dernier ^[50].

Gleeson *et al.* ^[58] et le groupe de Bruce Pint à l'*Oak Ridge National Laboratory* ^[59], sont parmi les premiers après Bouhanek *et al.* ^[49] à publier des études sur les sous-couches de ce type. Les premières conclusions sont :

D'après Gleeson *et al.* ^[58], le platine diminue l'activité de l'aluminium dans les phases γ et γ' . Ceci entraîne la diffusion de l'aluminium du substrat vers le revêtement ^[58, 60]. Cette observation est confirmée en 2005 dans une autre étude de Gleeson ^[61], qui montre que cette diffusion de l'aluminium permet la formation de couches d'alumine en surface des revêtements, sans déplétion importante d'aluminium sous l'oxyde.

En ajustant la teneur en platine dans les revêtements, la formation d'oxydes de type NiO ou spinelle NiAl₂O₄, souvent observée lors de l'oxydation de Ni₃Al ^[62], peut être totalement inhibée. Deux études préliminaires de Gleeson *et al.* ^[63, 64] montrent que cette oxydation est due au fait que le platine vient principalement se placer sur les sites occupés par le nickel dans les structures cristallographiques γ -Ni et γ' -Ni₃Al. Cette occupation des sites du nickel par le platine diminue le ratio Ni/Al aux interfaces et favorise donc l'oxydation de l'aluminium.

L'étude de Zhang *et al.* ^[59] montre que les couches d'oxydes formées par les sous-couches γ/γ' ne sont pas aussi adhérentes que celles formées par les revêtements de type β -NiAl. L'étude montre également que les cinétiques d'oxydation des γ/γ' modifiées

platine sont plus importantes que celles exhibées par les β -NiAl modifiées platine. Ces observations négatives sont attribuées au taux de soufre important (>20 ppm) ainsi qu'à une mauvaise répartition des éléments réactifs dans les substrats utilisés (DS René 142). Ces études, (avec celle de Haynes *et al.* [65]) ont donc permis de montrer l'importance de la composition du substrat sur le comportement en oxydation des revêtements de type γ -Ni + γ' -Ni₃Al.

La présence d'éléments réactifs (Hf, Y, Zr, Ce, La...) dans le substrat permet d'augmenter l'adhérence des couches d'oxyde formées par ces revêtements [66-69]. En 2007, Pint *et al.* [70] confirment ces observations avec une réserve concernant la teneur en éléments réactifs dans le substrat. En effet, une concentration trop importante en éléments réactifs peut conduire à l'augmentation de la cinétique de croissance des couches d'oxydes. Ce phénomène est connu depuis 1972 sous le nom d'*overdoping* [71] a été également observé et décrit plus récemment par Mu *et al.* [48] pour les revêtements γ - γ' en 2008.

Les études concernant les revêtements γ -Ni + γ' -Ni₃Al, peu nombreuses au début des années 2000, commencent à se multiplier et se diversifier. Depuis 2004, Gleeson a publié trois études [48, 72, 73] sur l'oxydation d'alliages monophasés de type γ -Ni ou γ' -Ni₃Al, et a étudié l'influence de l'ajout de platine et de hafnium à ces alliages (le hafnium est seulement ajouté aux alliages de type γ' , car il est très peu soluble dans γ). Plusieurs compositions sont également testées sous forme de revêtements (Tableau I - 1-1) :

Élément	Al	Pt	Cr	Hf	Ni
Compositions at. %	15-20	5-10-20-30	0-5	0-0.1-0.3-0.5-0.9	Bal.

Tableau I - 1-1 : Résumé des compositions de revêtements γ -Ni + γ' -Ni₃Al trouvées dans la littérature [48, 58, 59, 61, 63, 64, 70]

Young *et al.* et Ford *et al.* [74] obtiennent alors des cinétiques d'oxydation plus faibles avec leurs revêtements γ -Ni + γ' -Ni₃Al que par le passé avec des revêtements de type β -NiAl de Pint *et al.* [59, 65] (0.4 mg/cm² contre 0.6 mg/cm² pour 100h d'oxydation isotherme à 1150°C sous air). Izumi *et al.* affirment également qu'il existe un taux de dopage optimal en élément réactif (en particulier Hf) dans les revêtements γ -Ni + γ' -Ni₃Al, dépendant des concentrations en platine et en aluminium dans le revêtement [73]. La limite de dopage en hafnium se situe : entre 0 et 0.1 at.% pour un taux de platine de 5 at.% ; entre 0.1 et 0.4 at.% pour un taux de platine de 10 at.% et est supérieur à 0.4 at.% pour un taux de platine de 20 at.% (taux d'aluminium de 20 at.%) [48, 73]. Quand le taux de dopage dépasse une valeur critique, la cinétique d'oxydation des revêtements augmente à cause de l'oxydation interne du hafnium. Le platine limiterait donc l'activité chimique du hafnium. De plus l'ajout de chrome dans des revêtements γ - γ' riches en platine et dopés en hafnium aurait pour effet d'augmenter l'adhérence de l'oxyde formé.

Le comportement des sous-couches (Pt+Hf)-(γ -Ni+ γ' -Ni₃Al) en corrosion de type I et II a été étudié par Deodshmukh *et al.* [75, 76]. Leur comportement en oxydation haute température et en corrosion de type I et II est comparé avec des revêtements de type β -NiAl modifiés au platine et β / γ -MCrAlY (M=Ni et/ou Co). Non seulement les cinétiques d'oxydation sont meilleures pour les (Pt+Hf)-(γ - γ') ($k_p=6.5 \cdot 10^{-8} \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ [72]) que pour les β ($k_p=1.2 \cdot 10^{-6} \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ [72]), mais également des meilleures tenues en corrosion à chaud de type I et II sont observées. Les revêtements de type γ -Ni+ γ' -

Ni_3Al subissent moins de *rumpling* que les revêtements $\beta\text{-NiAl}$, et ne forment pas de phases TCP dans des zones de réaction secondaires ^[65, 73].

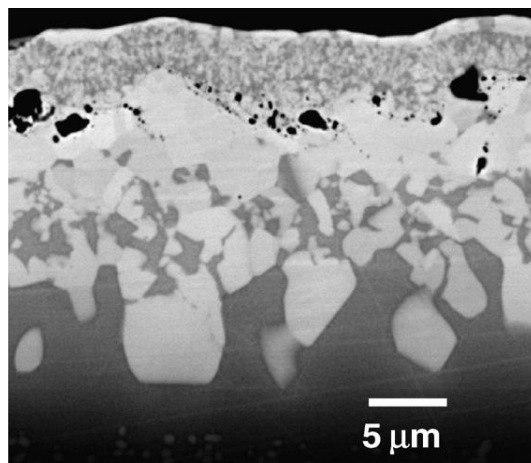


Figure I - 1-4 : Microstructure d'un revêtement $\gamma\text{-Ni} + \gamma'\text{-Ni}_3\text{Al}$ riche en Pt sur un superalliage N5 ^[70].

I - 1.2.3. Les sous-couches déposées de type MCrAlY (M=Ni et/ou Co)

Les revêtements déposés permettent une grande variété de composition (limitée dans le cas des revêtements de diffusion). Un alliage de type MCrAlY (M=Ni et/ou Co) est déposé sur un superalliage à base de nickel. L'aluminium est présent pour la protection contre l'oxydation, le chrome pour l'oxydation et la corrosion. L'yttrium favorise l'adhérence de la couche d'oxyde ^[18]. On peut penser que ces revêtements sont moins sensibles à la composition du substrat sur lequel ils sont déposés que leurs homologues $\beta\text{-(Ni,Pt)Al}$ formés par interdiffusion. Cependant, Vande Put ^[77] a montré que la diffusion du titane du substrat (AM3) à travers un revêtement de NiCoCrAlYTaN de 80 μm était possible après 150h à 1100°C. Les revêtements de type MCrAlY, selon leur procédé d'élaboration, peuvent posséder de nombreux oxydes internes.

I- 1.3 Le « *Thermally Grown Oxide* » (TGO)

L'oxyde formé par oxydation des sous-couches d'accroche est appelé *Thermally Grown Oxide* ou TGO. Il joue à la fois le rôle de barrière de diffusion pour l'oxygène du milieu extérieur et pour les éléments métalliques de la sous-couche et il assure la liaison entre la sous-couche et la barrière thermique. Cet oxyde doit être :

- dense, protecteur, et continu sur toute la surface de l'alliage ;
- adhérent ;
- à croissance lente ;
- compatible chimiquement avec les matériaux de la barrière thermique.

L'alumine (Al_2O_3) et la chromine (Cr_2O_3) sont deux oxydes candidats pour former un TGO car les deux sont protecteurs. Cependant, la température d'utilisation de la chromine est limitée à 900°C . Au delà elle s'évapore en CrO_3 , et sa cinétique de croissance devient trop élevée. De plus, Fritscher *et al.* ont montré que l'alumine pouvait assurer une meilleure liaison avec la barrière thermique que la chromine ^[78, 79].

Parmi ses différentes formes allotropiques, l'alumine α est la plus stable. La transformation des alumines de transition en alumine α est irréversible, mais s'opère toujours avec un changement de volume néfaste car générant des contraintes de traction dans le TGO ^[80]. De plus c'est l'alumine α qui possède, et de loin, la cinétique d'oxydation la plus lente ^[81]. L'alumine α est donc la forme recherchée pour le TGO.

Dans les systèmes barrière thermique fabriqués industriellement, le TGO est formé lors du procédé de dépôt de la barrière thermique en zircone yttrée (à la fois poreux et bon conducteur des anions O^{2-}). La présence de barrière thermique ralentit la transformation $\theta \rightarrow \alpha$, c'est pourquoi Strangman et Schaeffer recommandent un TGO composé uniquement d'alumine α avant dépôt de la barrière thermique ^[82, 83]. Un traitement de surface (sablage combiné à une pré-oxydation sous faible pression partielle d'oxygène) permet de favoriser la formation d'alumine α sur les sous-couches en introduisant une micro rugosité et en nettoyant la surface de ses impuretés ^[84, 85].

I- 1.4 Les barrières thermiques céramiques

La barrière thermique est la couche externe utilisée dans les systèmes barrière thermique. Les matériaux céramiques ont été choisis pour cette application en raison de leur faible conductivité thermique. De plus, la différence entre les coefficients de dilatation du substrat (superalliage à base de nickel, $\alpha = 13-16 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) et de la céramique isolante utilisée pour la barrière thermique donne naissance à des contraintes lors du refroidissement des systèmes barrière thermique. L'utilisation d'une céramique possédant un coefficient de dilatation le plus élevé possible minimise ces contraintes. Les premières barrières thermiques étaient composées de zircone stabilisée avec de la magnésie ^[86] ou de la chaux ^[14]. Cependant elles ont été abandonnées car elles présentent une transformation de phase cubique $\rightarrow$ monoclinique s'accompagnant d'un changement de volume important lors du refroidissement. L'alumine n'est pas un bon candidat pour la fabrication de barrières thermiques à cause de sa conductivité thermique trop élevée.

La zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium (6-8 pds.% Y_2O_3) s'est imposée comme le matériau de référence pour l'application barrière thermique grâce à sa faible conductivité thermique (2 à $3 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour la zircone dense), son coefficient de

dilatation proche de celui du superalliage utilisé ($11-13 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [15]) et sa structure *tweed* (cf. ci-dessous) lui conférant d'excellentes propriétés thermomécaniques [87, 88]. Les barrières thermiques en zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium (YSZ) permettent typiquement d'abaisser la température vue par les aubes refroidies de 150°C pour un revêtement de $150 \mu\text{m}$ d'épaisseur [89] (Figure I - 1-5).

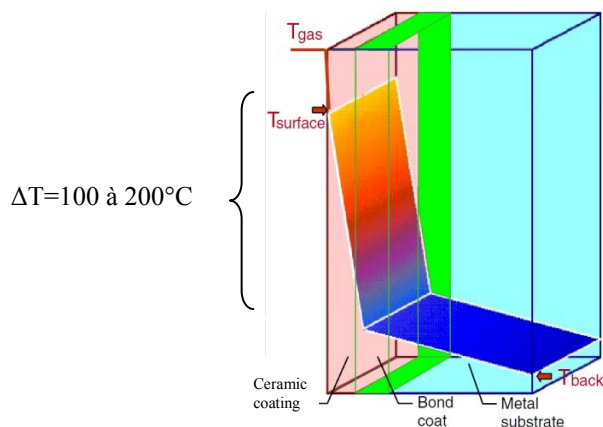


Figure I - 1-5 : Efficacité d'une barrière thermique [90].

Cependant, la zircone yttrée possède plusieurs formes cristallographiques. La Figure I - 1-6 - 1-6, a, montre les efforts produits afin d'établir le diagramme de phase $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$. Le diagramme communément accepté et utilisé a été proposé par Scott en 1975 [91] (Figure I - 1-6, b).

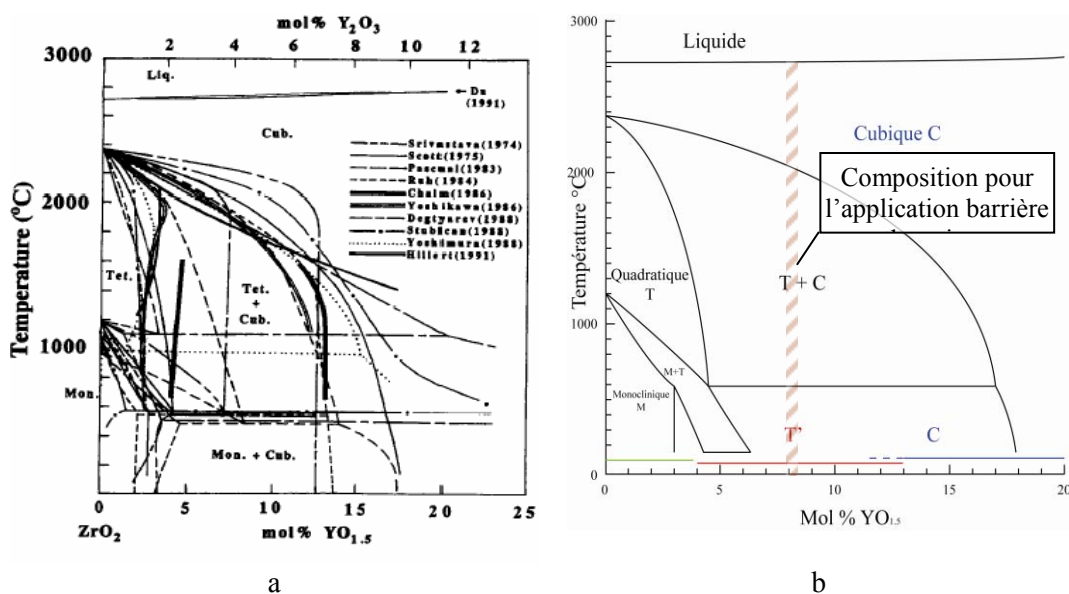


Figure I - 1-6 : Diagrammes d'équilibre du système $\text{ZrO}_2\text{-YO}_{1.5}$ Adapté de [92].

Il existe trois formes quadratiques (ou tétraogonales) de zircone stabilisées à l'yttrine. La phase quadratique stable transformable t possède une structure de type fluorine (groupe d'espace $P_{4/2}/nmc$ (ou $P\bar{4}m2$ permettant de faire l'analogie avec la zircone cubique). Cette phase est dite transformable car sous une pression élevée, elle subit une transformation martensitique et devient monoclinique [92]. Selon le diagramme de Scott, cette phase est observable jusqu'à une teneur de 4.5 mol. % $\text{YO}_{1.5}$ au maximum (à 1000°C).

Il existe deux autres phases tétraogonales de la zircone. La phase non transformable dite t' (pas de transformation martensitique sous contrainte) et la phase t'' . La phase t' est la phase couramment utilisée dans les systèmes barrière thermique pour ses propriétés mécaniques supérieures à celles de la phase cubique (ténacité : $K_{IC}(t')=7.7 \text{ MPa.m}^{1/2} > K_{IC}(c)=2,4 \text{ MPa.m}^{1/2}$ [93]). De plus, celle-ci, une fois formée ne subit pas la transformation cubique $\rightarrow$ monoclinique s'accompagnant d'un changement de volume de 4 à 5% de la zircone non stabilisée.

Les revêtements constitués de la phase t' possèdent une microstructure dite *Tweed*. Leur évolution microstructurale particulière ferait, selon Lelait [87] apparaître de fins précipités de phase cubique au sein d'une matrice t' lors de son retour à l'équilibre. La microstructure est donc constituée d'un arrangement tridimensionnel de germes cubiques dans une matrice t' . Les interfaces précipités/matrice permettent de dévier les dislocations, et le champ de contrainte engendré bloque l'évolution de la microstructure [92].

I - 2. Matériaux et concepts pour de futures barrières thermiques

Plusieurs voies sont explorées afin d'améliorer les performances et la durabilité des barrières thermiques. Leur microstructure (arrangement tridimensionnel de la porosité, taille de grains...) et leur composition chimique, sont des paramètres d'investigation étudiés afin d'améliorer les performances globales de ces systèmes. L'amélioration des procédés existants est un moyen d'explorer de nouvelles microstructures. En effet, l'amélioration des performances des moteurs, due à l'utilisation des barrières thermiques approche de ses limites avec les matériaux et procédés actuels (Figure I - 2-1) :

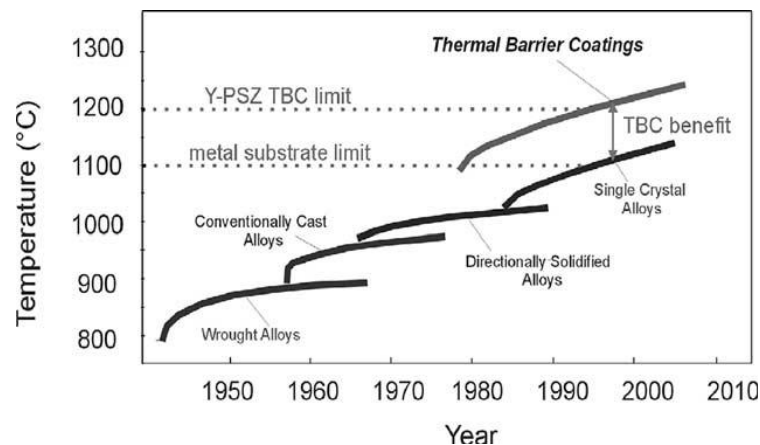


Figure I - 2-1 : Températures de fonctionnement des matériaux utilisés dans les parties chaudes des turbomachines [94].

I - 2.1 Développement de nouvelles microstructures

La modification de certains paramètres de dépôt des barrières thermiques permet d'agir sur leur microstructure.

Pour le procédé EB-PVD, la microstructure peut être modifiée en ajustant les paramètres suivants :

- distance source-cible ^[95] ;
- la pression de la chambre ^[96] ;
- utilisation d'un plasma intermittent pour moduler la densité des dépôts ^[97] ;
- introduction d'un contaminant permettant la germination périodique d'une nouvelle couche de colonnes plus fines ^[89, 97-99]. Ces microstructures permettent de diffuser le flux de chaleur incident ;
- rotation du substrat sur un support incliné afin d'obtenir une microstructure en zigzag à faible conductivité thermique ^[100-102] (Figure I - 2-2, a).

Le procédé de pulvérisation plasma permet l'obtention d'un réseau de fissures verticales dans les barrières thermiques, leur conférant ainsi une plus grande tolérance à la déformation. On les appelle les barrières thermiques DVC pour *Dense Vertically Cracked* ^[103, 104] (Figure I - 2-2).

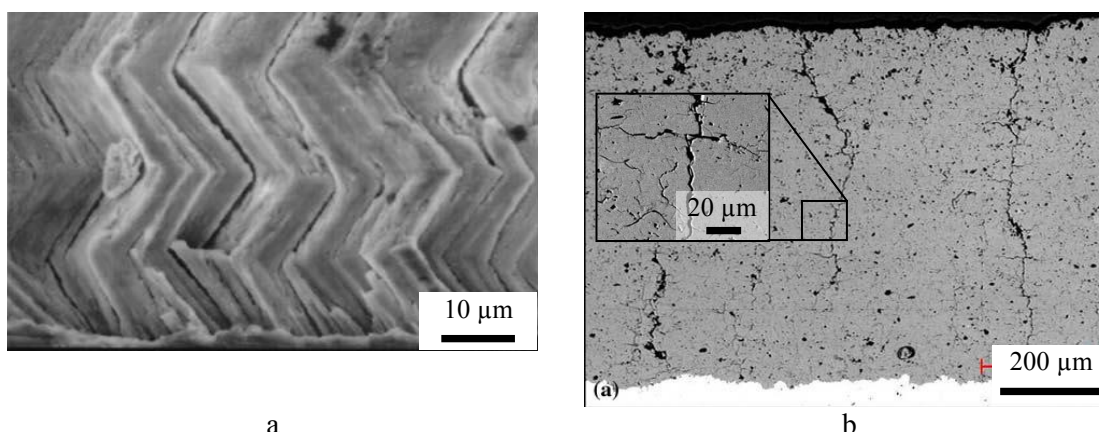


Figure I - 2-2 : Nouvelles microstructures de barrières thermiques. a : Microstructure en zigzag pour une plus faible conductivité thermique des barrières thermiques déposées par EB-PVD ^[101]. b : Barrière thermique DVC présentant un réseau de fissures verticales conférant au revêtement une plus grande tolérance à la déformation. ^[20]

Lima *et al.* ^[105] proposent également une nouvelle microstructure pour les barrières thermiques déposées par pulvérisation plasma. Par l'utilisation d'une granulométrie bimodale, il obtient des barrières thermiques possédant une microstructure mixte (Figure I - 2-3). Les parties nanostructurées (35%) frittent plus rapidement que les autres, et, ce faisant créent des vides aux interfaces entre les deux types de microstructures, assurant ainsi une faible conductivité thermique de l'ensemble. La vitesse de frittage globale est tout de même inférieure à celle des barrières thermiques conventionnelles, ce qui permet à l'ensemble de conserver une conductivité thermique faible pendant son vieillissement.

Figure I - 2-3 : Microstructure d'une barrière thermique à microstructure bimodale ^[105]

I - 2.2 Utilisation de nouveaux matériaux

Les matériaux susceptibles d'être utilisés pour la fabrication de barrières thermiques sont sélectionnés selon les critères suivants ^[106]:

- température de fusion élevée. En première approximation on peut donner comme critère $T_f \approx 2.T_{\text{utilisation}}$ pour limiter ainsi les phénomènes de diffusion et de frittage endommageants pour la barrière thermique ($T_f \geq 2800^\circ\text{C}$),
- pas de transition de phase entre la température de service et la température ambiante (et lors d'un maintien prolongé à haute température),
- inertie chimique avec l'environnement extérieur et le TGO,
- adéquation du coefficient de dilatation avec le substrat ($15\text{-}20 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour le substrat),
- faible conductivité thermique ($< 2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

Depuis une décennie, un grand nombre de matériaux ont été étudiés en tant que candidats potentiels pour l'application barrière thermique. Deux classes de matériaux à faible conductivité thermique se détachent : les matériaux à base de zirconite yttrée dopés avec un ou plusieurs oxydes de terres rares (REO) $\text{ZrO}_2\text{-LnO}_{1.5}$ ^[90, 107-109] d'une part, et les zirconates de type pyrochlore ^[110-112] ($\text{M}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) d'autre part (Figure I - 2-4 et Figure I - 2-5).

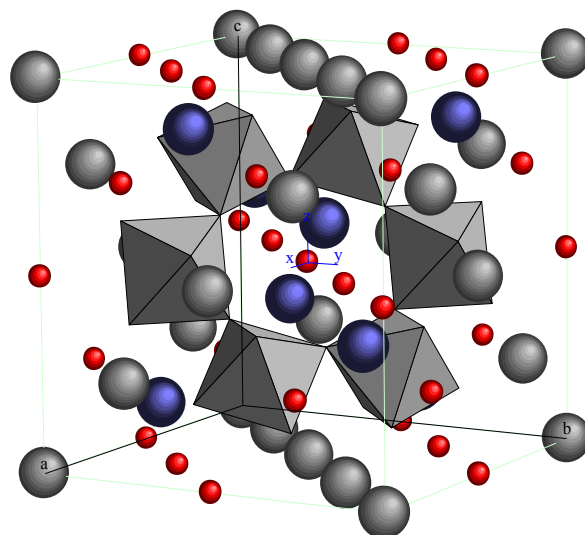


Figure I - 2-4 : Structure cristalllographique de la phase pyrochlore. Les octaèdres sont constitués de ZrO_6 ^[113]. La complexité de la maille induit une faible conductivité thermique des matériaux présentant cette structure.

Les zirconates présentent la particularité d'avoir de très faibles conductivités thermiques ($1.56 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour le zirconate de lanthane massif à 1000°C) ^[110, 111], et peuvent être utilisées jusqu'à des températures dépassant les 1500°C avec des cinétiques de frittage négligeables ^[114]. Cependant, les oxydes de type pyrochlore, possèdent des coefficients de dilatation trop faibles pour être utilisés directement dans des systèmes barrière thermique (génération de contraintes thermomécaniques importantes). C'est pourquoi, certaines études proposent le dopage de ces oxydes avec des composés ayant des coefficients de dilatation plus élevés comme Ce_2O_3 ^[115]. De plus, des phases de type grenat peuvent être formées par interdiffusion à l'interface avec le TGO en alumine. L'utilisation des oxydes de type pyrochlore nécessite donc l'emploi d'une barrière de diffusion de type zirconite yttrée pour limiter les réactions avec le TGO ^[116]. Les phases constituées de zirconite co-dopée avec des oxydes de terres rares sont plus susceptibles d'être compatibles chimiquement avec le TGO mais ne sont pas stables aux températures d'emploi désirées ^[116].

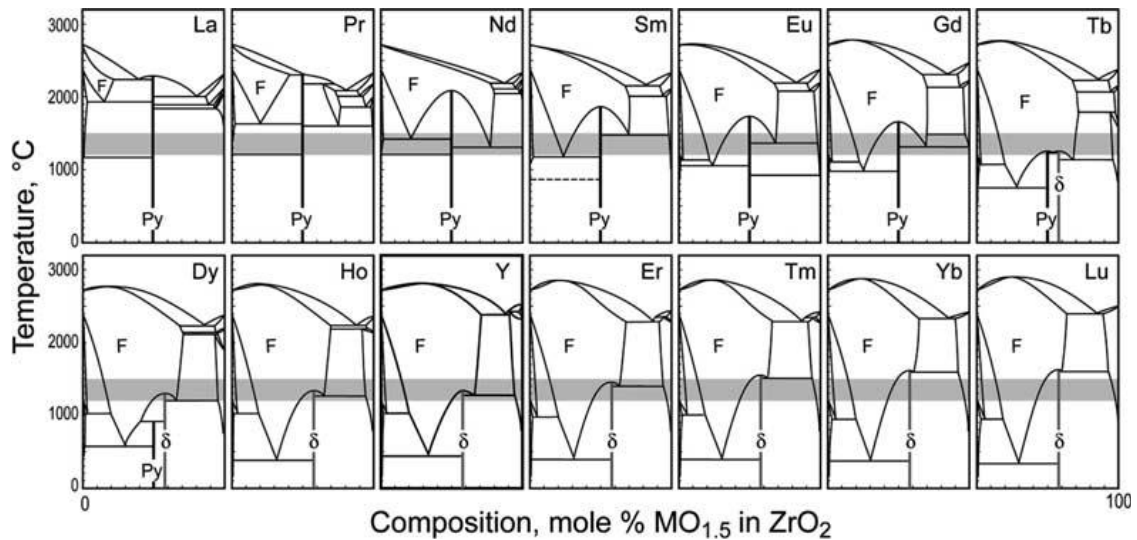


Figure I - 2-5 : Diagrammes de phases des systèmes binaires ZrO_2 - $REO_{1.5}$ incluant le système ZrO_2 - $YO_{1.5}$ pour comparaison. On remarque l'extension du domaine d'existence de la phase fluorite et la déstabilisation de la phase pyrochlore ($M_2Zr_2O_7$) au profit de la phase δ -zirconate ($M_4Zr_3O_{12}$) avec la diminution de la taille du cation (de La à Lu) ^[116, 117]

Devant la difficulté de trouver un matériau possédant toutes les propriétés requises pour l'application barrière thermique, des structures multicouches ont vu le jour. Les barrières thermiques bicouches, dites DCL pour *Double Ceramic Layer*, bien que développées depuis 2001 ^[118], sont apparues à partir de 2006 ^[119, 120] dans la littérature scientifique.

Les structures multicouches sont composées d'une couche extérieure jouant le rôle d'isolation thermique (plus performante que la couche interne, ou pouvant supporter des températures plus élevées) et la couche interne est présente pour assurer la compatibilité mécanique et chimique avec la couche de liaison ^[119-124]. Certains auteurs rapportent des durées de vie en cyclage thermique jusqu'à 30% plus importantes pour des barrières thermiques multicouches que pour les barrières thermiques conventionnelles ^[121]. Enfin d'autres auteurs ont proposé des couches additionnelles pour la protection contre l'érosion ou la corrosion par les CMAS ^[125, 126]. Des systèmes barrière thermique incorporant des couches jouant le rôle de capteur de température permettant une mesure plus fiable de la température dans les moteurs, ont également été développés ^[127].

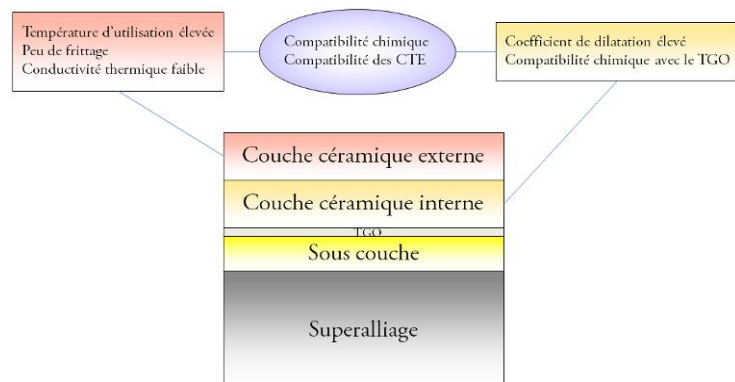


Figure I - 2-6 : Principe des barrières thermiques double couches

Des structures à gradient de composition ont par ailleurs vu le jour ^[128, 129], et ont été adaptées au procédé de dépôt plasma ^[130, 131] ou EB-PVD ^[132] ; certaines structures,

proposées notamment par Das *et al.* ^[133], font disparaître les interfaces entre le substrat, la sous-couche et la barrière thermique en utilisant une sous couche en émail à base de silice (SiO_2 , 40–45; BaO , 40–45; CaO , 2–6; MgO , 2–3; ZnO , 2–8; MoO_3 , 2–8 pds.%).

I - 3. Procédés de fabrication des systèmes barrière thermique

I - 3.1 Fabrication des sous-couches

I - 3.1.1. Sous-couches déposées de type MCrAlY

Les premières méthodes de dépôt utilisées pour la réalisation de sous-couches de type MCrAlY sont l'EB-PVD ^[134] et la pulvérisation cathodique ^[18, 135]. Cependant ces procédés ont été progressivement remplacés au profit de la projection plasma sous air, sous pression réduite ou sous flux de gaz inerte, plus économique ^[136]. Pendant ce procédé, le matériau à déposer est finement divisé sous forme de poudre, puis projeté à grande vitesse dans un plasma sur le matériau à revêtir ^[137]. Les fines gouttelettes se solidifient au contact du substrat et produisent des revêtements avec une microstructure lamellaire caractéristique (Figure I - 3-1). L'accroche du revêtement est principalement mécanique, c'est pourquoi une préparation de surface spécifique du substrat est nécessaire avant la réalisation du dépôt. Un traitement thermique d'homogénéisation ainsi qu'un surfacage post dépôt sont également nécessaires afin de densifier complètement la microstructure, d'obtenir une bonne adhérence avec le substrat ^[138] et une rugosité de surface garantissant un aérodynamisme acceptable. D'autres méthodes ont également été développées afin d'améliorer la microstructure de ce type de dépôts comme le co-dépôt électrolytique et le HVOF ^[139]. Ces méthodes peuvent être combinées avec un ajout de platine électrolytique ^[77].

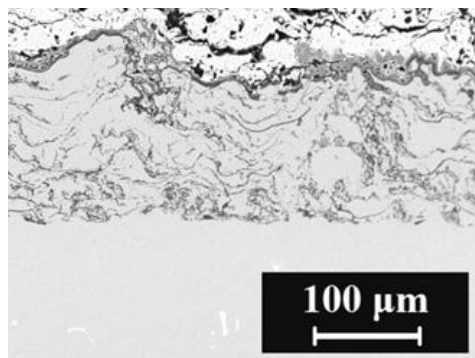


Figure I - 3-1 : Microstructure caractéristique en gouttelettes étalées d'une sous-couche MCrAlY déposée par projection plasma sous-air. On note la présence d'oxydes internes liée à l'oxydation des particules projetées ^[126].

I - 3.1.2. Sous-couches de diffusion

Lorsque les sous-couches de diffusion sont enrichies en platine, celui-ci est tout d'abord déposé sur le substrat par électrodéposition ou par PVD ^[23]. Afin de garantir une bonne adhérence, la surface du substrat est préalablement sablée, et le dépôt est ensuite traité thermiquement sous vide secondaire. Pour la fabrication de revêtements $\gamma\text{-Ni} + \gamma'\text{-Ni}_3\text{Al}$ simples, il n'y a plus qu'une étape de sablage pour préparer la surface du dépôt à recevoir la barrière thermique. Cependant Stacy *et al.* ^[140] ont montré la possibilité de

réaliser des revêtements $\gamma\text{-Ni}+\gamma'\text{-Ni}_3\text{Al}$ riches en aluminium (22 at.%) en ajoutant une étape courte d'aluminisation ^[140]. Un procédé développé par l'*Iowa State University* permet de déposer en une seule étape de l'aluminium ainsi qu'un élément réactif ^[52, 75].

Pour la fabrication de sous-couches de type $\beta\text{-(Ni,Pt)Al}$, il existe plusieurs méthodes pour enrichir le revêtement en aluminium. Les méthodes d'aluminisation dites en caisse (*pack*) et hors caisse font intervenir :

- un halogénure d'aluminium (la source) jouant le rôle d'activateur ;
- une poudre inerte (généralement de l'alumine) jouant le rôle de diluant ;
- éventuellement une source contenant un ou plusieurs éléments réactifs ^[52] ;
- les pièces à revêtir, dans ou hors du pack.

L'activateur se volatilise à haute température (entre 650°C et 1100°C) et l'halogénure d'aluminium gazeux diffuse à travers le pack jusqu'aux matériaux à revêtir. En surface, l'halogénure se décompose, et l'aluminium libéré diffuse dans le substrat pour former l'aluminure de nickel. Cette technique est intéressante car elle permet de revêtir un grand nombre de pièces de géométries complexes en un temps relativement court. Cependant pour l'aluminisation en caisse, des grains de diluant (alumine) sont piégés dans la sous-couche élaborée. Pour pallier à ce problème, on réalise des cémentations au dessus du pack. Snecma possède son propre procédé dit d'aluminisation en phase vapeur Snecma (APVS). Les halogénures d'aluminium sont alors créés par mise en contact d'un gaz halogéné (HF ou HCl) avec une source riche en aluminium.

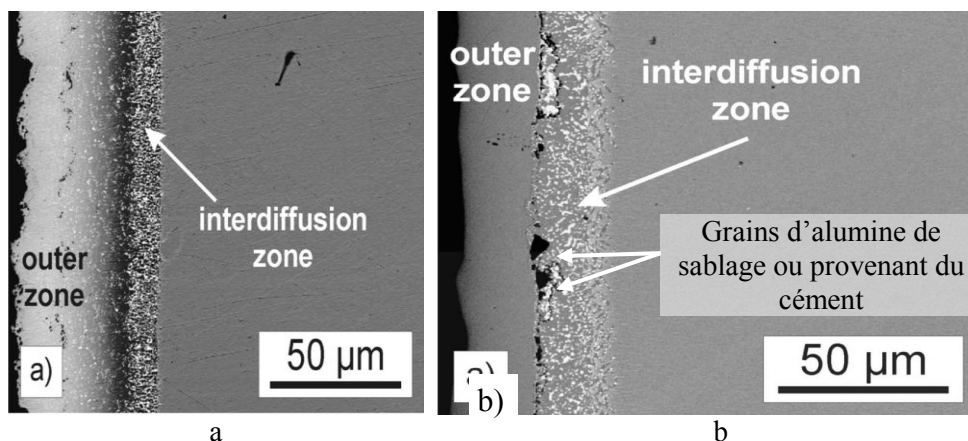


Figure I-3-2 : Revêtements commerciaux $\beta\text{-(Ni,Pt)Al}$. a : RT22 revêtement fabriqué par diffusion de l'aluminium vers le substrat et b : MDC150L fabriqué par diffusion du nickel du substrat vers l'extérieur. ^[16]

I-3.2 Fabrication des barrières thermiques

Il existe aujourd'hui deux grandes catégories de barrières thermiques utilisées en aéronautique. Les barrières thermiques déposées par projection plasma, utilisées depuis le milieu des années 1970, et les barrières thermiques déposées par pulvérisation cathodiques sous faisceau d'électrons (*Electron Beam Physical Vapor Deposition, EB-PVD*), apparues vers le début des années 1980 ^[14].

I-3.2.1. Les barrières thermiques fabriquées par projection plasma sous air (APS)

Le procédé de déposition plasma sous-air, utilisé pour la réalisation de barrières thermiques, consiste à introduire des poudres du matériau constituant le revêtement

dans une torche à plasma. Les poudres sont ensuite fondues ou partiellement fondues, et accélérées en direction du substrat sur lequel elles doivent être appliquées. Au contact avec le substrat les poudres fondues s'étalent et se solidifient, créant ainsi un revêtement avec une microstructure lamellaire caractéristique (Figure I - 3-3) :

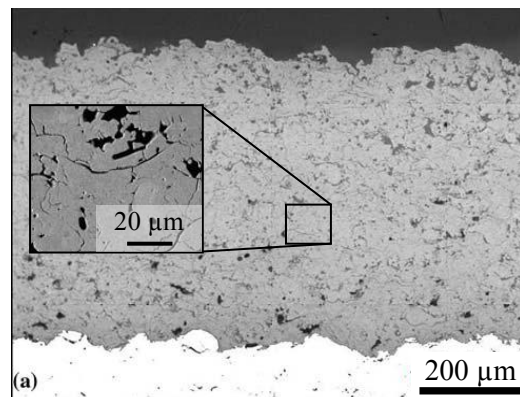


Figure I - 3-3 : Microstructure lamellaire caractéristique de barrières thermiques déposées par pulvérisation plasma sous air.

Cette microstructure comprend des pores dits globulaires (de 3 à 10 μm de diamètre environ), présents aux interstices entre les particules déjà déposées et les particules partiellement fondues impactant le revêtement. On trouve également un réseau de fissures ($\approx 0.1 \mu\text{m}$) horizontales et verticales, provenant d'un contact partiel entre les particules et de la relaxation des contraintes, une fois la particule solidifiée. Leur porosité globale est comprise entre 15 et 20 % ^[141].

I - 3.2.2. Les barrières thermiques fabriquées par le procédé EB-PVD

Quand elles ont été introduites, les barrières thermiques fabriquées par EB-PVD ont rapidement montré des durées de vie supérieures aux barrières thermiques déposées par projection plasma, malgré leur coût et leurs conductivités thermiques plus élevés ^[116]. Cependant, des dépôts reproductibles n'ont été obtenus que lorsque les conditions de mise en œuvres ont été maîtrisées, vers le milieu des années 1980 ^[142].

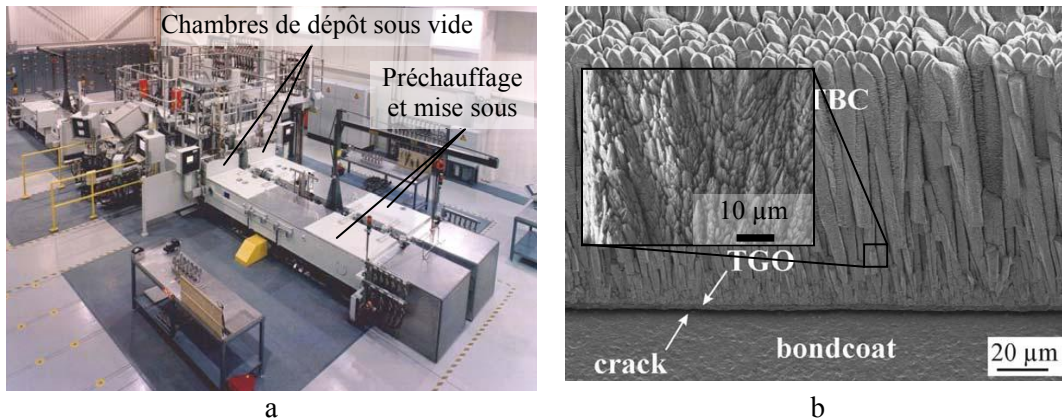


Figure I - 3-4 : a : Équipement industriel de production de dépôts EB-PVD comportant 4 chambres de dépôts ^[20]. b : Microstructure colonnaire d'une barrière thermique obtenue par EB-PVD ^[20, 94]

Les pièces subissent une préparation de surface (généralement un sablage) et sont nettoyées avant dépôt. Elles sont mises sous vide et préchauffées aux alentours de 1000°C avant d'entrer dans la chambre de dépôt (Figure I - 3-4, a). Les cibles de zircone yttrée sont alors évaporées à l'aide de canons à électrons, et le faisceau de vapeur est dirigé vers les pièces alors mises en rotation. En fin de dépôt les pièces sont refroidies et subissent un traitement thermique de vieillissement. Les barrières thermiques EB-PVD possèdent une microstructure colonnaire. La porosité qui en résulte est orientée perpendiculairement à la surface du substrat. Les colonnes possèdent également une porosité intrinsèque de taille nanoscopique ^[143]. La microstructure de ces barrières thermiques leur permet d'accommoder la différence de coefficient de dilatation avec le substrat, cependant leur conductivité thermique est plus élevée que les barrières déposées par pulvérisation plasma.

I - 3.2.3. Autres procédés

De nombreux autres procédés ont été développés afin d'améliorer les performances et la durée de vie des systèmes barrière thermique existants. Le coût est également un paramètre motivant les motoristes pour le développement de nouveaux procédés plus efficaces. A titre d'exemple, le rendement matière du procédé EB-PVD utilisé dans l'industrie est de l'ordre de 7%.

Actuellement un nombre important de procédés est en cours d'étude, afin d'améliorer les performances des barrières thermiques existantes. La majorité de ces nouveaux procédés est basée sur des procédés existants :

- Le procédé PE-CVD ^[144] (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*) permet d'obtenir à l'aide d'un plasma micro-ondes et de précurseurs gazeux, des dépôts de zircone monophasés t' à structure colonnaire.

- Le procédé MO-CVD (*Metal-Organic Chemical Vapor Deposition*) est un procédé de type CVD mettant en jeu des précurseurs organométalliques, qui, en se décomposant rapidement forment des dépôts de microstructure colonnaire. Leur structure cristallographique dépend de la température du substrat ^[145].

- Le procédé FAVD (*Flame Assisted Vapor Deposition*) s'inspire, quant à lui, de la CCVD (*Combustion Chemical Vapor Deposition*) ^[146]. Une solution de nitrates d'yttrium et de zirconium est atomisée, et le brouillard formé est calciné sur le substrat avec une torche à méthane. Les revêtements déposés sont amorphes avec une microstructure semblable à celle des dépôts par projection plasma. Un traitement thermique permet de cristalliser le dépôt, mais seules les phases stables du diagramme d'équilibre ZrO_2 - Y_2O_3 peuvent être obtenues (c, t et m).

- Le procédé EB-DVD (*Electron Beam Directed Vapor Deposition*) est une variante de l'EB-PVD permettant d'obtenir des dépôts à microstructure colonnaire. La vapeur de zircone yttrée générée à la surface de sa phase liquide grâce au faisceau d'électrons, est conduite vers le substrat à revêtir avec un jet supersonique d'hélium ou d'argon ^[146]. Les vitesses de dépôt sont très importantes de l'ordre de $3000 \mu m.h^{-1}$. Ce procédé, encore plus directionnel que l'EB-PVD, ne garantit pas la nature cristallographique du dépôt réalisé (c ou t).

- La microstructure des dépôts céramiques obtenus par la technique ESAVD (*Electrostatic Spray Assisted Vapor Deposition*) est également colonnaire et ils sont parcourus par des microfissures dont les longueurs sont comprises entre 2 et $10 \mu m$ ^[147]. Les précurseurs de la céramique sont acheminés vers le substrat à revêtir (préalablement chauffé) grâce à un champ électrique, dans lequel ils se décomposent et participent à des réactions chimiques ^[147]. Après élaboration, les dépôts de zircone yttrée sont composés d'un mélange des structures cubique et quadratique. De plus, après un chauffage à $1000^\circ C$ sous air pendant 2h, l'apparition d'une structure monoclinique est constatée.

- Enfin, le procédé SPPS (*Solution Precursor Plasma Sprayed*) ^[148-150] permet d'obtenir des dépôts céramiques avec une morphologie semblable aux dépôts plasma. Ils présentent une microstructure plus fine de par l'utilisation d'une solution de nitrates de zirconium et d'yttrium comme précurseur et ont un réseau de microfissures verticales ^[151]. Ces fissures sont formées lorsque les contraintes des gouttelettes déposées se relaxent. L'utilisation d'une solution de nitrates comme précurseur est également possible en adaptant la technique du LPPS (*Low Pressure Plasma Spraying*) ^[152].

Le procédé dit de « *detonation gun* » a été utilisé par Kim *et al.* ^[131] pour la fabrication de barrières thermiques à gradients de composition. Movchan *et al.* ^[132] utilisent le procédé EB-PVD avec des cibles modifiées pour obtenir des gradients de composition.

Deux procédés nouveaux ont été développés au CIRIMAT pour l'élaboration de barrières thermiques et/ou de systèmes complets. La voie sol-gel, initiée au début des années 2000 ^[153], a fait l'objet de développements importants au CIRIMAT depuis 2004. La composition et microstructure des matériaux de départ ^[154] et des barrières thermiques ^[92] a été optimisée, et l'étude de leur durée de vie et modes de dégradations étudiés ^[155]. Les propriétés thermomécaniques et le comportement en oxydation des barrières thermiques sol-gel sont encore en deçà des barrières thermiques conventionnelles, cependant la technique est prometteuse car elle offre de nombreuses possibilités de composition de barrières thermiques avec un coût modéré ^[154].

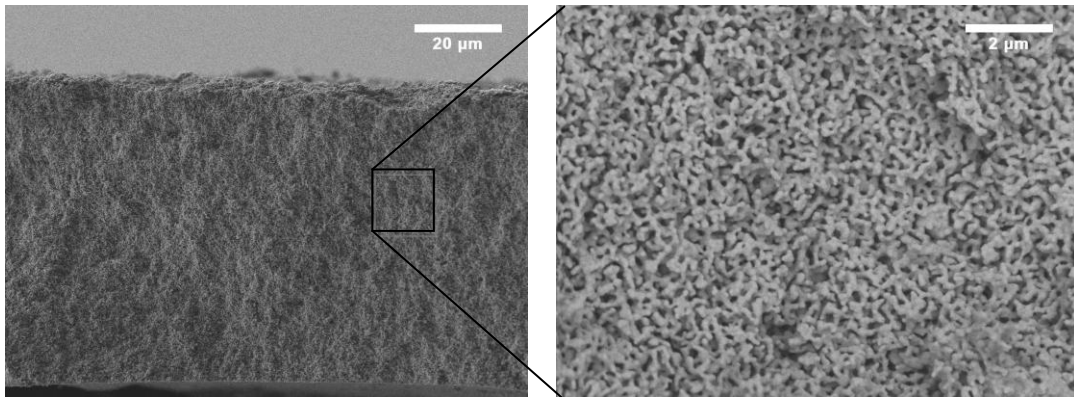


Figure I - 3-5 : Microstructure d'une barrière thermique déposée par la voie sol-gel ^[156].

Enfin, le *Spark Plasma Sintering*, objet de la présente étude a été développé depuis 2005 au CIRIMAT pour la fabrication de sous-couches d'accroche et de systèmes barrière thermique complets en une seule étape de fabrication (éventuellement suivies d'un traitement thermique) ^[1, 157, 158] (Figure I - 3-6).

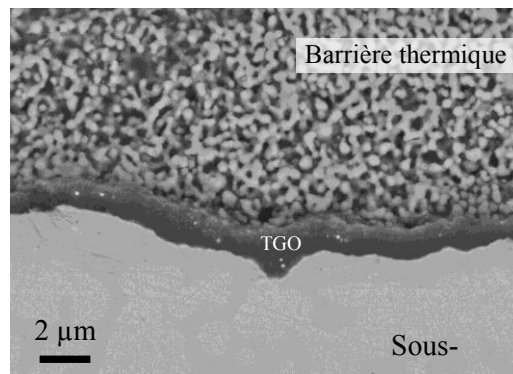


Figure I - 3-6 : Microstructure caractéristique d'une barrière thermiques fabriquée par SPS après 300 cycles thermiques d'1h (1h à 1100°C, 15 min à T_{ambiante}).

I - 3.3 Endommagement des systèmes barrière thermique

Le comportement en oxydation cyclique des sous-couches d'accroche joue un rôle majeur dans la durée de vie des systèmes barrière thermique. Les changements de phase dans les sous-couches, les instabilités mécaniques de type *rumpling*, et la cinétique d'oxydation peuvent être responsables de la fin de vie prématurée de ces systèmes. D'autres phénomènes comme l'érosion, la corrosion de type I ou II, la corrosion par les CMAS et le frittage (Figure I - 3-7) de la barrière thermique, sont des phénomènes pouvant également endommager sérieusement les barrières thermiques ^[143, 159].

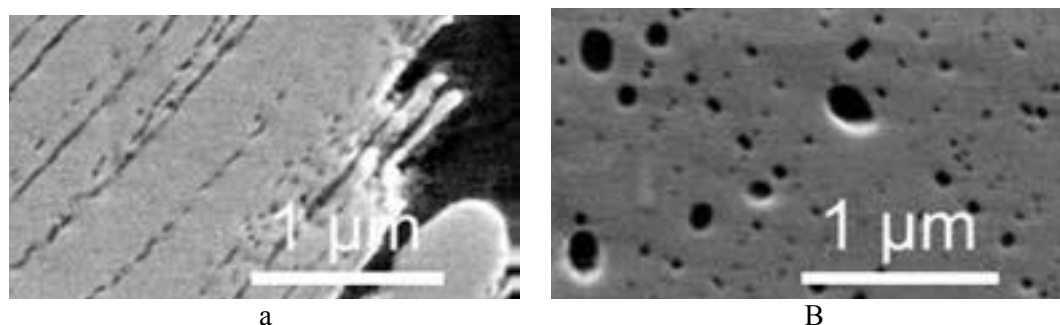


Figure I - 3-7 : Changement de la morphologie poreuse de la zircone EB-PVD en cours de cyclage thermique. a : après déposition de la barrière thermique, b : après 200h à 1100°C ^[143].

I - 3.3.1. Oxydation et dommages thermomécaniques associés

Au cours du service, les sous-couches d'accroche s'oxydent et le TGO croît. Celui-ci est le siège de contraintes importantes qui ont pour origine :

- le changement de volume induit par la transformation des alumines de transition en alumine α . Des contraintes de tension ^[160, 161] pouvant conduire à sa fissuration ^[162] sont alors générées dans le TGO ;
- la différence de volume entre l'oxyde formé et le métal consommé par l'oxydation (contrainte de croissance). Le rapport de Pilling et Bedworth (PBR) quantifie cette différence de volume. Il permet de prédire le signe des contraintes de croissance des oxydes, mais reste approximatif car il ne prend pas en compte leur anisotropie de croissance.

$$PBR = \frac{V_{Oxyde}}{V_{Métal}}$$

- la différence de coefficients de dilatation entre la sous-couche et le substrat. Clarke *et al.* ^[163], Christensen *et al.* ^[164] et Reddy *et al.* ^[161] ont mesuré des contraintes de compression jusqu'à 3 à 5 GPa dans le TGO liées à cette différence après refroidissement depuis $T > 1000^\circ\text{C}$.

La fin de vie d'un système barrière thermique est le moment où celle-ci n'est plus adhérente sur une fraction importante de la surface qu'elle couvre. Plusieurs mécanismes peuvent être responsables de la perte d'adhérence d'une des couches constitutives du système. Lorsque les systèmes barrière thermique sont soumis à des chargements thermiques longs, avec peu de cyclage (typiques de ceux des systèmes de production d'énergie), les modes de rupture sont gouvernés par la combinaison entre les contraintes de croissance du TGO et la différence de coefficient de dilatation des

différentes couches. Lors des chargements thermiques de type aéronautique (cycles thermiques courts et répétés), les modes de dégradation sont plus souvent liés à la combinaison des contraintes d'origine thermique avec le mouvement du TGO comme le « *rumpling* »^[57, 165-171] et le « *ratcheting* »^[172] liés à l'amplification des imperfections de surface de la sous-couche^[15, 173-176]. L'ensemble des contraintes s'appliquant sur le TGO citées précédemment, combinées à la résistance mécanique des interfaces, conduit à la définition d'une épaisseur critique de TGO en fin de vie **pour un système barrière thermique particulier**. Cette épaisseur varie entre 6-8 μm ^[177] pour les systèmes aéronautiques et 5 à 15 μm pour les systèmes de production d'énergie^[178]. Les contraintes dans le TGO^[179] et dans la barrière thermique^[180] peuvent être mesurées et cartographiées par PLPS (*Photo-Luminescence Piezo Spectroscopy*).

L'adhérence du TGO est donc un élément capital pour l'amélioration de la durée de vie du système. Certains éléments comme le soufre ségrégent à l'interface sous-couche/TGO et conduisent à l'écaillage prématuré du TGO^[11, 181]. De nombreux travaux sur le rôle du soufre dans l'écaillage des barrières thermiques ont montré que ce n'est pas la concentration mais plutôt la quantité globale de soufre qui régit la durée de vie du système^[10, 13, 182]. En effet, le soufre diffuse rapidement dans les sous-couches^[183], et dès la formation d'une monocouche atomique de soufre à l'interface sous-couche/TGO, ce dernier perd son adhérence^[9, 181].

Afin d'améliorer l'adhérence du TGO, des éléments réactifs sont ajoutés dans les sous-couches. Depuis le brevet de Griffith et Pfeil en 1937^[184], un très grand nombre d'études porte sur l'effet des éléments réactifs (Hf, Y, Si, Ce, Zr, La...) sur l'oxydation des alliages aluminos et chromos-formeurs^[47, 67, 185-189]. Même si les mécanismes ne sont pas tous parfaitement connus, on peut citer ici quelques effets observés de ces éléments^[186, 187] :

- L'addition d'éléments réactifs promeut la formation de l'oxyde stable à croissance lente (alumine ou chromine)^[66, 186] ;
- La présence d'éléments réactifs limite l'apparition des fissures dans l'épaisseur de l'oxyde formé sur un alliage dopé, et améliore également l'adhérence de la couche d'oxyde.
- Les éléments réactifs induisent une modification du mécanisme de croissance des couches d'oxydes (de cationique à anionique), et donc une modification de la cinétique d'oxydation^[67, 72, 187]. Les effets sur la cinétique semblent limités sur les aluminos-formeurs, cependant certaines études récentes montrent des gains d'un ordre de grandeur sur la constante parabolique d'oxydation pour des alliages dopés en éléments réactifs^[48, 72, 75].
- La microstructure des couches d'oxyde formées sur des alliages dopés en éléments réactifs est différente de celle des alliages non dopés. En effet, les modifications des mécanismes de croissance (de cationique à anionique) conduit à des microstructures différentes (Figure I - 3-8)^[190].

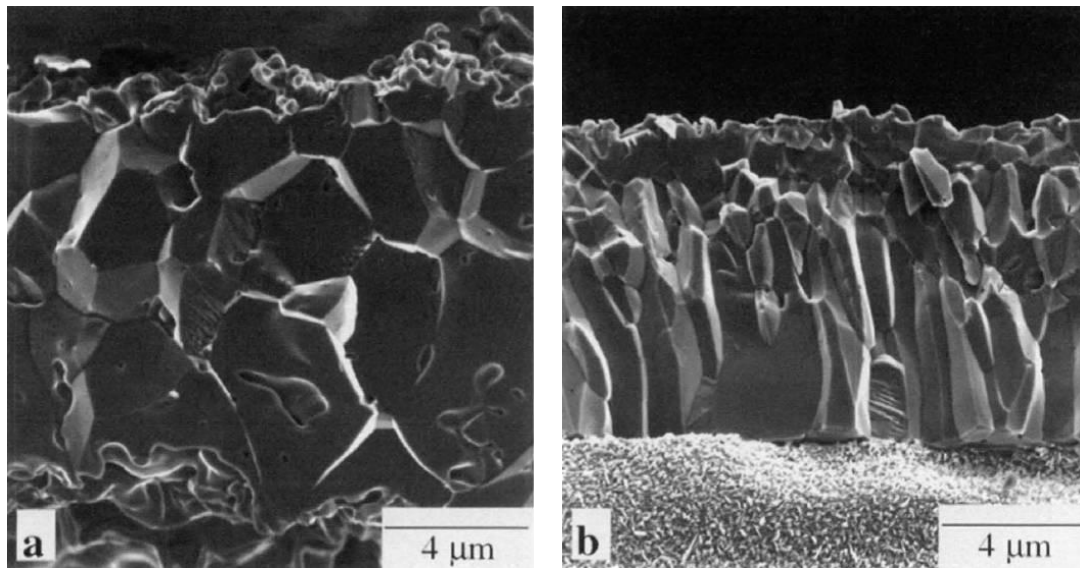


Figure I - 3-8 : Microstructure d'une couche d'alumine formée après 100h à 1300°C sur un alliage FeCrAl dopé avec une dispersion d' Al_2O_3 (a) et Y_2O_3 (b) ^[190]

- La méthode d'introduction et le taux d'éléments réactifs introduits dans un revêtement ou un alliage massif est capitale quant-à l'amélioration des performances. En effet, les éléments réactifs peuvent être introduits sous forme de dispersion d'oxyde ou en tant que revêtement (par implantation ionique ou sous forme de revêtements). Ils peuvent également être ajoutés en solution dans la formulation d'alliages massifs. Plusieurs théories tentent d'expliquer les effets observés de chaque type de dopage. Les premières théories concernant la dispersion d'oxyde considéraient que les oxydes agissaient comme site de germination pour la formation de l'oxyde protecteur ^[191]. Ainsi, des dispersions de n'importe quel oxyde pourraient jouer ce rôle et, plus la dispersion serait fine, plus les grains de l'oxyde protecteur formé seraient petits. Cependant, des études récentes ont montré qu'une dispersion d'alumine dans des alliages alumino-formeurs (FeCrAl, Fe_3Al , NiCrAl, NiAl) ne changeait pas la taille des grains de l'oxyde protecteur formé ^[190, 192, 193]. De plus une dispersion d'oxydes d'éléments réactifs pourraient stabiliser une microstructure fine et une densité de dislocation élevée dans le substrat et ainsi promouvoir une microstructure d'oxyde fine ^[194]. Des courts circuits de diffusion seraient alors formés, et la diffusivité de l'aluminium et du chrome augmentée. L'oxydation sélective de ces espèces serait alors favorisée ^[195]. Cependant, cet effet pourrait être obtenu en ajustant simplement la taille de grains du revêtement ou de l'alliage, sans obligatoirement ajouter d'éléments réactifs. Les éléments réactifs ont une grande affinité pour l'oxygène. Leur ajout à l'état non-oxydé conduirait à la diminution de l'activité de l'oxygène et favoriserait la diffusion vers la surface des espèces pouvant former les oxydes protecteurs les plus stables ^[196]. Une dispersion d'oxyde a également pour effet de durcir le revêtement ou l'alliage, conduisant à un oxyde moins rugueux, mais une génération de contraintes d'origine thermique plus importante (moins de relaxation par fluage) conduisant à un écaillage de la couche d'oxyde ^[192]. Lorsqu'ils sont introduits par implantation ionique ou sous forme de revêtement, les éléments réactifs ont montré un effet plus prononcé sur les alliages chrominoformeurs que sur les alumino-formeurs ^[197]. Leurs effets sont cependant limités dans le temps, comparé aux alliages comprenant des éléments réactifs dans leur formulation, ces derniers pouvant les incorporer pendant plus longtemps dans l'oxyde formé.

- Les éléments réactifs sont connus pour jouer le rôle de pièges pour le soufre (l'yttrium en particulier) et le carbone (le hafnium) ^[198, 199]. De plus les effets combinés du hafnium et de l'yttrium permettent de diminuer le *rumpling* ^[170].

I - 3.3.2. Dommages mécaniques dus à l'érosion

Par le passé, l'érosion a souvent été considérée comme un mécanisme de dégradation secondaire des systèmes barrière thermique. C'est pourquoi nous trouvons aujourd'hui beaucoup plus de travaux sur l'oxydation de ces systèmes, notamment en conditions de cyclage thermique ^[200-204], que sur leur érosion. Cependant, l'étude de l'érosion des ces systèmes connaît aujourd'hui un regain d'intérêt. Les premiers travaux se sont focalisés sur l'étude de la vitesse, l'angle d'impact et les propriétés érosives des particules ^[205-208]. Les travaux plus récents traitent des mécanismes d'érosion ^[209-211], des effets du vieillissement et des ajouts de dopants ^[212].

I - 3.3.2.1. Description des différents modes d'érosion des systèmes barrière thermique

Nous indiquerons ici les modes de dégradation subits par les barrières thermiques à microstructure colonnaire fabriquées par EB-PVD. À titre de comparaison, nous présenterons des résultats comparatifs de comportement en érosion de barrières thermiques EB-PVD par rapport aux barrières thermiques déposées par projection plasma.

Mode I ou érosion ^[213]: Ce mode d'endommagement des barrières thermiques est causé par de petites particules (environ 100µm de diamètre) projetées à grande vitesse sur le substrat (>140m/s). Les impacts de ces particules produisent à la fois des zones de déformation plastique et élastique au sein d'une même colonne (première phase d'impact). Durant la deuxième phase d'impact, la relaxation de l'énergie élastique provoque une fissuration de la colonne dans la zone de déformation plastique. Cette fissuration se produit perpendiculairement à la direction de croissance des colonnes et ne se propage pas sur les colonnes adjacentes. Les dendrites situées sur les contours des colonnes individuelles pourraient être les lieux de départ des fissures observées. Celles-ci se produisent dans la zone d'interface entre les zones de déformation plastique et élastique des colonnes. Les fractures se produisent majoritairement dans les 30µm situés sous la surface de la barrière thermique (Figure I - 3-9, a). Wellman *et al.* ^[209] ont montré que la perte de matière s'effectue lorsqu'un nombre suffisant de colonnes adjacentes est fracturé.

Les vitesses d'érosion des revêtements sont dépendantes d'un grand nombre de propriétés du revêtement et des particules utilisées pour les tests parmi lesquelles : le module d'Young, la dureté et la ténacité. Tous ces paramètres sont affectés par la température. Cependant, Wellman *et al.* ^[213] n'a pas observé de différence entre des échantillons érodés à température ambiante et à 800°C.

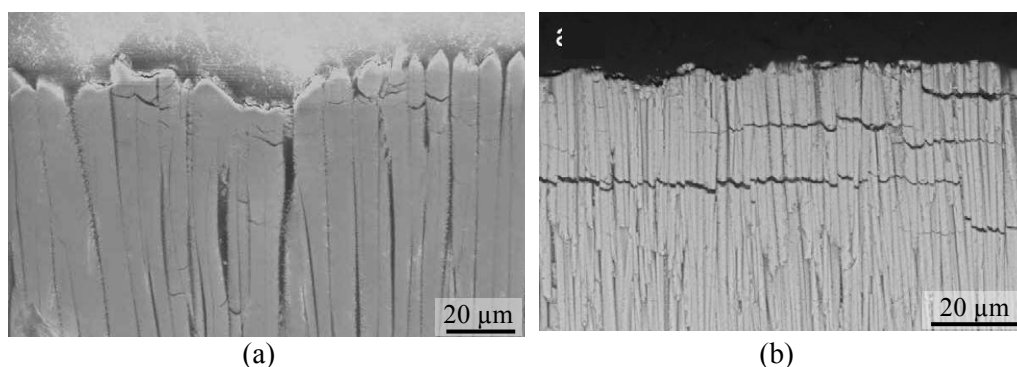


Figure I - 3-9: (a) érosion à 800°C d'une barrière thermique EB-PVD ^[209]. (b) modification du mode d'érosion par dopage avec Gd_2O_3 . Les fissures se propagent à travers plusieurs colonnes adjacentes ^[214].

Mode II ou dommage par compaction ^[213]: Ce mode d'endommagement a lieu pour des énergies d'impact supérieures aux énergies impliquées dans le mode I (avec une vitesse inférieure et taille plus grosse des particules). Les diamètres d'impact affectent plusieurs colonnes voisines dans ce cas. L'impact provoque une déformation plastique de plusieurs colonnes voisines. Cette déformation est visible (Figure I - 3-10) dans une zone proche de la surface sous forme de densification des colonnes (d'où le nom de dommage par compaction) qui contiennent environ 15% de nano-porosité et également une porosité inter-colonnaire.

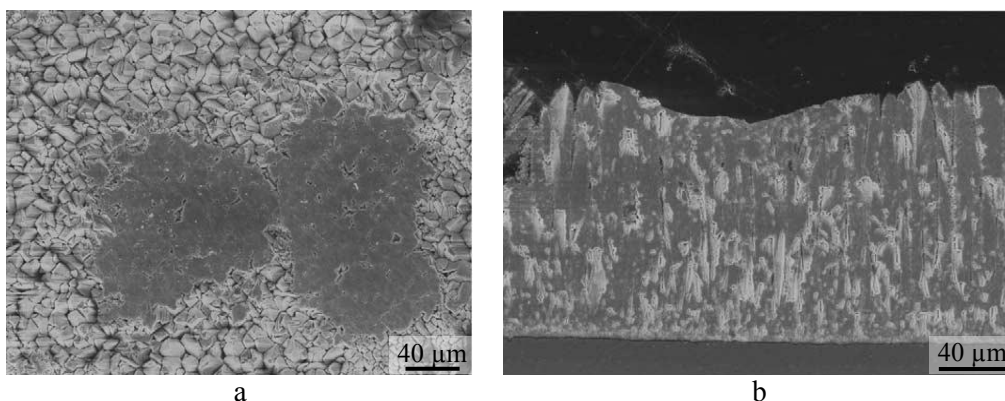


Figure I - 3-10 : Micrographies d'un endommagement par compaction. On remarque l'absence de fissuration. (a) vue de surface, (b) vue en coupe ^[211].

Mode III : FOD (Foreign Object Damage) ^[213]: Le mode III ou FOD apparaît pour des objets plus gros, projetés à plus faible vitesse que pour les modes I et II. Ce mode est caractérisé par la présence de cratère en surface de la barrière thermique. Il existe deux types de FOD : type 1 : pas de déformation plastique, de la densification et des fissures (Figure I - 3-11, a). Type 2 : Déformation plastique des colonnes en forme de S par absorption de l'énergie (Figure I - 3-11b) ^[159].

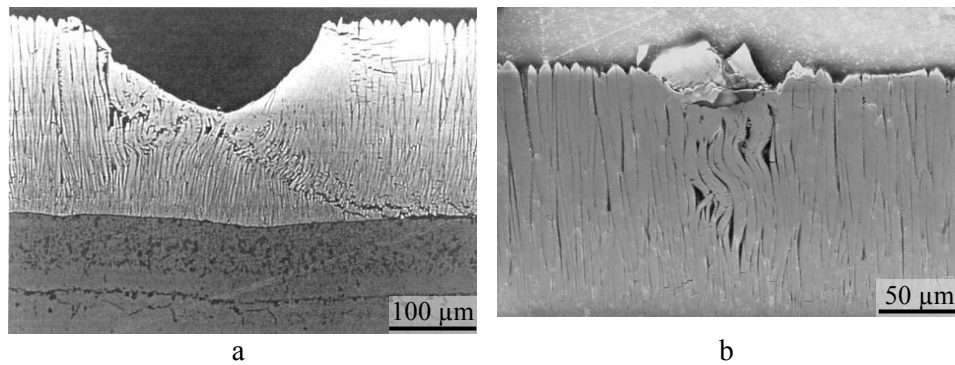


Figure I - 3-11 : Micrographies montrant les dommages subis par FOD d'une barrière thermique EB-PVD. (a) FOD de type 1 : 900°C, particules d'alumine sphériques d'environ 1mm à 100 m/s ^[215]. (b) FOD de type 2 à 800°C ^[211].

Nicholls *et al.* ^[216] ont comparé les résultats de la littérature sur l'érosion des barrières thermiques déposées par projection plasma et par EB-PVD sous différentes conditions. Il apparaît que les barrières thermiques EB-PVD présentent des vitesses d'érosion 7 à 10 fois moins importantes que leur homologues APS selon les conditions de tests (température, nature, vitesse et angles des particules érodentes). Ceci est dû en partie, à la différence des modes de perte de matière. Les barrières thermiques déposées par projection plasma perdent de la matière par décrochements successifs des grains (délamination intergranulaire), tandis que les barrières thermiques EB-PVD ne perdent de la matière que lorsqu'un nombre suffisant de colonnes adjacentes est fracturé. Le lecteur pourra consulter les études suivantes pour plus d'informations sur les mécanismes d'érosion des barrières thermiques déposées par projection plasma ^[206, 215].

I - 3.3.2.2. Prévention contre l'érosion

Certains travaux ont montré que la vitesse d'érosion des barrières thermiques peut être diminuée :

- les travaux de Chen *et al.* ^[217] ont montré que la diminution de la dureté et l'augmentation de la ténacité à haute température des matériaux constituant la barrière thermique, diminuaient la vitesse d'érosion ;
- la réduction du diamètre des colonnes des barrières thermiques EB-PVB permet de diminuer leur vitesse d'érosion (influence importante du rapport des diamètres entre la particule érodente et le diamètre des colonnes) ^[211, 212, 214] ;
- plus les colonnes sont inclinées par rapport à la trajectoire des particules, plus la vitesse d'érosion est faible ^[211] ;

l'ajout d'autres oxydes à la zircone partiellement stabilisée à l'oxyde d'yttrium (exemple Gd_2O_3) permet de changer la taille des colonnes et de modifier le comportement vis-à-vis de l'érosion des barrières thermiques ^[214].

I - 3.4 Corrosion par les CMAS

Afin d'augmenter le rendement des turbomachines, les constructeurs cherchent à augmenter les températures de service des moteurs. Les barrières thermiques ont été introduites lorsque les capacités des superalliages ont été dépassées. Aujourd'hui les constructeurs sont face à de nouveaux défis technologiques. En effet, les poussières en suspension, cendres volcaniques et les sables présents dans l'atmosphère s'infiltrant dans les moteurs, sont désormais soumis à des températures supérieures à leurs températures de fusion. Lorsqu'ils fondent, ces mélanges, rassemblés sous le nom générique de CMAS (Calcium-Magnésium-Alumino-Silicates), mouillent parfaitement les barrières thermiques et s'y s'infiltreront profondément, créant d'important dommages ^[218-220]. Les mécanismes d'endommagements liés à l'infiltration des CMAS sont détaillés ci-dessous et les solutions technologiques existantes sont présentées.

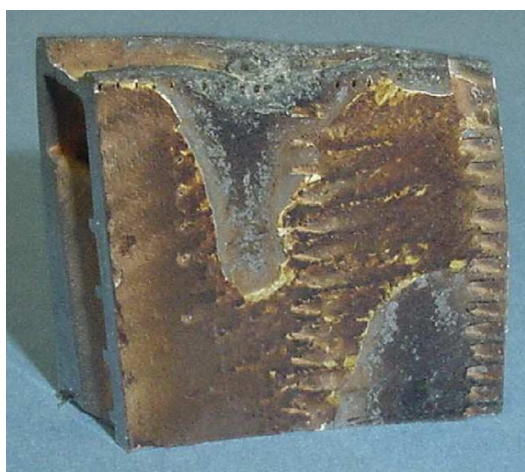


Figure I - 3-12 : Barrière thermique infiltrée et délaminée après attaque par des CMAS fondus ^[221].

I - 3.4.1. Mécanismes d'endommagement thermomécaniques

Les dépôts de CMAS, lorsqu'ils sont ingérés dans les turbines et fondus en surface des barrières thermiques, pénètrent dans toutes les porosités ouvertes. En fonctionnement, la profondeur de pénétration du mélange fondu est régie par l'interaction chimique avec la barrière thermique, la viscosité du mélange à une température donnée (souvent un gradient) et les forces de capillarité liées à la microstructure de la barrière thermique ^[222]. Le CMAS se solidifie en fonctionnement, lorsque le front de pénétration approche de sa limite de solidification, ou lors du refroidissement du moteur. Lorsque le CMAS se solidifie, les colonnes des barrières thermiques EB-PVD perdent leur tolérance à la déformation ^[223]. Les barrières infiltrées sont soumises à des délaminations importantes liées à la différence de coefficients de dilatation entre le CMAS et la barrière thermique ^[224, 225], qui peuvent aller jusqu'au TGO ^[222]. Les zones délaminées sont toujours initiées aux endroits où la porosité est connectée au milieu extérieur ^[221, 226, 227].

I - 3.4.2. Interactions chimiques avec les barrières thermiques

En pénétrant dans les barrières thermiques, les CMAS dissolvent l'yttrine de la zircone aux joints de grains ou dans les espaces inter-colonnaires. Ce faisant, la structure quadratique métastable se transforme en structure monoclinique^[220] ou cubique^[228], moins riche en yttrium, et le changement de volume résultant provoque l'apparition de contraintes internes^[221, 223, 229]. Kramer *et al.*^[222] ont montré qu'un CMAS pouvait s'infiltrer entre les colonnes de la barrière thermique dès sa température de fusion atteinte (1240°C pour la composition testée, Figure I - 3-13). Après seulement 4h, le front de pénétration atteint le TGO et le dissout, désolidarisant dans un même temps la barrière thermique du substrat. De plus, Mohan *et al.*^[228] ont montré que la sévérité de l'attaque ne dépend pas de la température, tant que celle-ci est au-dessus de la température de fusion du mélange. Les CMAS fondus sont également capables d'attaquer certaines barrières environnementales comme les BSAS^[230].

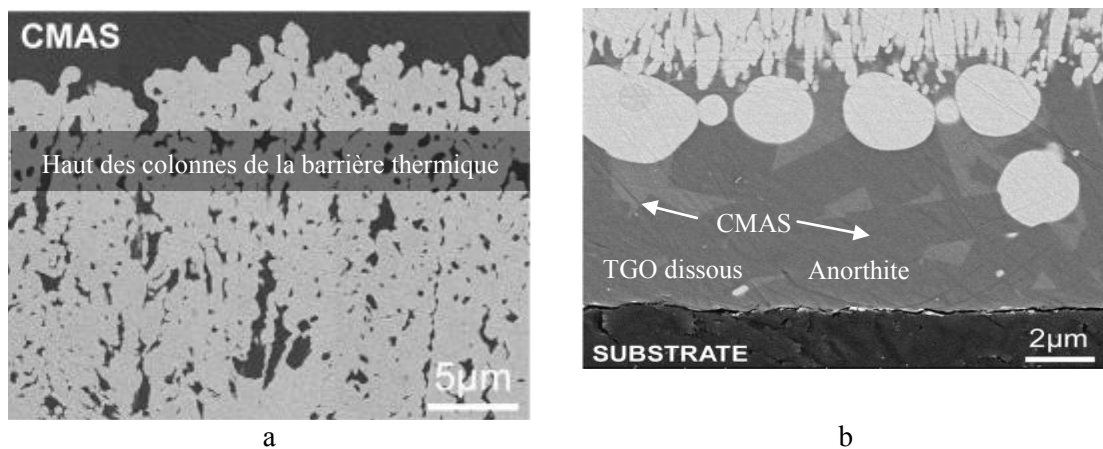


Figure I - 3-13 : Dissolution et perte de microstructure a/ du haut b/ du bas des colonnes d'une barrière thermique EB-PVD après 4h d'exposition à 1300°C à un CMAS modèle^[222].

I - 3.4.3. Solutions de protection

Afin de protéger les barrières thermiques contre la corrosion par les CMAS fondus, plusieurs approches sont envisagées dans la littérature.

La première approche consiste à ajouter une couche sacrificielle en surface de la barrière thermique. Ainsi, Mohan *et al.*^[126] ont proposé de déposer une couche d'alumine par électrophorèse sur des barrières thermiques déposées par projection plasma. Rai *et al.*^[125] proposent également un dépôt d'alumine par EB-PVD ainsi que des dépôts de MgO, SiO₂, MoSi₂ (EB-PVD) et Pd (par pulvérisation cathodique). La couche sacrificielle peut avoir le rôle d'agent non-mouillant, de barrière physique ou de soluté augmentant la température de fusion du CMAS^[231].

La seconde approche consiste à doper la barrière thermique afin de modifier la composition du CMAS la pénétrant. Certains auteurs ont proposé d'introduire de l'alumine sous forme de phase secondaire dispersée dans les barrières thermiques. Le CMAS, en pénétrant la barrière thermique dissoudrait cette alumine. La composition du CMAS passerait alors de la pseudo-wollastonite difficilement cristallisable, à l'anorthite plus facile à cristalliser (Figure I - 3-14)^[232]. Cependant l'introduction d'alumine sous forme de phase dispersée pose les problèmes de la compatibilité des coefficients de dilatation avec la barrière thermique et de l'augmentation de sa conductivité thermique.

C'est pourquoi Aygun *et al.* [233, 234] ont proposé d'utiliser le procédé LPPS pour introduire de l'alumine et de l'oxyde de titane en solution solide dans la barrière thermique. L'alumine jouerait le même rôle que précédemment et le titane le rôle d'agent de germination pour la cristallisation du CMAS. Kramer *et al.* [235] ont montré que l'utilisation de zirconate de gadolinium pouvait ralentir le front de propagation des CMAS par la cristallisation d'apatite $\text{Gd}_8\text{Ca}_2(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ bouchant les espaces intercolonnaires.

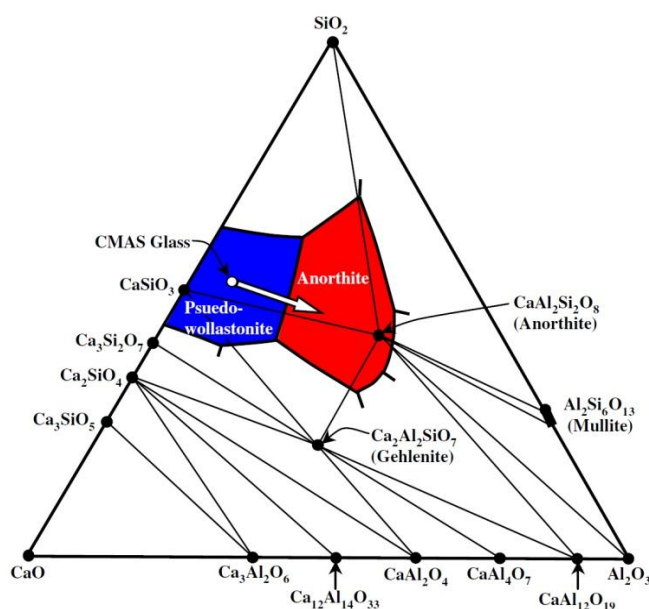


Figure I - 3-14 : Changement de composition du CMAS et passage dans le domaine d'existence de l'anorthite facilement cristallisable par dissolution de l'alumine introduite en solution solide dans la barrière thermique [233, 236].

I - 4. Spark Plasma Sintering (SPS) ou frittage flash.

I - 4.1 Introduction

Les procédés de densification assistée par courants électriques (ECAS) permettent la densification de matériaux (conducteurs et isolants), grâce à l'utilisation d'un courant traversant directement le matériau (ou l'outillage), et à l'application d'une contrainte de compression (Figure I - 4-2, a). Les premières traces de tels procédés dans la littérature remontent à 1906 avec deux brevets de Bloxam [237, 238] rapportant la fabrication de filaments d'ampoule en tungstène par passage direct d'un courant électrique. On trouve également, dans la littérature des années 1920, des inventions similaires de Duval d'Adrian [239] (1922), qui a l'idée de porter un matériau (poudres d'oxydes) en température par effet Joule. En 1927, Hoyt *et al.* [240] proposent d'appliquer une pression uniaxiale au système afin de densifier WC/Co (Figure I - 4-1).

Feb. 2, 1932. S. L. HOYT 1,843,768
HARD METAL COMPOSITION AND METHOD OF MAKING THE SAME
Filed April 6, 1927

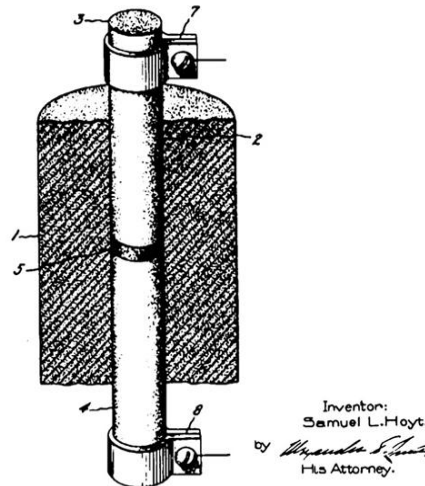


Figure I - 4-1 : Dispositif expérimental de frittage résistif présenté dans le brevet de Hoyt en 1927^[240].

Orru *et al.*^[241] ont dénombré plus de 50 techniques différentes pour cette catégorie de procédé, se divisant en deux grandes classes. Le temps caractéristique de mise en œuvre, 0.1s, est choisi pour séparer les deux grandes classes de procédé ECAS : rapides et ultrarapides^[242]. Le Tableau I - 4-1 montre les différences existantes entre les deux familles de procédé.

	Forme du courant	Fréquence / Énergie pulse	Référence	Matériaux
ECAS rapide $t > 10^{-1}$ s $I < 1 \text{ kA.cm}^{-2}$	 RS (frittage résistif)	Courant DC/ Non applicable	Bloxam ^[237, 238]	Conducteurs et isolants
	 PECS (Frittage par courants pulsés)	$10^2 - 10^8 \text{ Hz/}$ $\approx 10\text{J}$	Inoue ^[243-245]	
ECAS ultrarapide ($< 10^{-1}$ s) $I > 1 \text{ kA.cm}^{-2}$	 Frittage Ultrarapide	1 pulse (1- 100Hz)/ $\approx 10\text{KJ}$	Taylor ^[246-248]	Conducteurs

Tableau I - 4-1 : Caractéristiques des grandes familles de procédés de densification assistée par courant électrique.

L'introduction de courants pulsés par Inoue^[243-245], correspond à l'invention du *Spark Sintering* et du *Spark Plasma Sintering* que nous avons utilisé pendant cette étude. Le chauffage de l'échantillon est assuré par une composante continue de courant et des pulses permettent de lier les particules entre elles grâce au passage du courant dans des zones réduites (contact entre particules). On peut alors atteindre des températures de chauffe de l'ordre de 10^6 K.s^{-1} dans ces zones, ce qui constitue une différence majeure

avec les techniques conventionnelles de frittage, comme le *Hot Pressing* ou le *Hot Isostatic pressing*, pendant lesquelles l'échantillon est chauffé par un four. Les temps de mise en forme réduits (de quelques fractions de seconde à quelques minutes), et les phénomènes physiques se produisant lors des procédés *ECAS*, limitent le grossissement des grains pendant l'élaboration ^[249-251]. Les matériaux qui en résultent, présentent des propriétés physiques supérieures aux matériaux élaborés par d'autres techniques de frittage ^[252].

Le courant et la pression sont appliqués par l'intermédiaire de pistons conducteurs (graphite, acier inoxydable...) ^[249]. Un contrôleur permet de piloter le courant, la tension et la pression pour obtenir les programmes désirés (rampes de montée et descente en température et en pression). Un capteur de position permet de suivre le déplacement des pistons et la température est enregistrée lors de l'expérimentation (Figure I - 4-2, b).

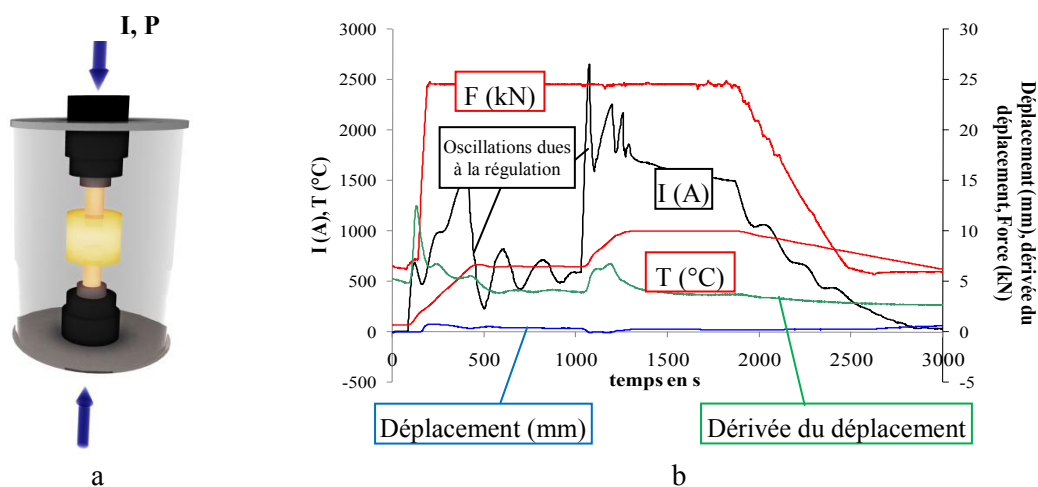


Figure I - 4-2 : Dispositif expérimental utilisé, et enregistrement des paramètres lors de l'expérimentation

Depuis sa mise en service, le SPS a permis de densifier de nombreux matériaux très difficiles, voire impossibles à densifier par des méthodes classiques (frittage naturel, HP ou HIP) en des temps très brefs. Plusieurs exemples d'effets observés sur différents matériaux densifiés par SPS sont donnés dans le Tableau I - 4-2 :

Effet	Système	Référence
Densification plus rapide	Si_3N_4	^[253]
	$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ composites	^[254]
	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	^[255]
	$\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}_3\text{--CaO--Al}_2\text{O}_3$	^[256]
	$\text{ZrB}_2\text{--ZrC--SiC}$	^[257]
	$\text{Y}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--ZrB}_2$	^[258]
Microstructure plus fine	Si_3N_4	^[253]
	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	^[255]
	WC--6.29Co	^[259]
	$\text{ZrB}_2\text{--SiC--ZrC}$	^[251]
Densité accrue	Ti_5Si_3	^[260]
Taux de densification plus élevé	$\text{HfB}_2\text{--SiC}$	^[257]

Tableau I - 4-2 : Améliorations apportées par le SPS pour l'élaboration de différents matériaux ^[241].

De plus, le SPS permet de réaliser des assemblages céramiques multicouches en assurant une bonne liaison et peu de diffusion aux interfaces, même pour des matériaux ayant des températures de densification très différentes ^[261, 262]. Mizuuchi *et al.* ont montré la faisabilité de composites multicouches métalliques Ni-Al ^[263] et Ti-Al ^[264] à différentes températures. Le SPS a également été utilisé par Zuo *et al.* ^[265] afin de densifier des composites lamellaires Al₂O₃/Ni. Des matériaux à gradients de propriétés (FGM pour *Functionally Graded Materials*) ont également été obtenus par SPS ^[266-268].

I - 4.2 Phénoménologie

Parallèlement aux développements technologiques du XX^{ème} siècle, les mécanismes spécifiques aux procédés ECAS ont été étudiés. Taylor ^[246] propose d'appliquer en début de procédé, un pic de courant continu afin de faire passer le courant dans la poudre à consolider, et d'y appliquer ensuite un courant alternatif pour le maintenir à la température désirée. En 1944, Cremer ^[269] propose comme explication à la densification rapide des matériaux, le chauffage très important des points de contacts entre les grains (jusqu'à une température proche de la température de fusion) alors que le reste des grains reste à une température modérée (il annonce même pouvoir tenir à pleine mains un échantillon dès la fin du procédé alors que celui-ci vient d'être densifié). Il a ensuite été avancé par Lenel *et al.* ^[270] que le premier pulse de courant retirait le film passivant des particules du cru à fritter, et que le second pulse permettait le frittage sans que l'ensemble ne chauffe trop. De Groat ^[271, 272] note que le développement du procédé est lié à l'observation que, dans le vide spatial, des particules peuvent se lier entre elles spontanément sans l'apport extérieur de chaleur. Le paramètre critique est la suppression de tout contaminant à la surface des particules à assembler. Lors du frittage conventionnel, le nettoyage est assuré par l'apport de chaleur et de gaz inertes. Pour la soudure à froid, c'est la déformation plastique en surface qui met en contact le cœur des grains à assembler. Pour les techniques de frittages assistées par un courant électrique, ce sont les possibles décharges électriques entre les grains qui apportent l'énergie suffisante pour les nettoyer en surface et créer les cous de frittage.

Malgré toutes les études expérimentales, la présence de plasma ou de décharges électriques est toujours soumise à controverse et largement discutée parmi la communauté scientifique internationale ^[273, 274].

De nombreux travaux de modélisation sont entrepris afin de prévoir le retrait pendant le frittage afin de prédire la géométrie de pièces finies (épaisseur dans les cas du SPS, car le diamètre du moule est imposé) et aussi pour évaluer la température réellement subie par celles-ci. Le SPS est un procédé thermo-électro-mécanique, cependant, de nombreux modèles se limitent au couplage thermo-électrique et ne prennent pas en compte la mécanique du système. C'est pourquoi les résultats de modélisation actuels se contentent souvent de comparer des profils de température à différents endroits dans les systèmes, mais donnent peu de résultats quantitatifs sur la distribution de densité de courant et sur la répartition des potentiels électriques.

Plusieurs modèles, basés sur des approches unidimensionnelles s'attachent à calculer des gradients de température dans la direction radiale des matrices. Les conditions aux limites ne prennent pas en compte la convection avec le milieu extérieur car les matrices sont dans une atmosphère à pression réduite.

Les résultats des différents modèles ne s'accordent pas et Yucheng *et al.* [275] montrent par des mesures expérimentales, que les températures au centre et en périphérie d'un échantillon en cours de procédé ne sont pas à l'équilibre.

Matsugi *et al.* [276] modifient la géométrie de son modèle pour se rapprocher du système réel, mais il est surtout le premier à introduire des pulses de courant. Il est également le premier à introduire la pression et les modifications de propriétés physiques des matériaux frittés en cours de procédé. Les propriétés physiques des matériaux sont extrapolées à partir de lois empiriques. Les champs de température calculés sont comparés avec des données expérimentales (acquises avec 6 thermocouples disposés dans le système matrice/pistons/échantillons). La déviation maximale observée est de l'ordre de 10% pour un échantillon conducteur. De plus, le modèle de Matsugi montre que pour un échantillon isolant (alumine), le chauffage se fait principalement par la conduction entre le moule et l'échantillon.

Zavaliangos *et al.* [277], sont les premiers à introduire des résistances thermiques et électriques aux interfaces entre les composants de l'appareil Sumitomo 1050 qu'ils modélisent. Ces résistances sont dues au fait que l'irrégularité des surfaces induit une discontinuité du potentiel électrique et de la température aux interfaces. Deux approches novatrices sont intégrées dans le modèle qu'ils ont développé. La première est qu'ils différencient les résistances des interfaces horizontales et des interfaces verticales. Ceci s'explique par la directionnalité de la pression appliquée au système. La seconde est le fait que le modèle intègre une régulation de la puissance électrique basée sur la valeur de la température de la surface extérieure du moule comme le ferait le PID de la machine réelle.

Le principal défi pour les modèles futurs sera de relier quantitativement la microstructure, les propriétés et les performances des matériaux aux paramètres géométriques, électriques et physiques des procédés de densification assistés par courant électrique [241].

I - 4.3 Le SPS pour la fabrication de revêtements

Peu de travaux rapportent la fabrication de revêtements par *Spark Plasma Sintering*. On peut cependant noter les travaux de Yu *et al.* [278, 279] et Khor *et al.* [280] montrant l'obtention de surfaces résistantes à l'abrasion par diffusion de bore dans de l'acier, du tungstène ou du molybdène. Des revêtements amorphes de $\text{Fe}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{Y}_2\text{C}_{15}\text{B}_6$ augmentent la dureté et la résistance au frottement d'un substrat d'aluminium [281]. Le SPS a également été utilisé comme post-traitement pour densifier un revêtement de zircone stabilisée à l'oxyde de magnésium sur un substrat d'acier SS400 [282] ainsi que pour densifier et augmenter la conductivité ionique de zircone yttrée déposée par projection plasma [283]. De plus, quatre études récentes montrent la faisabilité de sous-couches et de systèmes barrière thermique par SPS [1, 157, 158, 284].

De nombreux auteurs ont également travaillé à l'obtention de matériaux à gradient de composition par SPS [128, 268, 285]. Ainsi, Tokita *et al.* montrent la faisabilité de pièce à géométrie rectangulaire ou circulaire, et de composition WC/Co/Ni, WC/Co and WC/Ni [286]. Les matériaux présentés sont réalisés avec un procédé industriel entièrement automatisé. La composition des nouveaux revêtements de protection contre l'usure présentés permettent de souder les pièces fabriquées sur des substrats en acier de formes complexes (Figure I - 4-3).



Figure I - 4-3 : Vis sans fin pour extrudeuse en acier recouverte d'un revêtement multicouches soudable fabriqué par SPS ^[286].

I - 4.4 Revêtements de protection contre l'oxydation à haute température élaborés par SPS

En dehors des travaux du CIRIMAT depuis 2005 ^[1, 157, 158, 284], et à la connaissance de l'auteur, seules trois publications font état de revêtements de protection contre l'oxydation à haute température fabriqués par SPS.

- En 2009, Nishimoto *et al.* ^[287] ont fabriqué des revêtements de Fe_3Al à partir de poudres de fer et d'aluminium purs sur un substrat d'acier austénitique inoxydable, améliorant ainsi sa résistance à l'oxydation cyclique à haute température.
- En 2004, Murakami *et al.* ^[288] ont élaboré différentes compositions de revêtements protecteurs sur des substrats à base de niobium ($\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2$ -50 pds% Al_2O_3 , NiAl , bicouche $\text{B}+\text{Mo}_5\text{Si}_3$ -5 pds.% SiO_2 (interne) et MoSi_2 -2 pds.% SiO_2 (externe)).
- La fabrication de systèmes barrière thermique complets en une étape de fabrication a été brevetée par le CIRIMAT ^[289] et publiée en 2009 ^[158] avec des sous-couches de diffusion et par Song *et al.* en 2010 ^[290] avec des sous-couches de type MCrAlY .

La présence d'un oxyde formé durant le procédé SPS (alumine) entre le substrat et le revêtement a été observée dans trois systèmes différents :

- Proto-TGO : Alumine formée entre une sous-couche en aluminure de nickel modifiée platine et une barrière thermique en zircone stabilisée à l'yttrium ^[291].
- In-situ TGO : Alumine formée entre une sous-couche déposée en MCrAlY et une barrière thermique en zircone stabilisée à l'yttrium ^[290].
- Couche intermédiaire d'alumine formée entre un alliage à base de niobium et un revêtement protecteur de $\text{Mo}(\text{Si},\text{Al})_2$ -50 pds% Al_2O_3 ^[288] (grâce à l'insertion d'une couche d'aluminium entre le revêtement et le substrat avant frittage).

L'utilisation des procédés de type *ECAS* pour la fabrication de revêtements de protection contre l'oxydation à haute température est encore très nouvelle. En effet, les revues récentes de Orru *et al.* ^[241] et Omori *et al.* ^[292] ne citent pas ce type d'application. De même, les revues sur les méthodes de fabrication de systèmes barrière thermique ne proposent pas ce type de procédé ^[89].

I - 4.5 Fabrication de pièces de géométrie complexe par SPS

Les procédés de consolidation assistés par courants électriques présentent tous une géométrie à symétrie cylindrique, ce qui constitue une limitation majoritaire à leur emploi pour des pièces industrielles. Pourtant, certains auteurs ont adapté le procédé SPS pour la fabrication de pièces possédant des formes complexes. Kamitsuma *et al.* ^[293] utilisent le SPS pour densifier une poudre de NiAl compactée avec une forme en spirale. Ward ^[294] montre comment réaliser des pièces résistantes à la friction pour freins à disque. Wada *et al.* ^[295] ont montré la possibilité de fabriquer des pièces possédant des parties creuses. Les travaux de Oquab *et al.* ^[1] démontrent la possibilité de remplir des pièces trouées (1mm de diamètre par 2mm de profondeur) sans générer de porosité. Cependant même si des pièces de géométrie complexes sont produites industriellement et mises en service, de nombreux travaux sont encore nécessaires afin de pouvoir quantifier les gradients thermiques et le retrait sur de telles pièces.

Chapitre II Matériaux, matériel et méthodes expérimentales

*« Ce n'est pas assez d'avoir l'esprit
bon, mais le principal est de
l'appliquer bien »
René Descartes*

II - 1. Matières premières et Matériaux

II - 1.1 Substrat

Les revêtements ont été réalisés sur un substrat en superalliage monocristallin à base de nickel (l'AM1 bas soufre Ø24.5mm fourni par SNECMA). Quelques cavités, ainsi que des gros précipités de γ' -Ni₃Al sont constatés dans les substrats en AM1 (Figure II - 1-1). La composition mesurée de l'AM1 fourni est donnée dans le Tableau II - 1-1.

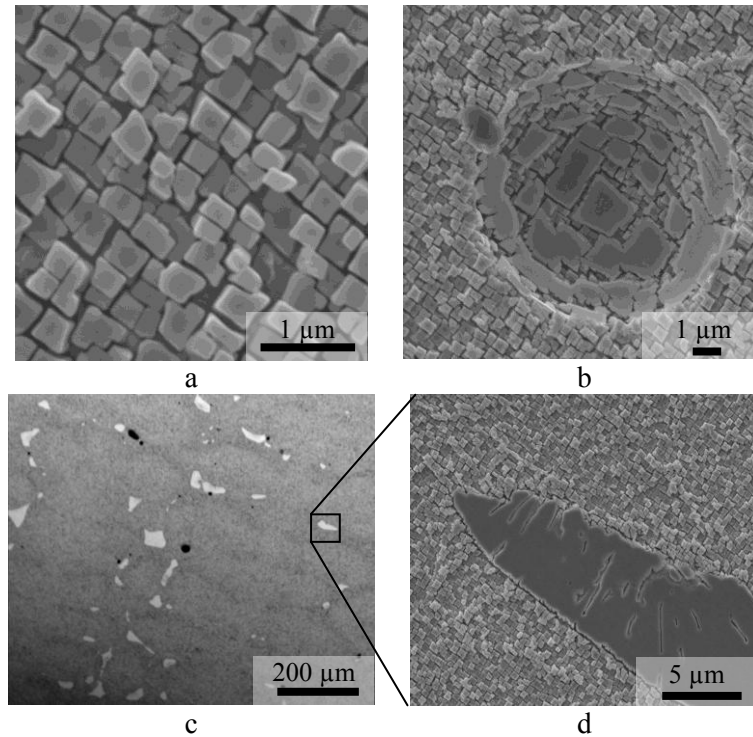


Figure II - 1-1 : (a) Microstructure de l'AM1 reçu. Mise en évidence de défauts : (b) cavité et (c et d) : défauts de précipitation provenant de la solidification.

	Ni	Al	Cr	Co	Ta	Ti	W	Mo
γ	54.0±0.5	3.0±0.2	26.1±0.5	11.1±0.4	0.7±0.1	0.4±0.1	2.3±0.2	2.5±0.2
γ'	72.1±0.5	15.2±0.2	2.1±0.2	2.1±0.2	3.7±0.2	2.1±0.2	2.0±0.2	0.7±0.1
Globale	66.7±1	11.5±0.4	10.0±0.7	4.8±0.6	2.8±0.3	1.59±0.3	2.1±0.4	1.24±0.3

Tableau II - 1-1 : Composition de l'AM1 reçu (at. %) ^[296].

Nous avons utilisé deux coulées d'AM1 au cours de l'étude présentée ici, dont la compositions en éléments minoritaire est indiquée dans le Tableau II - 1-2 ci dessous :

Coulée	V	Mg	Si	Fe	Zr	Pt	Hf	Re	Nb	S
X6868B	9	170	150	310	41	32	83	580	32	<0.1
7330B	<50	<100	100	230	4.3	<50	510	26	/	<0.2

Tableau II - 1-2 : Composition en éléments minoritaires des deux coulées de l'AM1 utilisé (ppmm).

Les taux de soufre correspondent bien à de l'AM1 désulfuré. On remarque une différence importante entre les deux coulées au niveau des taux de hafnium et rhénium.

II - 1.2 Feuilles métalliques (données fournisseur)

Des feuilles d'aluminium et de platine (Goodfellow) ont été utilisées pour la fabrication des sous-couches métalliques des systèmes élaborés. Leur composition est donnée dans les Tableau II - 1-3 et Tableau II - 1-4 :

Al	Ag	Ca	Cr	Cu	Fe	Ga	Mg	Mn	Ni	Pb	Si	Sn	Ti	V	Zn
Bal.	3	20	50	210	4700	500	70	300	300	100	1600	50	700	70	130

Tableau II - 1-3 : Composition (ppmm) des feuilles d'aluminium utilisées (2 ou 10 μm d'épaisseur).

Pt	Al	As	Au	B	Ba	Ca	Cu	Fe	Mn	Pd	Rh	Si	Zr
Bal.	1	3	1	4	1	2	6	8	1	19	10	8	5

Tableau II - 1-4 : Composition (ppmm) des feuilles de platine utilisées (2, 5 ou 10 μm d'épaisseur).

II - 1.3 Cibles métalliques (données fournisseur)

Les éléments réactifs ainsi que le cuivre, l'or et l'argent ont été déposés par pulvérisation cathodique sur les substrats de superalliage (AM1). La pureté des cibles métalliques utilisées est indiquée dans le Tableau II - 1-5. L'or et l'argent ont été déposés à l'aide d'un métalliseur pour MEB (Edwards, SB150), dont la vitesse de dépôt a été mesurée préalablement pour chaque élément, par pesées de lamelles de verre. Les autres éléments ont été déposés par MM. Jean-Pierre Manaud et Lionel Teule-Gay du centre de ressources couches minces de l'ICMCB (Bordeaux) par pulvérisation cathodique radiofréquence (13.56 MHz) sous vide (5.10^{-3} mbar après avoir atteint un vide limite de 2.10^{-7} mbar dans la chambre) avec une machine LEYBOLD-HERAUS L560

Élément	Hf	Y	Si	Cu	Au	Ag
Pureté	99,94%	99,95%	99,999%	99,997%	NC	NC

Tableau II - 1-5 : Pureté des cibles de pulvérisation cathodique utilisées. Fournisseur : Neyco



Le gaz plasmagène utilisé est de l'argon Alphagaz 2 (99,9999%) purifié directement avant introduction sur de la mousse de titane à 800°C pour diminuer le taux résiduel d'oxygène. Le débit d'argon est de 60 cm³/min pour maintenir le plasma. La distance cible-substrat est de 70 mm. L'épaisseur des dépôts est mesurée à l'aide d'un profilomètre à contact Veeco Dektak 6M.

Figure II - 1-2 : Machine de pulvérisation cathodique radiofréquence

II - 1.4 Poudres céramiques

Les barrières thermiques ont été élaborées à partir de poudres commerciales (Tosoh corp ou Marion Technology). Le Tableau II - 1-6 récapitule leurs caractéristiques :

Poudre	8YSZ ^a	2G8YSZ ^b	LZ ^b	LZ7C3 ^b
Granulométrie (μm)*	D ₅₀ ≈ 0.1	D ₁₀ : 0.16 D ₅₀ : 0.44 D ₉₀ : 2.46	D ₁₀ : 0.15 D ₅₀ : 0.25 D ₉₀ : 2.3	D ₁₀ : 0.16 D ₅₀ : 0.46 D ₉₀ : 4.31
Formule	(ZrO ₂) _{0.92} (Y ₂ O ₃) _{0.08}	((ZrO ₂) _{0.92} (Y ₂ O ₃) _{0.08}) _{0.9} 8-(Gd ₂ O ₃) _{0.02}	La ₂ Zr ₂ O ₇	La ₂ (Zr _{0.7} Ce _{0.3}) ₂ O ₇
λ (W/m/K)**	≈ 2 à 800°C [297]	0.88 à 500°C [107]	1.7 à 1200°C [116]	0.87 à 900°C [112]
α (K ⁻¹)	5 · 10 ⁻⁶ [101] à 11 · 10 ⁻⁶ [298]	8.3 · 10 ⁻⁶	7.5 · 10 ⁻⁶	4.2 · 10 ⁻⁶

Tableau II - 1-6 : Paramètres morphologiques et physiques des poudres céramiques utilisées.

* : données fournisseur, ** : pour les matériaux massifs. ^a Tosoh corp. ^b Marion Technology.

Les coefficients de dilatation donnés pour LZ, LZ7C3 et 2G8YSZ, ont été mesurés au CIRIMAT par diffraction des rayons X entre 30°C et 900°C (cf. § II - 4.1) et représentent une moyenne dans cet intervalle de température. Le paramètre de maille est évalué avec la loi de Bragg sur les diffractogrammes à chaque température. Le coefficient de dilatation est déduit de ces mesures. La structure pyrochlore possède un paramètre ajustable et peut être distordue. C'est pourquoi, il est possible que les coefficients de dilatation de LZ et LZ7C3 soient largement sous-évalués (valeurs trouvées dans la littérature : 9.21E⁻⁶ K⁻¹ et 10.7E⁻⁶ K⁻¹ respectivement, mesurées avec un dilatomètre [115]). De plus, pour LZ7C3, la structure pyrochlore est très distordue par l'addition d'oxyde de cérium (par rapport à LZ) ce qui rend difficile la mesure de

coefficient de dilatation à l'aide de diffractogrammes. En effet, l'addition d'oxyde de cérium est censée augmenter le coefficient de dilatation de LZ7C3 par rapport à LZ ^[115].

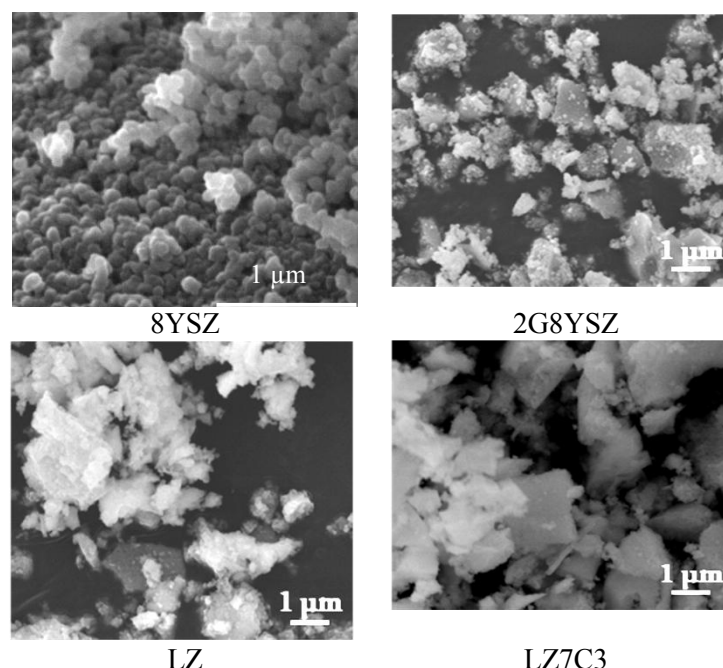


Figure II - 1-3 : Morphologie des poudres utilisées pour la fabrication de barrières thermiques.

Une vérification par DRX a été faite pour connaître les phases des poudres de départ. Les deux zirconates (LZ et LZ7C3) sont bien en phase pyrochlore et les deux zircons sont c, t ou t' (pas de détermination possible avec la résolution des diffractogrammes réalisés), et devraient être c au-delà de 1000°C de par leur composition.

II - 2. Utilisation du SPS pour la fabrication de sous-couches d'accroche et de systèmes barrière thermique

L'appareil utilisé pour cette étude est un Dr Sinter 2080 (Sumitomo Coal Mining Co., Japon) localisé à la Plateforme Nationale de Frittage Flash (PNF2) du CNRS à Toulouse. Les matrices en graphite 2333 utilisées ont un diamètre intérieur de 25 mm (diamètre extérieur 70 mm). Des échantillons cylindriques de superalliage 24.5 mm de diamètre par 2 mm d'épaisseur peuvent y être introduits. Le jeu est compensé par l'utilisation d'une feuille de graphite de 200µm d'épaisseur (papyex), placée sur la paroi interne de la matrice.

Le courant utilisé est un courant continu pulsé avec une séquence de pulses de 12/2 ON/OFF (12 pulses de 3 ms suivis de 2 temps morts de 3 ms). Les valeurs de courant et de tension données dans ce manuscrit correspondent aux grandeurs moyennes délivrées par la machine.

Dans le chapitre IV, nous présenterons plus en détail les assemblages introduits dans le SPS, ainsi que les cycles de température et de pression utilisés. Nous montrerons également les optimisations réalisées au cours de cette étude afin d'obtenir différentes sous-couches d'accroche et systèmes barrière thermique complets.

II - 3. Traitements thermiques

II - 3.1 Traitement thermique de diffusion

Les traitements thermiques réalisés sur les échantillons, ont été réalisés, sauf mention contraire, sous air du laboratoire dans des fours carbolite 1300. Les échantillons sont traités thermiquement après leur élaboration par SPS afin :

- d'éliminer par combustion les résidus de papyex à leur surface ;
- de transformer les alumines de transition éventuelles en alumine α au cours d'un recuit isotherme avant d'effectuer le cyclage thermique ;
- de faire interdiffuser les éléments du revêtement avec ceux du substrat, afin d'obtenir une sous-couche d'épaisseur et de microstructure voulue avant cyclage thermique.

II - 3.2 Cyclage thermique

Les échantillons ont été cyclés thermiquement à 1100°C sous air du laboratoire. Le dispositif expérimental « GBOC » et le cycle thermique utilisé sont présentés sur la Figure I - 3-1 :

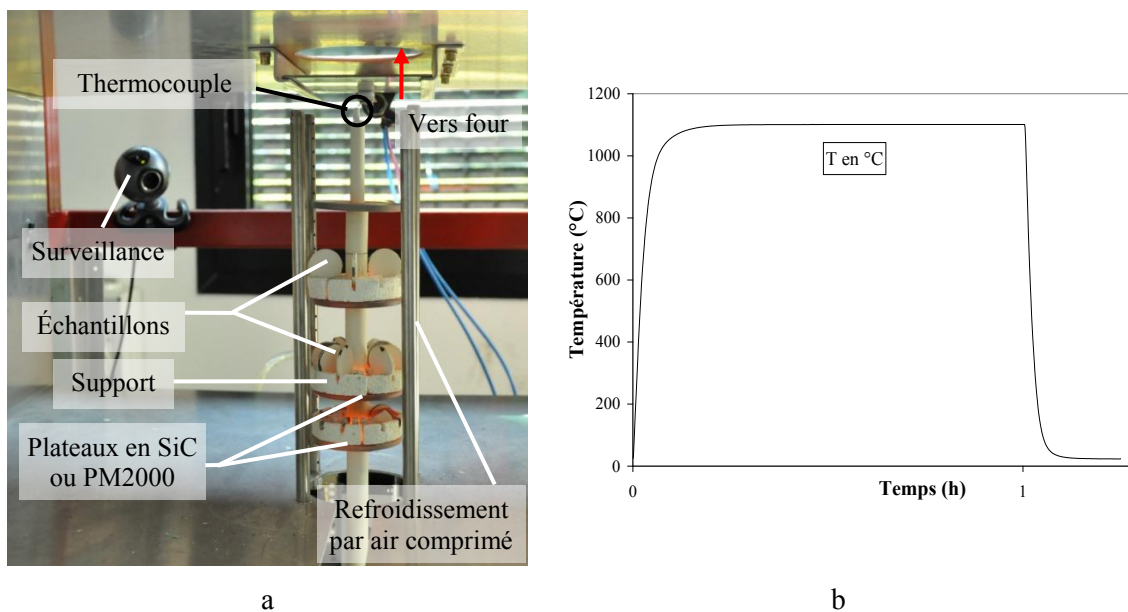


Figure II - 3-1 : Dispositif expérimental « GBOC » de cyclage thermique (a) et cycle thermique subi par les échantillons (b). Le dispositif dans son ensemble a été validé par SNECMA, à l'aide d'échantillons de référence, afin de reproduire les conditions de cyclage proches de celles appliquées en interne.

II - 4. Méthodes

Nous présenterons ici les méthodes de caractérisation utilisées au cours de cette étude, ainsi que le détail de certaines démarches, notamment pour :

- le calcul prévisionnel des compositions de sous-couches ;
- la mesure de la rugosité des revêtements (sur des images prises en coupe) ;
- la mesure des constantes cinétiques d'oxydation (sur des images prises en coupe) ;
- l'observation de l'écaillage des barrières thermiques.

II - 4.1 Méthodes d'analyse (MEB-MET-EDX, DRX)

Les techniques classiques de métallographie ont été employées pour préparer les échantillons avant leur observation au microscope électronique à balayage. En voici les principales étapes :

- imprégnation des systèmes barrière thermique avec une résine (colle bi-composant) ;
- découpe à l'aide d'une microtrancheuse Accoutom 50 (Struers) avec une vitesse d'avance faible (0.015 à 0.030 mm/s) pour éviter d'éventuels écaillages de la barrière thermique lors de la découpe ;
- enrobage dans une résine époxy à chaud en vue du polissage (Epomet F, Buehler) ;
- polissage à l'aide de draps SiC du grade 600 à 2400, puis à la pâte diamantée 3 μm puis 1 μm . Entre chaque étape de polissage, les échantillons sont nettoyés aux ultrasons dans l'éthanol puis séchés. Au cours de l'étude, nous avons constaté que les ultrasons endommageaient les échantillons, notamment par création et propagation de fissures dans les céramiques des barrières thermiques. Cette étape de préparation a donc été retirée du protocole. Par la suite, les échantillons ont été rincés dans l'éthanol sans utiliser les ultrasons ;
- métallisation à l'argent pendant quelques secondes pour rendre la surface conductrice et éviter les phénomènes de charge de surface sous le faisceau d'électrons du microscope.

Les observations microstructurales ont ensuite été réalisées à l'aide d'un microscope LEO 435 VP équipé d'un détecteur EDX PGT. Les observations en coupe ont été réalisées en mode électrons rétrodiffusés. Pour obtenir des profils de composition dans l'épaisseur des revêtements, les analyses ont été réalisées dans des rectangles de 1 μm dans le sens de l'épaisseur par 100 à 200 μm dans le sens de la largeur (Figure I - 4-1). Les valeurs de compositions sont calculées à partir de mesures réalisées sur des témoins réels. Il est important de noter que cette méthode de mesure donne des résultats semi-quantitatifs. En effet la précision du détecteur EDX est de 0.5 at.% pour un système monphasé. Dans notre cas nous l'utilisons pour avoir une mesure de la composition moyenne dans des zones comportant plusieurs phases. La précision des analyses est estimée à 3 à 5 at.% dans les régions biphasées.

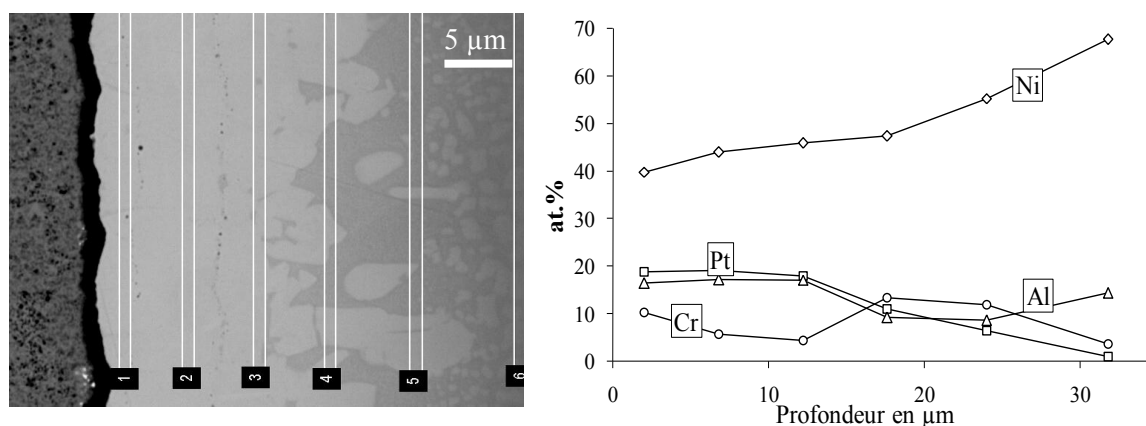


Figure II - 4-1 : Acquisition d'un profil de composition par EDX

Deux diffractomètres ont été utilisés lors de cette étude :

- un Seifert XRD 3000 pour les acquisitions à température ambiante (en mode θ - θ) ;
- un Brucker D8 Advance pour les acquisitions à haute température ayant permis de calculer les coefficients de dilatation (mode θ - θ également).

Les observations au microscope électronique en transmission ont été réalisées avec un Jeol JEM 2010 par M.C. Laffont (CIRIMAT). Les lames MET en section transverse ont été préparées par M.C. Laffont de la manière suivante (Figure II - 4-2) :

- Découpe d'un barreau dans le pion d'AM1 revêtu puis découpe du barreau par la moitié.
- Collage des deux moitiés du barreau par la face revêtue.
- Insertion de l'assemblage dans un cylindre de laiton.
- Découpe de disques d'environ 300μm d'épaisseur dans le cylindre à l'aide d'une scie à fil de précision.
- Amincissement manuel des disques jusqu'à environ 100 μm d'épaisseur.
- Cuvetage de la lame mince pour diminuer l'épaisseur au centre tout en gardant la tenue mécanique de l'ensemble
- Amincissement ionique pour trouer la lame en son centre.

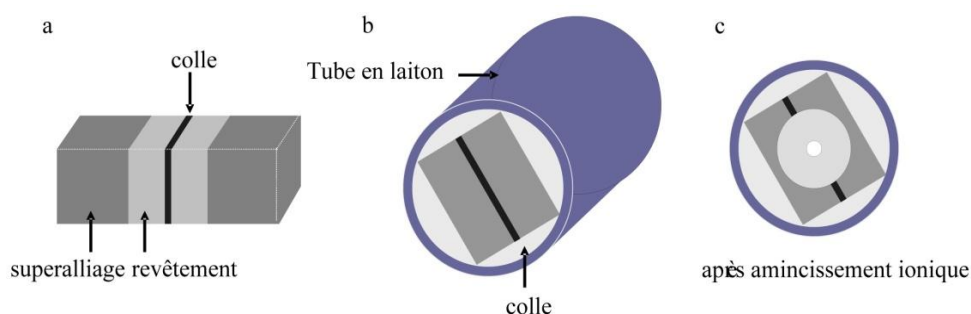


Figure II - 4-2 : Préparation des lames MET pour observation des coupes transverses.

Les essais d'analyse thermique différentielle ont été réalisés avec l'aide de J. Lacaze (CIRIMAT) dans un appareil Setaram Setsys 16/18. Les poudres ont été mélangées manuellement et introduites dans des creusets en platine de 100μL. La poudre utilisée pour la référence est de l'alumine. Nous avons utilisé des rampes de chauffe et de refroidissement à 30°C/min avec un palier de 1s.

II - 4.2 Mesures de rugosité

Des mesures de rugosité ont été réalisées à partir d'images en coupe des revêtements. Nous nous sommes focalisés sur l'interface entre la sous-couche métallique et le TGO. La procédure est détaillée ci-dessous :

Les coordonnées (x, y) du profil de l'interface métal/oxyde de l'échantillon sont tout d'abord extraites d'une photo prise au MEB à l'aide du logiciel imageJ (Wayne Rashband, *National Institute of Health*), (Figure II - 4-3). La ligne passant par le milieu du TGO à chaque extrémité de l'image est considérée comme la ligne horizontale. Nous avons réalisé les mesures sur des images dont la largeur varie de 200 à 500 μm .

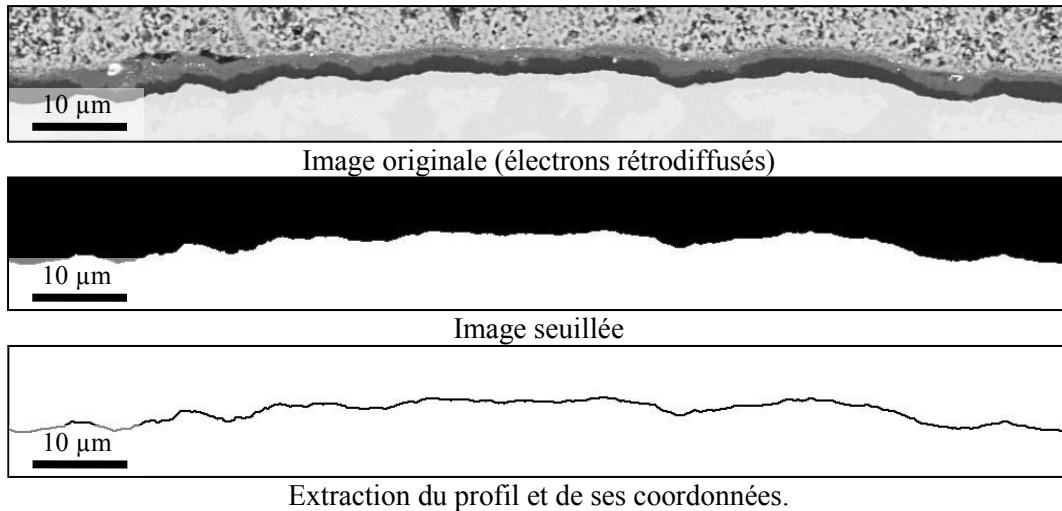


Figure II - 4-3 : Traitement d'une image pour le calcul de la rugosité

Le traitement de ces coordonnées se fait ensuite de la manière suivante

Moyenne discrète des ordonnées du profil :

$$y_m = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N y_i$$

On se place dans le repère ayant pour origine des ordonnées y_m soit $y_i' = y_i - y_m$

On calcule alors le R_a comme suit :

$$R_a = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |y_i'|$$

II - 4.3 Mesures de l'épaisseur des couches d'oxyde

L'évaluation de la cinétique d'oxydation des métaux, est généralement réalisée de manière précise grâce à l'utilisation de thermobalances. Un suivi continu du gain de masse des échantillons est alors obtenu, et la constante cinétique d'oxydation instantanée peut être calculée. Des mesures discontinues, tous les n cycles peuvent également être réalisées. Cependant, dans notre cas, les échantillons ne sont revêtus que sur une de leurs faces. Les cinétiques des oxydes formés sur les différentes faces étant différentes, nous avons utilisé la technique d'analyse d'image présentée ci-dessous pour évaluer la cinétique de croissance des oxydes formés sur nos sous-couches.

L'acquisition d'images en coupe de l'oxyde est réalisée au microscope électronique à balayage. Plusieurs images sont ensuite assemblées pour obtenir un profil de 500 à 1500 μm selon les échantillons avec une résolution de 9 pixels/ μm . Après avoir seuillé l'image, les longueurs des interfaces métal/oxyde et oxyde/barrière thermique sont mesurées et moyennées avec l'outil périmètre de zone (P). L'aire (A) de la zone représentant l'oxyde sur l'image seuillée est également mesurée. L'épaisseur moyenne (e_m) de l'oxyde est obtenue par le rapport $A/((P-2e)/2)$ ou e représente l'épaisseur du TGO mesurée de part et d'autre de l'image.

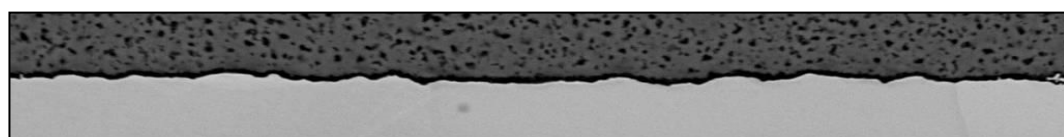


Image originale (électrons rétrodiffusés)

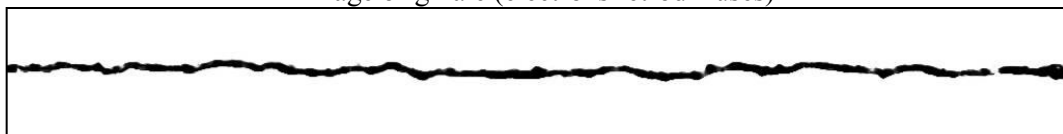
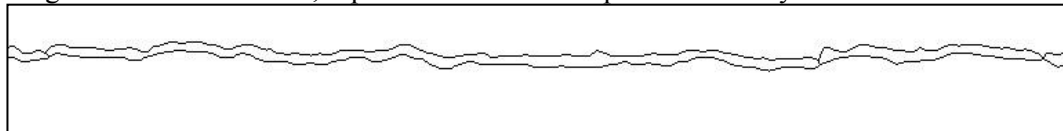


Image seuillée et binarisée, séparation de la zone représentant l'oxyde et mesure de son aire



Mesure de la longueur des deux interfaces

Nous avons estimé la précision de cette méthode à 15% en réalisant plusieurs mesures et en comparant avec des mesures directes d'épaisseur à plusieurs endroits sur les coupes. En effet, lorsque l'image de départ est prise avec un plan très large (plusieurs centaines de microns), la zone observée est représentative. Cependant, une petite variation du seuillage induit une grande erreur sur la mesure du périmètre et de l'aire de l'oxyde. Inversement lorsque l'image est prise en plan rapproché (quelques dizaines, voire 100 μm), la précision sur la mesure de l'épaisseur est meilleure dans la zone considérée, mais celle-ci n'est pas représentative.

II - 4.4 *Calcul prévisionnel des compositions des sous-couches*

Dans cette partie, nous allons voir comment ont été calculées les épaisseurs d'éléments réactifs à déposer sur les substrats avant fabrication des sous-couches, en vue d'obtenir la concentration visée dans le revêtement final. La méthode sera explicitée ici pour les revêtements γ -Ni + γ' -Ni₃Al, mais est facilement adaptable pour les revêtements constitués d'autres phases.

II - 4.4.1. Prévion de l'épaisseur des revêtements

La première étape est de déterminer quelle sera l'épaisseur du revêtement à élaborer. Pour cela nous nous basons sur des revêtements déjà élaborés et cherchons des corrélations entre :

- les épaisseurs des feuilles de platine et d'aluminium,
- la durée de palier à chaud pendant le procédé SPS,
- l'épaisseur finale des revêtements.

L'épaisseur des revêtements élaborés est définie arbitrairement comme étant la zone de surface dans laquelle la concentration en platine est supérieure à 1 at.% (mesurée par EDX en coupe). Les résultats sont donnés au § IV - 2.1.

II - 4.4.2. Calcul des compositions

Pour estimer les quantités d'éléments réactifs à ajouter dans les sous-couches, nous avons utilisé un modèle permettant de prévoir l'épaisseur des sous-couches avant élaboration décrit au § IV - 2.1. Cependant, il a été nécessaire de faire des approximations sur les phases des revêtements : l'objectif de l'étude étant l'obtention de sous-couches γ - γ' , nous avons considéré que les revêtements sont composés à 70% de la phase γ' et à 30% de la phase γ (répartition identique à celle du superalliage). Lorsque les revêtements élaborés ne sont pas γ - γ' après le traitement SPS, un traitement thermique de diffusion est réalisé afin d'atteindre ce domaine de composition. Les quantités d'éléments réactifs ajoutés prennent en compte ce traitement thermique éventuel. Nous choisissons de considérer une maille cristallographique moyenne de paramètre de maille $a_m = 0.7 \times a_{\gamma'} + 0.3 \times a_{\gamma}$ et nous comptons le nombre de ces mailles dans le volume du revêtement en utilisant les épaisseurs estimées par le modèle prédictif. Ceci nous donne une estimation du nombre d'atomes total dans le revêtement. Ainsi, en considérant que les couches d'éléments réactifs déposées sont cristallisées (voir Tableau II - 4-1), nous pouvons estimer l'épaisseur d'élément(s) réactif(s) à déposer en vue d'une composition de revêtement donnée.

Élément	Groupe d'espace	Paramètre de maille (nm)	Nombre d'atomes par maille
Hf	P6 ₃ /mmc	0.32 – 0.50(6)	2
Y	Fm $\bar{3}$ m	0.58	4
Si	Fd $\bar{3}$ m	0.54	8
Au	Fm $\bar{3}$ m	0.40(8)	4
Ag	Fm $\bar{3}$ m	0.40(9)	4
Cu	Fm $\bar{3}$ m	0.36	4

Tableau II - 4-1 : Paramètres cristallographiques des éléments déposés.

II - 4.4.3. Limitations

La méthode de calcul prévisionnel de composition des sous-couches présentée ci-dessus présente de nombreuses approximations : sur la mesure d'épaisseur des sous-couches, sur l'estimation de la maille cristallographique constitutive des sous-couches, et sur la cristallinité des dépôts pulvérisés. De plus, nous n'avons pas, dans cette étude, mis en œuvre de techniques d'analyse suffisamment précises pour vérifier la teneur des sous-couches en éléments réactifs : seul le comportement en oxydation cyclique nous indique l'effet de tel ou tel dopage. Cependant la méthode ayant été rigoureusement la même pour la réalisation de tous les dépôts, une analyse ultérieure de la composition des sous-couches est toujours d'actualité (thèse INPT, S. Selezneff, CIRIMAT, 2011). La teneur en éléments réactifs est supposée proportionnelle à l'épaisseur des couches minces déposées pour une épaisseur de revêtement donnée. C'est pourquoi nous donnerons par la suite l'épaisseur des couches minces plutôt que la composition en éléments réactifs.

Chapitre III Le SPS pour la fabrication de sous-couches d'accroche et systèmes barrière thermique complets.

« La nécessité donne de l'industrie, et souvent les inventions les plus utiles ont été dues aux hommes les plus misérables »

Jacques-Henri Bernardin de Saint-Pierre

III - 1. Introduction

Le SPS est un outil principalement utilisé pour la consolidation/densification de matériaux sous-forme de poudres. Ici, nous avons dû adapter le procédé à la fabrication de sous-couches d'accroche et de systèmes barrière thermique complets à partir de substrats massifs, de feuilles métalliques et de poudres céramiques. Nous développerons le cheminement qui a conduit à l'établissement des cycles SPS (température : T, durée : t, pression : P, nombre de paliers...) pour la fabrication des différents systèmes.

Au cours de cette étude, l'utilisation du SPS a révélée un certains nombre de limitations et de difficultés. Si certains auteurs ^[299, 300] reportent la possibilité d'utilisation d'une poudre vectrice de l'intensité électrique et de la pression pour densifier des échantillons de forme complexes, le procédé SPS impose une symétrie cylindrique et un environnement à basse pO_2 (utilisation de matrices et pistons en graphite). Du fait de l'équilibre de Boudouard ($2CO(g) = CO_2(g) + C(s)$), le carbone possède une activité élevée sous basse pO_2 (qui favorise CO par rapport à CO_2), les risques de formation de carbures dans les matériaux élaborés ont du être pris en compte ainsi que les gradients thermiques dans l'assemblage ^[158].

La nature même des matériaux constituant le système barrière thermique (superalliage à base de nickel, intermétallique, céramique devant rester poreuse) constitue une difficulté supplémentaire. En effet, les températures caractéristiques de mise en œuvre des différents matériaux vont de 660°C (fusion de l'aluminium pur) à des températures supérieures à 1400°C pour le frittage de LZ7C3 ^[114].

Nous détaillerons ainsi la méthodologie et le choix des différents paramètres (machine et assemblage) ayant été optimisés pour réaliser les différents systèmes étudiés (sous-couches d'accrochage, systèmes barrière thermique) puis nous donnerons le processus détaillé de fabrication d'un système barrière thermique complet par SPS.

III - 2. Particularités liées à l'utilisation du SPS

III - 2.1 Directionnalité du procédé

Le SPS met en jeu des courants pulsés intenses allant jusqu'à 8000 A sous une tension de quelques volts pour le modèle utilisé (Sumitomo Dr Sinter 2080). Les courants sont véhiculés à travers des électrodes, des pistons et un moule en graphite afin de chauffer l'échantillon par effet joule. Les pistons sont également utilisés pour appliquer la pression nécessaire lors du procédé. Les champs de contrainte et électrique autour de l'échantillon ne sont pas isotropes. L'objectif de cette étude n'étant pas de quantifier la totalité des phénomènes se produisant lors d'une expérimentation SPS, le lecteur pourra se reporter aux travaux de Wang *et al.* ^[301] et Vanmeensel *et al.* ^[302] montrant plus en détails la caractérisation des champs électriques et mécaniques pendant l'élaboration par SPS.

III - 2.2 Contrôle de la température

Comme expliqué par Yucheng *et al.* [275] la température de l'échantillon n'est pas stationnaire pendant l'élaboration. De plus, des gradients thermiques radiaux et longitudinaux plus ou moins importants sont présents dans la matrice et l'échantillon lors de l'élaboration par SPS. Il est donc délicat de parler de la température absolue à laquelle se déroule une expérimentation SPS. La température du procédé est initialement contrôlée et pilotée par un thermocouple situé dans un trou de 3 mm de profondeur en surface de la matrice (TC1, Figure III - 2-1). Sur la Figure III - 2-1, on peut voir un assemblage permettant d'obtenir un système barrière thermique complet en une seule étape. Le pion d'AM1 sert de substrat, sur lequel sont déposées des feuilles métalliques qui vont former la sous-couche par interdiffusion (Pt ou Pt+Al). Sur cet assemblage on dépose une poudre céramique, qui va fritter sur l'ensemble pour former la barrière thermique. Lorsque la barrière thermique n'est pas présente, une couche de nitrure de bore sert à protéger la sous-couche contre la carburation (voir § III - 2.3.2).

Dans notre étude, deux types d'échantillons sont à prendre en compte : les superalliages revêtus d'une sous-couche d'accroche, formant un ensemble conducteur et les systèmes barrière thermique complets (superalliage/sous-couche d'accrochage/barrière thermique céramique) isolants (Figure III - 2-1).

Pour rendre plus reproductibles les champs de températures pour ces deux systèmes, deux barrières électriques (poudre d'alumine) ont été placées de part et d'autre des assemblages (Figure III - 2-1) afin de rendre l'ensemble isolant. Elles sont isolées du reste de l'assemblage par des disques de papyex. Afin de quantifier le gradient radial de température dans la matrice, des mesures ont été effectuées au contact de l'échantillon avec un second thermocouple (TC2, Figure III - 2-1). Les températures de consignes ont ensuite été adaptées en fonction de cette calibration (Figure III - 2-2), et, dans la suite de cette étude nous donnerons systématiquement la température mesurée en périphérie de l'échantillon par le TC2 et non la température de consigne imposée.

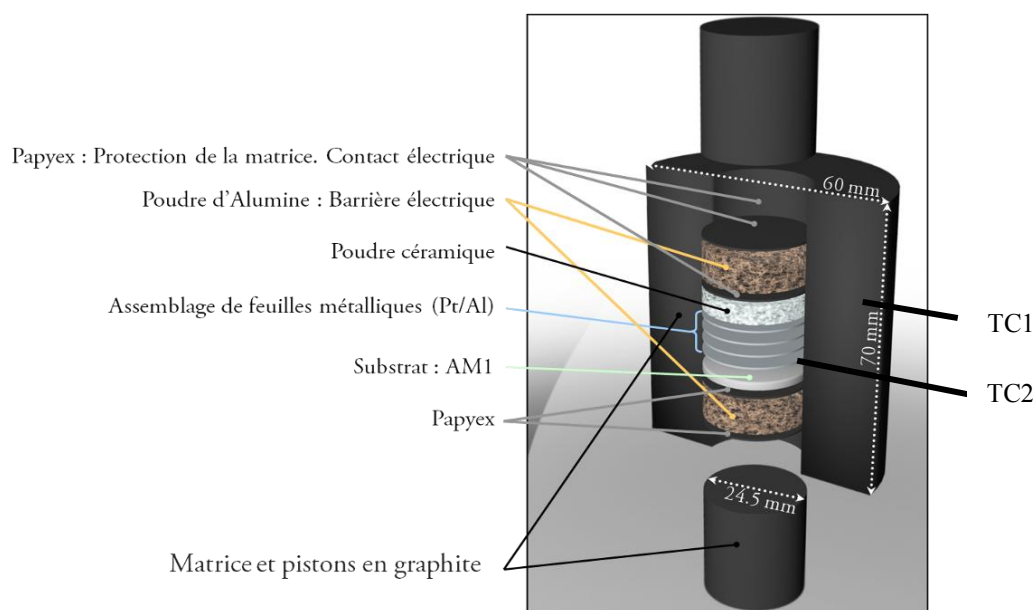


Figure III - 2-1 : Disposition des thermocouples pour la mesure de température lors du SPS

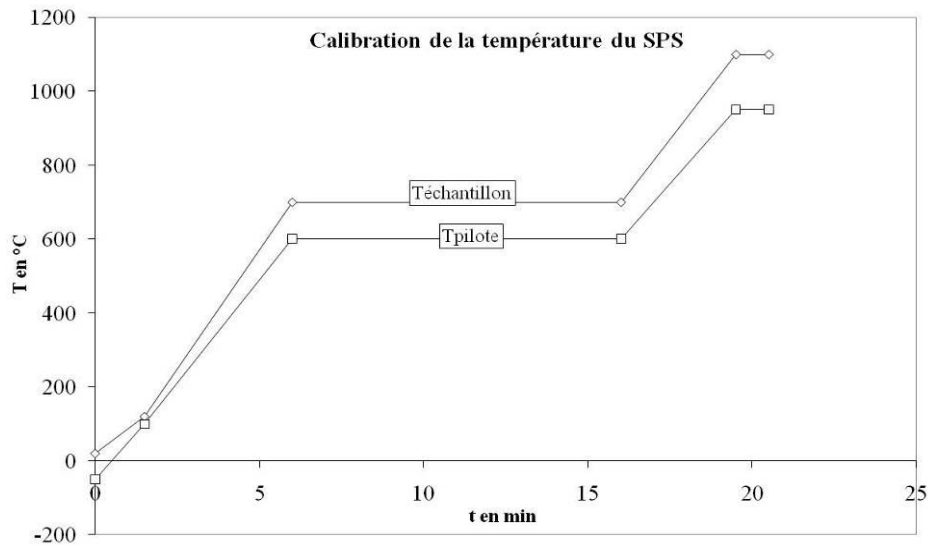


Figure III - 2-2 : Quantification du gradient radial de température dans le SPS.

La Figure III - 2-2 - 2-2 montre l'importance du gradient radial de température pendant le procédé SPS. Des écarts de température allant jusqu'à 150°C ont été mesurés entre la surface extérieure de la matrice et le point de contact avec l'échantillon (pour une température de consigne de 950°C). Les différents paramètres du cycle thermique sont discutés au § III - 4.

III - 2.3 Prévention contre la carburation

L'environnement du procédé SPS peut conduire à la formation de carbures (Figure III - 2-3a) dans les matériaux élaborés^[1, 158]. Afin de protéger nos revêtements ainsi que la face non revêtue des échantillons contre la formation de carbures, deux solutions, détaillées ci-dessous ont été envisagées.

III - 2.3.1. Pré-oxydation des substrats

Pour protéger les faces non revêtues des échantillons, une préoxydation sous air à 1100°C pendant 1h a été réalisée. Une couche d'alumine se forme sur tout le substrat (Figure III - 2-3b). L'oxyde formé est ensuite retiré par polissage (SiC grade 600) de la face à revêtir.

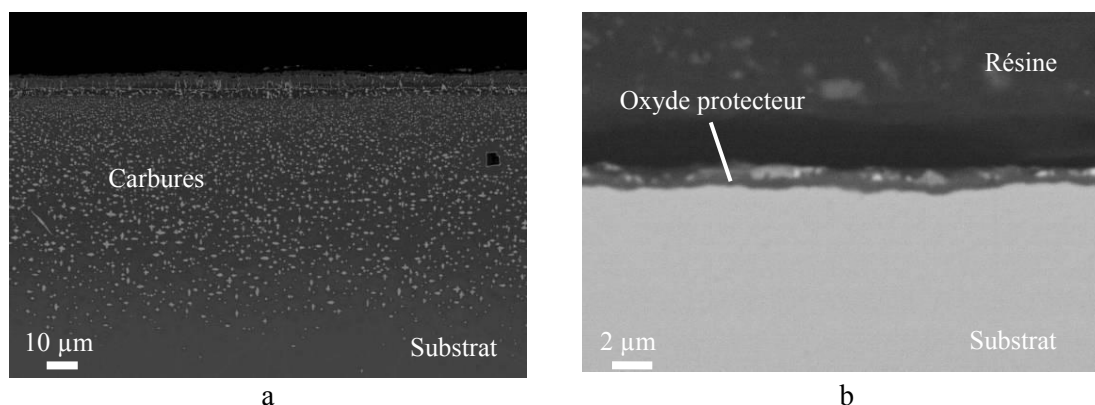


Figure III - 2-3 : (a) Formation de carbures dans le substrat sous les zones non protégées, (b), l'oxyde protecteur formé par pré-oxydation des substrats empêche la carburation.

III - 2.3.2. Protection de la face revêtue

Sur la face revêtue d'échantillons non protégés, nous avons observé la présence d'endommagements importants dans les sous-couches de diffusion, liés à la pollution par le carbone. La phase β est fissurée aux joints de grains après élaboration (Figure III - 2-4a) et les fissures s'oxydent pendant un traitement thermique ultérieur (Figure III - 2-4b).

Nous avons donc cherché un moyen de protéger nos revêtements contre cette carburation délétère. Dans un premier temps, le nitrure de bore (BN) nous a permis d'empêcher cette pollution dans nos sous-couches. On peut constater sur la Figure III - 2-4 - 2-4d qu'une simple pulvérisation d'un film de BN sur le papyex avant introduction dans la matrice, permet la protection de la sous-couche. Nous avons également utilisé des poudres céramiques pour la fabrication de systèmes barrière thermique complets. Ainsi, les sous-couches ne sont plus en contact direct avec le graphite et le carbone qui pourrait éventuellement polluer la barrière thermique, est retiré lors d'un recuit oxydant à 1100°C des échantillons. La teneur en carbone des sous-couches élaborées avec une protection en nitrure de bore est inférieure à 0.4 at.% (analyse GDMS, voir § IV - 2.3).

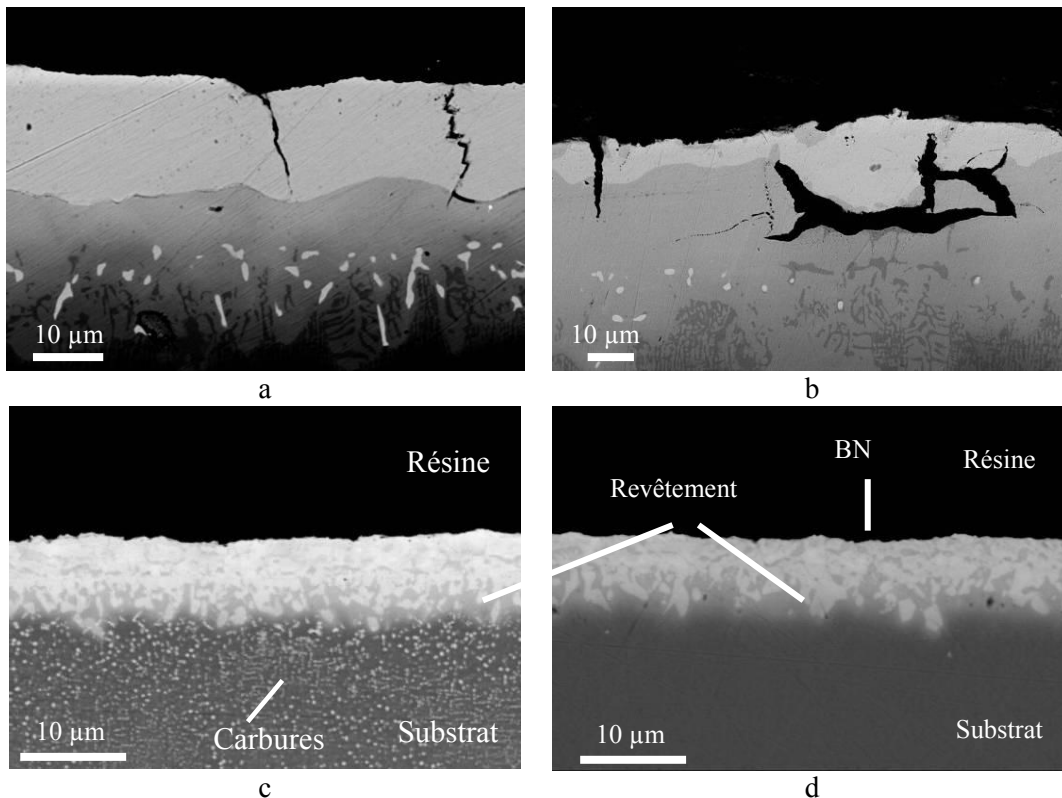


Figure III - 2-4 : Carburation des revêtements (a, c) conduisant à la fissuration durant un cyclage thermique (b). (d) protection de la face revêtue par un dépôt de BN en spray empêchant la formation de carbures dans le revêtement

III - 3. Difficultés imposées par les matériaux utilisés

Comme nous l'avons dit précédemment, un des principaux challenges de cette étude a été de réaliser des assemblages constitués de matériaux ayant des températures de mise en forme très différentes (250°C pour la formation d'intermétalliques par réaction SHS entre les feuilles de platine et d'aluminium^[303, 304], 660°C pour la fusion de l'aluminium pur à plus de 1400°C pour le frittage de LZ7C3^[114]) en une seule étape de fabrication.

Le superalliage utilisé (AM1) détermine les limites de température et de temps de maintien à haute température à utiliser pour la fabrication de système barrière thermique. La température maximale pouvant être utilisée se situe vers 1275°C (dissolution complète de la phase γ')^[296]. Au-delà de cette température, le fluage de l'AM1 devient trop important sous la pression imposée. De plus il y a des risques de brulure locales du superalliage^[3]. Le SPS présente l'avantage de pouvoir travailler pendant des temps très courts (moins de 10 minutes de palier haute température), on peut donc se placer dans un domaine de température où la dissolution de la phase γ' s'accélère, sans pour autant détériorer les propriétés mécaniques du matériau (hors équilibre). En effet, à 1200°C, la fraction volumique de γ' à l'équilibre thermodynamique est de 30%. Cependant, en considérant les effets cinétiques, il reste encore près de 55% volumique de γ' dans l'AM1 après 5 minutes à 1200°C sous une charge de 60 MPa^[305].

La sous-couche est formée par l'interdiffusion de feuilles de platine et d'aluminium avec le substrat en superalliage à base de nickel. L'aluminium et le platine réagissent par des réactions successives très exothermique (SHS pour *Self-propagating High temperature Synthesis*) à partir de 250°C jusqu'à la température de fusion de l'aluminium ^[303, 304]. L'énergie dégagée par les réactions de formation des intermétalliques du binaire Pt-Al, est responsable d'un échauffement local important conduisant à l'interdiffusion rapide des différents éléments du superalliage avec ceux des feuilles, conduisant à la formation de la sous-couche (cf. IV - 2.1). De plus nous verrons que l'interface originale entre les feuilles et le substrat est quasiment invisible après le traitement SPS ainsi qu'après plusieurs centaines d'heures de vieillissement thermique. La technique a été employée par Pascal *et al.* ^[306] pour la réalisation de soudures entre deux pièces en superalliage.

Les paramètres d'élaboration doivent également permettre de consolider la poudre céramique constitutive de la barrière thermique (8YSZ, 2G8YSZ, LZ et LZ7C3) afin d'obtenir une couche adhérente, cohérente et avec un taux de porosité entre 15 et 25%. Afin de rester dans la gamme de température supportée par le superalliage, nous avons fait varier les paramètres de la poudre tels que la surface spécifique et la taille de grains, ainsi que les paramètres « machine » comme la pression et le temps de palier à haute température. En augmentant la surface spécifique des poudres utilisées (en diminuant la taille de grains par exemple), il est possible d'obtenir une consolidation suffisante de la couche céramique sans augmenter la température de palier. La durée des paliers peut être allongée pour augmenter la diffusion dans la sous-couche. En augmentant la pression on peut diminuer la température de frittage. Les tailles de grains des poudres LZ, LZ7C3 et 2G8YSZ ont été imposées par le fabricant (voir paramètres morphologiques et granulométriques, Tableau II - 1-6).

III-4. Cycle standard pour la fabrication de sous-couches et de systèmes barrière thermique

Nous présenterons ici les cycles de température et de pression développés au cours de cette étude pour la fabrication de sous-couches et de systèmes barrière thermique complets. Nombreux essais ont été effectués afin de trouver le bon jeu de paramètres (rampes de chauffe et de refroidissement, nombre, durée et température des paliers). La Figure III - 4-1 montre l'ensemble des caractéristiques de ces cycles.

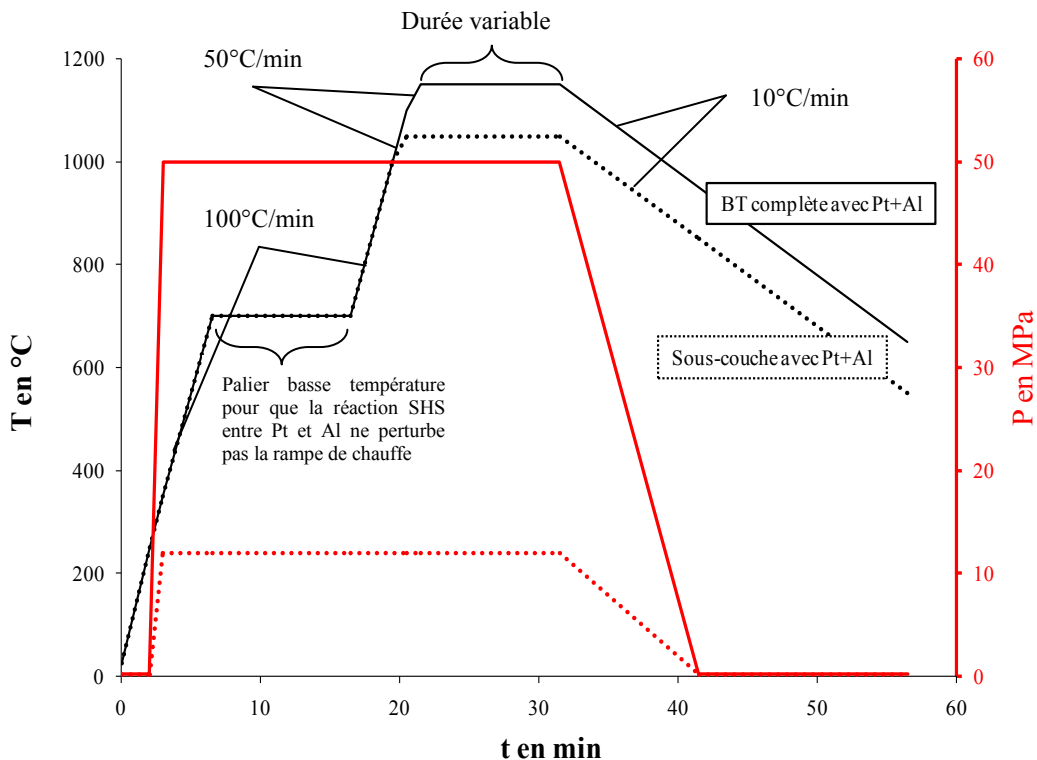


Figure III - 4-1 : Cycles de température et de pression finalisés pour la fabrication de sous-couche d'accroche et systèmes barrière thermique complets.

Le cycle de pression est très simple. En début et en fin de cycle, une simple pression de maintien de 0.2 MPa est appliquée pour maintenir tous les éléments de l'assemblage en contact. Au bout de deux minutes de chauffe, la pression monte en une minute à sa valeur maximale et est maintenue jusqu'à la fin du palier haute température. La descente se fait en dix minutes. La valeur de la pression maximale est comprise entre 12.5 MPa pour une sous-couche d'accroche seule et 100 MPa pour un système barrière thermique complet. La majorité des échantillons ont été élaborés avec une pression comprise entre 12.5 et 50 MPa.

Le cycle de température, décrit ci-dessous, est plus complexe :

- Les rampes de chauffe sont réalisées à 100°C/min. Cette valeur permet une chauffe rapide pour limiter le temps de l'expérience (donc la dissolution des grains γ' du superalliage, voir plus haut) et également d'empêcher un grossissement des grains de céramique (si présente). La vitesse est diminuée à 50°C/min, une minute avant d'attendre la valeur du palier haute température. Ceci permet de ne pas dépasser la température choisie.
- Le palier basse température (700°C) : ce palier est présent dans les cas où la sous-couche est fabriquée à partir de feuille de platine et d'aluminium. La réaction entre Pt et Al peut chauffer localement le système jusqu'à près de 3000°C (température maximale calculée avec les hypothèses suivantes : un mélange équimolaire de platine et d'aluminium réagit en totalité pour donner PtAl dans un système fermé). Les quantités de matières mises en jeu sont faibles, ainsi l'énergie est rapidement dissipée par l'intermétallique formé. Une expérience interrompue après le palier à basse température a montré que l'énergie de la réaction entre les feuilles métalliques est insuffisante pour faire interdiffuser le platine et l'aluminium avec le superalliage. Ce palier dure dix minutes afin de stabiliser la température dans tout le volume de l'échantillon.
- C'est pendant le palier à haute température que la céramique est consolidée et que les éléments du superalliage et de la sous-couche interdiffusent. Sa température dépend du type de céramique à densifier et sa durée influe sur les transformations de phase dans la sous-couche du fait de l'interdiffusion ^[284].
- Sur la Figure III - 4-1 nous n'avons volontairement pas tracé les programmes réalisés dans le cas où la sous-couche d'accroche est fabriquée à partir d'une feuille de platine uniquement. Dans ce cas le palier à basse température n'est pas présent.

III - 5. Architectures et systèmes étudiés

Nous avons, au cours de cette étude réalisé plusieurs systèmes :

- Les sous-couches dites « de diffusion » en aluminure de nickel modifiées platine. Ces sous-couches comprennent des revêtements avec et sans ajout d'aluminium et avec et sans éléments réactifs. Nous avons utilisé des épaisseurs de platine allant de 2 à 10 μm et de 2 à 12 μm pour l'aluminium. Les éléments réactifs déposés par PVD sont le hafnium, l'yttrium et le silicium. Les épaisseurs ont été calculées comme décrit précédemment afin d'obtenir des compositions existantes dans la littérature ^[51, 52, 307]. Nous avons également effectué des ajouts de cuivre, d'or et d'argent dans les sous-couches. Ces éléments, stabilisant la phase γ' par rapport à la phase β ^[308], ont été introduits dans le but de pouvoir former des revêtements avec une phase γ' contenant plus d'aluminium que des revêtements non dopés, et ainsi un plus grand réservoir d'aluminium dans le revêtement ^[289]. L'effet des différents ajouts sur la microstructure et l'oxydation des systèmes réalisés sera commenté plus tard (IV - 2.5 et IV - 5.1.2).
- Les systèmes barrière thermique complets sont constitués d'une sous-couche comme décrit précédemment, et d'une barrière thermique en céramique simple ou multicouches (8YSZ, LZ, LZ7C3, 2G8YSZ).
- Notre système de référence pour cette étude est constitué d'un pion d'AM1, d'une sous-couche $\gamma\text{-Ni} + \gamma'\text{-Ni}_3\text{Al}$ modifiée platine fabriquée à partir de 5 μm de platine et 2 μm d'aluminium et d'une barrière thermique en zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium (8 mol.% Y_2O_3) de 200 μm d'épaisseur. Nous avons pu le comparer au système de référence fourni par SNECMA (sous-couche $\beta\text{-NiAl}$ modifiée platine +

8pYSZ ($\text{ZrO}_2 + 8 \text{ pds.\% Y}_2\text{O}_3$) déposée par EB-PVD) sur le plan de l'oxydation (cinétique d'oxydation, cinétique et mécanisme d'écaillage), et de la résistance à la corrosion par les CMAS.

III - 6. Exemple de préparation d'un échantillon

Dans cette partie nous allons détailler toutes les étapes de la préparation d'un système barrière thermique complet par SPS.

- Préparation du substrat : Polissage au grade 600 de toutes les faces et de la tranche du pion de superalliage (Figure III - 6-1, a)
- Pré-oxydation du pion à 1100°C pendant 1h sous air du laboratoire afin de former un oxyde protecteur contre la carburation (§ III - 2.3.1 et Figure III - 6-1, b).
- Préparation de la face à revêtir : polissage au grade 600 de la face sans référence gravée des pions.
- Étape facultative : dépôt d'une ou plusieurs couches minces d'éléments réactifs par pulvérisation cathodique. Contrôle de l'épaisseur des dépôts par pesée avant et après dépôt. Dans le cas où des éléments facilement oxydables sont déposés, les échantillons sont stockés et préparés sous argon jusqu'à l'étape de SPS.
- Préparation des matrices pour le SPS : mise en place de la première barrière électrique en alumine d'un côté de l'échantillon, mise en place de la séparation en papyex, installation du pion et des feuilles de platine et d'aluminium (dans l'ordre suivant : substrat/feuille de platine/feuille d'aluminium). Les feuilles de platine sont préalablement découpées en forme de disques à l'emporte-pièce de diamètre 24mm. Ensuite, la céramique constituant la barrière thermique est pesée et déposée sur la pile de feuilles. Afin de garantir une épaisseur homogène de la céramique un dispositif permettant l'étalement à plat des poudres a été fabriqué (Figure III - 6-1f). Enfin la seconde barrière électrique en alumine est installée et séparée de l'échantillon par une feuille de papyex.
- SPS : L'échantillon subit un cycle SPS comme expliqué précédemment. En fin de cycle, les échantillons sont débarrassés manuellement de la plus grosse partie des restes de feuilles de papyex.
- Traitement thermique : les échantillons subissent un traitement thermique à 1100°C sous air du laboratoire pour finir de brûler les restes de papyex à leur surface, mais également pour faire interdiffuser les éléments de la sous-couche avec ceux du superalliage. La durée de ce traitement dépend des épaisseurs des feuilles métalliques utilisées pour la fabrication de la sous-couche et de la composition voulue de celle-ci. Les durées vont de 1h à 120h avec des rampes de chauffe et de refroidissement à 10°C/min.

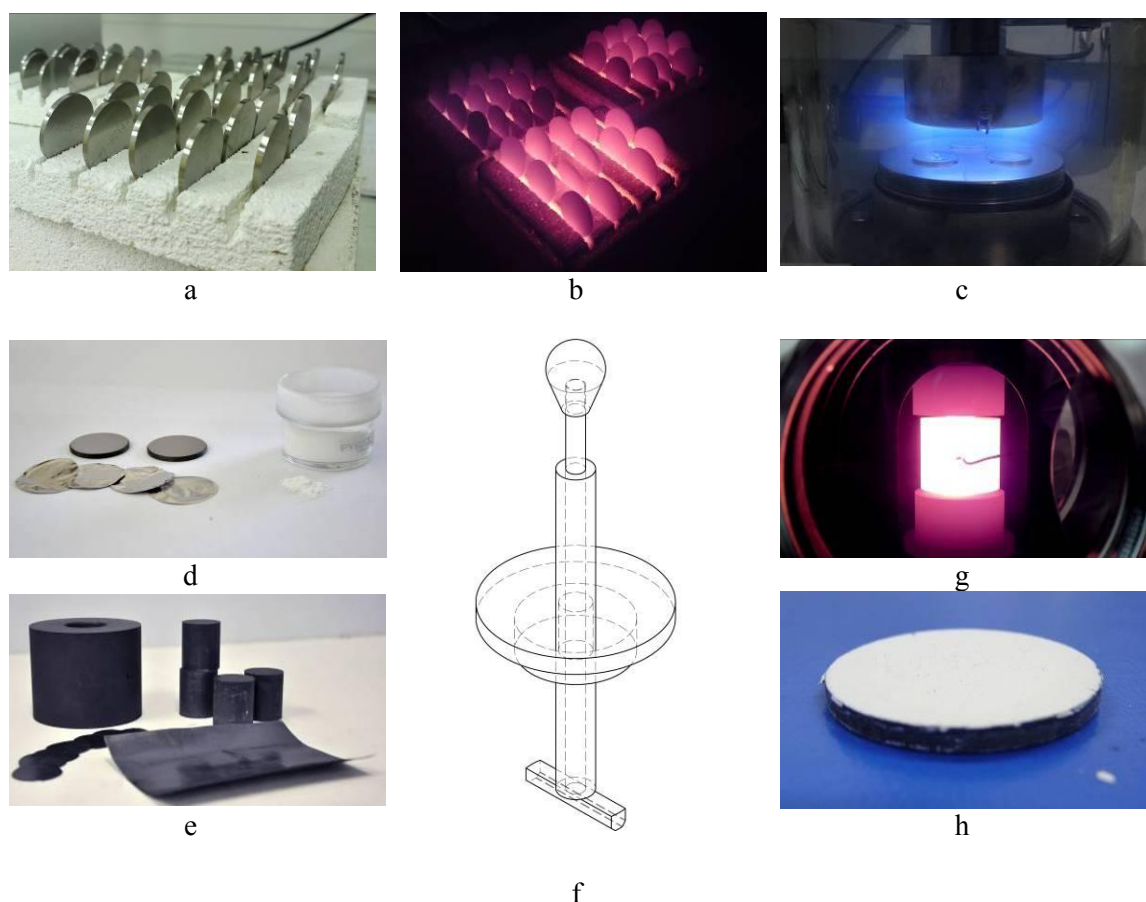


Figure III - 6-1 : Matériel utilisé et échantillons à différentes étapes du processus d'élaboration. (a) échantillons préparés pour le traitement de pré-oxydation (b). (c) : Pulvérisation cathodique des éléments d'addition. (d) : Échantillons préparés et matières premières (feuilles métalliques et poudre céramique). (e) : Matrice, pistons et feuilles de papyex pour le SPS. (f) : Dispositif d'étalement de poudres dans la matrice SPS. (g) : Procédé SPS en cours. (h) : Système barrière thermique complet après traitement thermique de calcination des résidus de papyex et diffusion des éléments de la sous-couche.

III - 7. Récapitulatif de l'ensemble des paramètres utilisés

Paramètres machine					Paramètres matériaux (en nm si non précisé)								
Rampe T (°C/min)	T palier (°C)	Nombre de paliers	P (MPa)	Atmosphère	e _{Al}	e _{Pt}	e _{Hf}	e _Y	e _{Si}	e _{Au}	e _{Ag}	e _{Cu}	Assemblages céramiques
100, 200	650-700 1050-1200	1, 2	16-100	Air (5-10 Pa) Ar (1 atm)	0-12 µm	2-10 µm	30-240	30-350	20-320	100-550	200-350	100-220	8YSZ
													LZ
													LZ7C3
													2G8YSZ
													8YSZ/LZ
													8YSZ/LZ7C3
													2G8YSZ/8YS
Z													

Tableau III - 7-1 : Tableau récapitulatif de l'ensemble des valeurs des paramètres machine et matériaux ayant varié au cours de l'étude.

Les valeurs du Tableau III - 7-1 donnent les « bornes » pour chaque paramètre. Certaines valeurs sont données à titre indicatif. Par exemple, les premières expériences ont été réalisées avec des rampes de 100°C/min. Après un essai à 200°C/min nous avons gardé cette valeur de rampe car elle n'influe pas sur les matériaux élaborés et nous permettait de gagner du temps d'élaboration. De même, certaines épaisseurs élevées d'éléments réactifs ont été déposées afin de mieux identifier l'effet de l'élément en question. Toutes les élaborations ont été élaborées avec un schéma de pulses de courant 12/2 ON/OFF, recommandé par le fabricant dans une matrice de 25 mm de diamètre intérieur et 70 mm de diamètre extérieur. De plus l'intensité et la tension sont mesurées et enregistrées, mais c'est la température qui est entrée comme valeur de consigne. L'automate pilote la tension et l'intensité suit en fonction de la résistance de l'assemblage.

Chapitre IV Caractérisation des systèmes élaborés et comportement en oxydation cyclique

*« Quelque recherche qu'on ait faite,
jamais un miracle ne s'est produit la
ou il pouvait être observé et
constaté »
Émile Littré*

IV - 1. Introduction

Les objectifs du travail présenté ici sont la fabrication de sous-couches d'accroche γ -Ni + γ' -Ni₃Al enrichies en platine, et la réalisation de systèmes barrière thermique complets en une étape de SPS.

Pour les sous-couches, nous avons exploré différentes phases du système ternaire NiAlPt, en faisant varier les épaisseurs des feuilles de platine et d'aluminium utilisées ainsi que différents paramètres des cycles SPS (pression, température, nombre et durée des paliers...). Le procédé SPS nous a permis d'obtenir des sous-couches précurseur faisant intervenir différents types de microstructures. Des revêtements γ - γ' ont pu être obtenus après traitement thermique de ces sous-couches précurseur. Nous avons mis en évidence deux voies possibles pour l'obtention de sous-couches γ - γ' , l'une faisant intervenir un précurseur contenant les phases PtAl et PtAl₂ et l'autre passant par la phase α -NiPt₂Al.

Nous présentons dans cette partie les caractérisations des différentes sous-couches précurseur et montrons les deux voies possibles pour obtenir les sous-couches γ - γ' visées. Sur toutes les images MEB en mode électrons rétrodiffusés, la phase γ' riche en platine apparaît plus claire (donc plus riche en éléments lourds) que la phase γ -Ni riche en platine alors la phase γ est plus lourde que la phase γ' . Cette particularité vient du fait que le platine se partage préférentiellement dans γ' plutôt que dans γ .

Des éléments réactifs (Hf, Y) et du Si ont également été introduits dans les sous-couches pour leurs effets bénéfiques sur la cinétique d'oxydation et l'adhérence des oxydes formés sur ces matériaux. Nous avons de plus ajouté d'autres éléments (Au, Ag et Cu) dans le but d'augmenter la solubilité de l'aluminium dans les phases γ et γ' et ainsi, d'améliorer la durée de vie des systèmes. Les effets de ces différents éléments sur la microstructure et la résistance à l'oxydation des revêtements élaborés seront discutés ci après. La principale difficulté concernant les éléments d'addition Hf, Y et Si, était de pouvoir les ajouter à l'état non oxydé en quantité contrôlée dans les sous-couches. Pour ce faire, la pulvérisation cathodique radiofréquence combinée avec des décapages ioniques après dépôt et des conditions de stockage sous atmosphère très peu oxydante nous ont permis d'atteindre cet objectif.

Lors de l'élaboration de ces sous-couches et des systèmes complets, nous avons également mis en évidence la présence d'un proto-TGO. Les différentes morphologies et les conditions de formation de ce proto-TGO seront également commentées dans cette section, et nous verrons comment il se transforme au cours de traitements thermiques et avec quelle cinétique il croît. Nous nous intéresserons également aux déformations de surface lors du cyclage thermique des différents systèmes et comparerons les résultats avec des sous-couches industrielles de référence.

Concernant la barrière thermique en céramique, le principal enjeu était de la faire adhérer à la sous-couche lors de l'élaboration et d'obtenir une épaisseur et une porosité contrôlée durant le procédé SPS. Nous discuterons certains aspects morphologiques des barrières thermiques, notamment la répartition et l'orientation de la porosité ainsi que son adhérence au TGO.

IV - 2. Sous-couches d'accroche

IV - 2.1 Épaisseur des sous-couches

L'épaisseur et la composition des sous-couches sont des paramètres qu'il est important de maîtriser car ils conditionnent la durée de vie des systèmes barrière thermique. La quantité d'aluminium présente dans le revêtement constitue un réservoir pour la formation de l'alumine protectrice. Le platine, favorise également le maintien de l'aluminium dans la sous-couche. Les sous-couches contenant du platine sont donc susceptibles de former de l'alumine protectrice plus longtemps que celles n'en contenant pas. L'adhérence du TGO est également améliorée lorsque le platine est présent. La quantité et la concentration des éléments réactifs introduits dans la sous-couche conditionnent également la durée de vie du système. Pour savoir quelle est la quantité d'éléments réactifs à déposer en surface des pions d'AM1 avant l'élaboration de la sous-couche, il est donc important de pouvoir prévoir l'épaisseur de la sous-couche. Cette épaisseur a été définie arbitrairement comme étant la zone de surface dans laquelle la concentration en platine est supérieure à 1 at.%. Ce critère a été choisi après de multiples observations microstructurales et mesures de composition, et correspond à la limite des modifications de surface visibles au MEB. Pour la déterminer, de nombreux profils de compositions ont été réalisés par EDX sur les revêtements élaborés. Cependant, la profondeur du point exact correspondant à [Pt] = 1 at. % n'a pas toujours été mesuré directement. Dans ce cas, l'épaisseur a été déduite de l'observation microstructurale (contraste et microstructure au MEB) du revêtement, en corrélation avec les observations faites sur des revêtements dont l'épaisseur a été mesurée plus précisément (point [Pt]=1 at.% observé). La précision de l'épaisseur déduite de l'observation des contrastes et de la modification de la microstructure de surface est évaluée entre 15 et 20%.

Les mesures d'épaisseur de sous-couches réalisées avec un cycle SPS avec un palier à 1100°C de 10 minutes ont été reportées sur un graphe, en fonction de l'épaisseur totale des feuilles ajoutées (Pt + Al (si présente)). Une interpolation de ces données avec une loi puissance a permis de prédire l'épaisseur de sous-couche élaborées avec une feuille de platine de 5 µm et une feuille d'aluminium de 2 µm, avec une précision de 2 à 3% (écart entre la valeur prédite et la valeur effectivement mesurée) (Figure IV - 2-1).

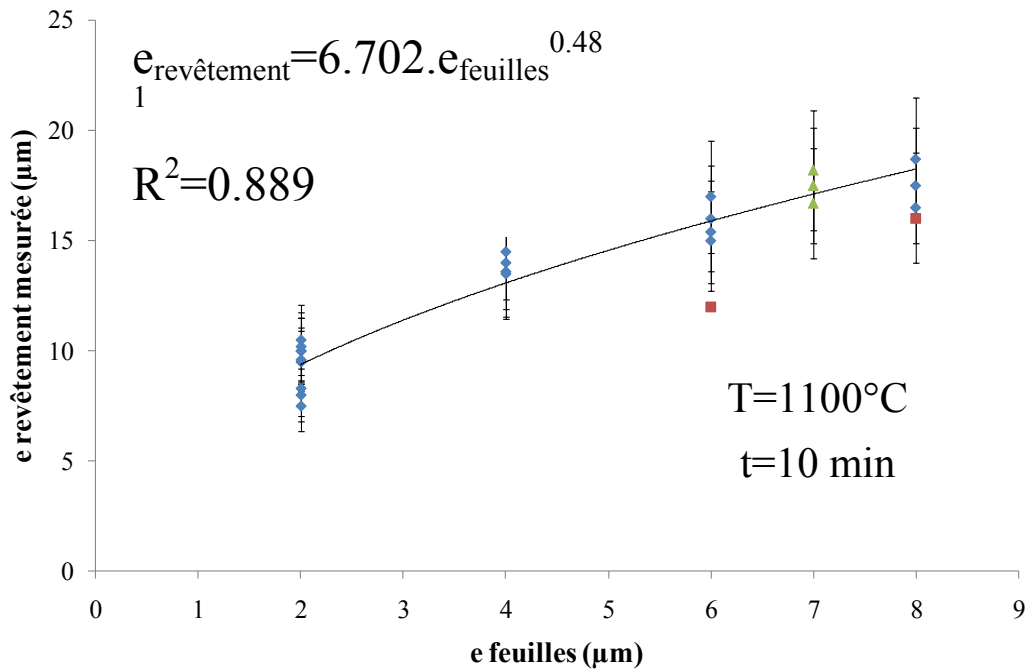


Figure IV - 2-1 : Modèle de prévision de l'épaisseur des sous-couches en fonction de l'épaisseur de feuilles introduites. En bleu, données utilisées pour le calcul de la courbe de tendance. En rouge les données retirées (problème visible lors de l'élaboration) et en vert les épaisseurs de revêtement réalisés à posteriori.)

L'exploitation des mesures d'épaisseur de sous-couches faites ici montre une manière simple de prédire l'épaisseur de sous-couches avec un ajout de feuilles métalliques compris entre 2 et 8 μm , et pour un cycle SPS comprenant un palier de 10 minutes à 1100°C. La précision de ces prédictions nous est apparue comme suffisante dans le cadre de cette étude préliminaire, qui visait à développer une large gamme de compositions de sous-couches.

Pour poursuivre le développement de ce type de sous-couche, l'utilisation d'un modèle plus précis, basé sur la diffusion, est nécessaire. Ce modèle devra être capable de prendre en compte la température et la durée du palier haute température, la présence d'un palier à température intermédiaire (700°C) en cas de présence de feuille d'aluminium, les coefficients croisés de diffusion des différentes espèces permettant de rendre compte des effets de la présence de platine sur la diffusion de l'aluminium. Les transitions de phase se produisant en cours d'élaboration pourront également être intégrées dans le modèle dans un second temps.

Pour réaliser ce modèle, des données sont nécessaires concernant les phases présentes au début du palier à haute température. Pour cela, des observations microstructurales ont été réalisées sur des sous-couches élaborées avec Pt et Al après le palier à basse température (700°C). Ces observations montrent qu'une réaction entre le platine et l'aluminium a eu lieu localement pour former des phases intermétalliques (PtAl, PtAl₂). Certaines zones subsistent où l'aluminium est présent en solution solide dans le platine jusqu'à une teneur de 12 at.%. Ces observations permettent de définir un état de départ des phases présentes en surface du substrat avant le palier haute température.

IV - 2.2 Phases obtenues - composition

Différents types de sous-couches ont été fabriquées. Selon l'épaisseur des feuilles introduites dans le SPS pendant la fabrication et selon la durée du traitement thermique ultérieur, il est possible de prédire quelles seront les phases présentes dans la sous-couche. L'identification des phases a été réalisée en reportant les compositions mesurées en EDX (analyses quantitatives dans des rectangles de 100 à 200 μm de large sur environ 1 μm d'épaisseur, sur les coupes des revêtements, méthode décrite au § II - 4.1) sur le diagramme ternaire NiAlPt à 1100°C proposé par Hayashi *et al.* ^[309] (Figure IV - 2-2).

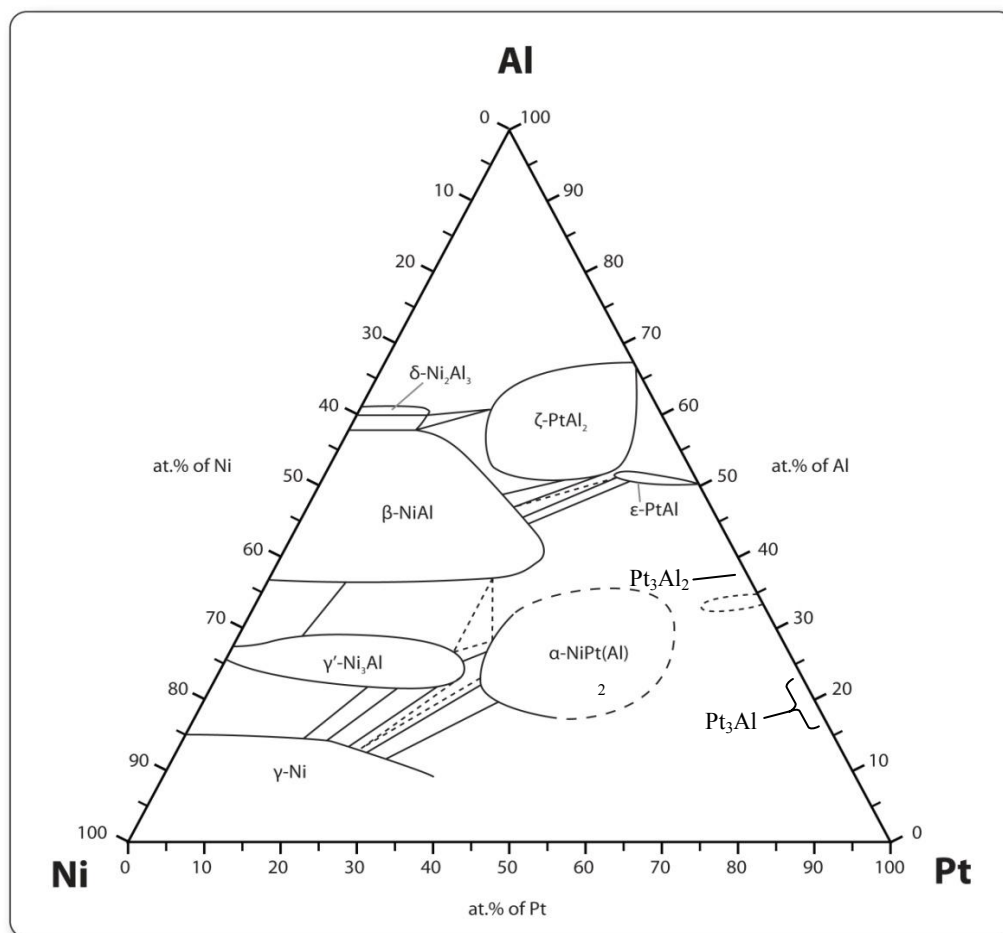


Figure IV - 2-2 : Coupe du diagramme ternaire NiAlPt à 1100°C proposé par Hayashi *et al.* ^[309]

Sur l'ensemble des échantillons réalisés à partir de feuilles de platine et d'aluminium, se dégagent trois schémas principaux de répartition des phases dans l'épaisseur de la sous-couche après élaboration par SPS. Les échantillons ont été réalisés à 1100°C dans le SPS pendant des durées variables allant de 1 à 20 minutes de maintien selon les épaisseurs de feuilles ajoutées et les compositions souhaitées. Comme expliqué au § III - 4, un palier à 700°C est ajouté lorsqu'une feuille d'aluminium est utilisée avec la feuille de platine.

Le premier schéma de répartition fait apparaître les phases $\delta\text{-PtAl}_2$ et $\epsilon\text{-PtAl}$ en surface de la sous-couche puis la phase $\alpha\text{-NiPt}_2\text{Al}$ en équilibre avec les phases γ et γ' riches en platine, avant d'arriver dans le substrat $\gamma\text{-}\gamma'$ du substrat. On retrouve également parfois

la présence de la phase Pt_3Al_2 entre les phases α et ϵ (voir profil de composition Figure IV - 2-3, b). La Figure IV - 2-3 - 2-3 montre un échantillon présentant ce type de microstructure et la composition mesurée de chaque phase. Ces microstructures sont observées sur des échantillons élaborés avec des feuilles de 10 μm de platine et 12 à 15 μm d'aluminium. Peu d'échantillons ont été observés car ces compositions sont éloignées des sous-couches γ - γ' qui sont l'objectif visé.

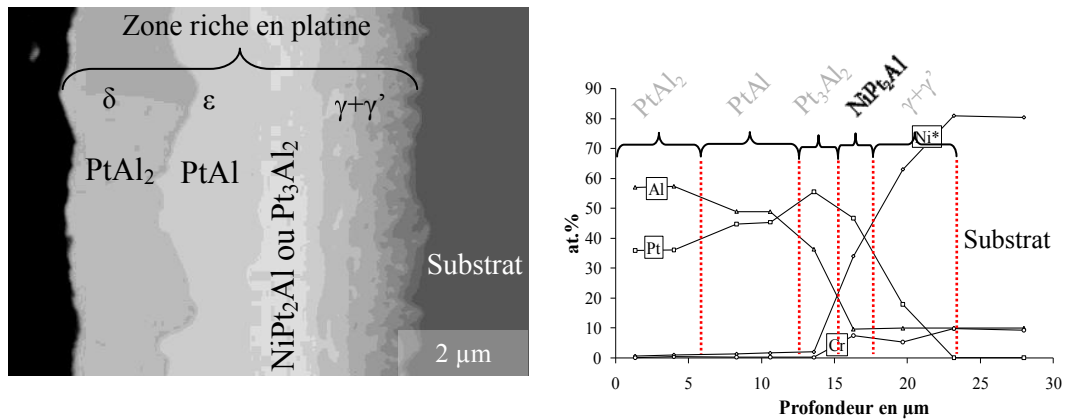


Figure IV - 2-3 : Sous-couche présentant les phases δ - $PtAl_2$ et ϵ - $PtAl$ et α - $NiPt_2Al$ en surface.

De plus, sur un échantillon, nous avons observé la présence simultanée des phases α et β sous les phases de surface. (Figure IV - 2-4, le profil de composition montre les teneurs en éléments majoritaires dans δ , ϵ , α et β , puis γ et γ'). Ceci confirme l'existence de conodes entre ϵ et β à 1100°C (cf. Figure IV - 2-2). Cela montre également l'existence d'une conode entre ϵ et α à 1100°C comme qui existe à 1150°C, comme montré par Hayashi *et al.* (Figure IV - 2-5).

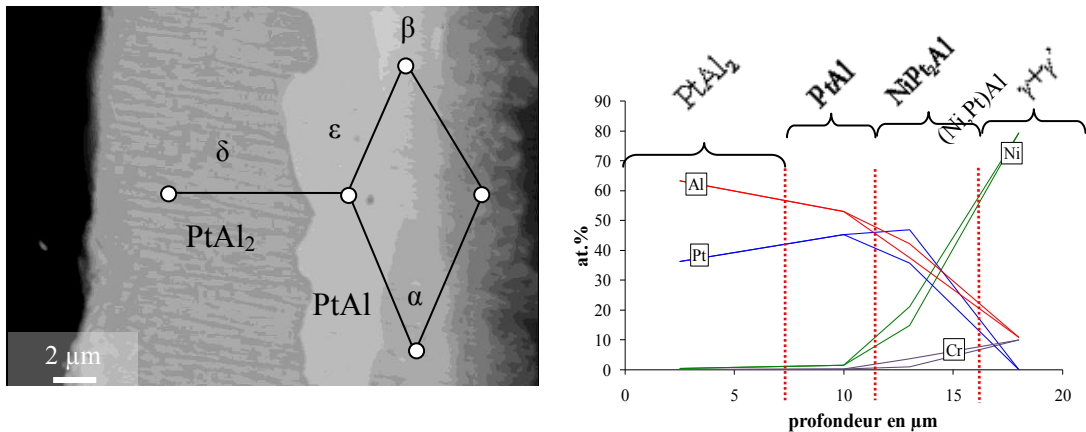


Figure IV - 2-4 : Présence des phases α et β en équilibre sous les phases de surface. Sur l'image on peut voir les points d'analyse correspondant aux deux profils de composition présentés.

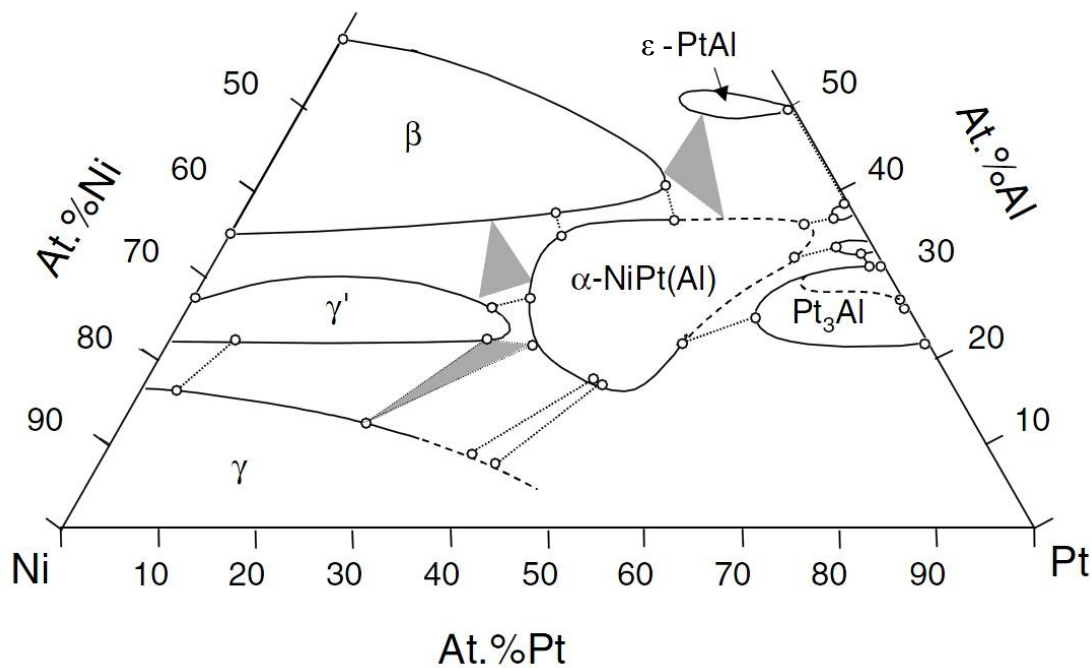


Figure IV - 2-5 : Coupe du diagramme ternaire NiAlPt à 1150°C proposé par Hayashi et al. [309]

Le second schéma fait apparaître les phases AlPt_3 et Al_3Pt_5 en surface, et la phase sous-jacente est la phase $\beta\text{-(Ni,Pt)Al}$ martensitique, reconnaissable à sa microstructure aciculaire (Figure IV - 2-6). Cette microstructure a été observée pour les mêmes conditions d'élaboration que le schéma précédent (feuilles de Pt de 10 μm et feuille d'Al de 12 à 15 μm). Nous observons également dans ce cas une zone où les phases γ et γ' riches en platine sont présentes avant de retrouver la microstructure et composition du substrat.

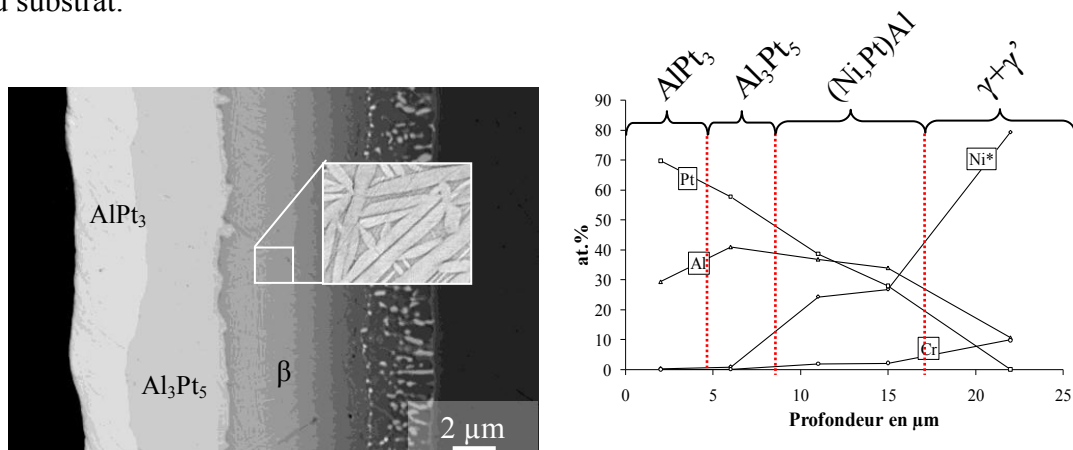
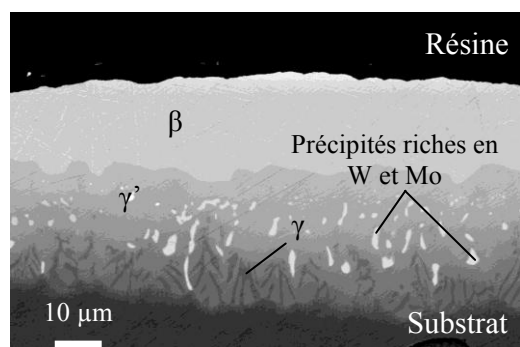


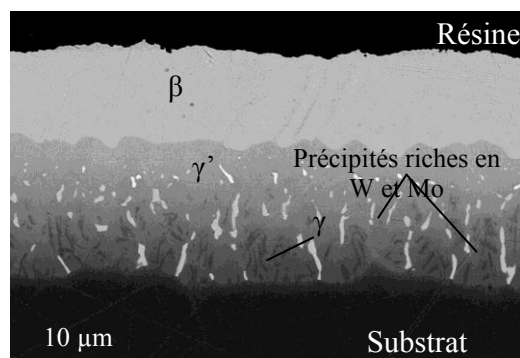
Figure IV - 2-6 : Sous-couche présentant les phases AlPt_3 et Al_3Pt_5 et $\beta\text{-NiAl}$ en surface.

Afin d'obtenir des sous-couches γ - γ' , nous avons réalisé des traitements thermiques de diffusion isothermes à 1100°C sous air du laboratoire. Les échantillons présentant les microstructures présentées précédemment ont été découpés et recuits successivement jusqu'à obtention du mélange de phases γ - γ' (16h30, 24h, 48h, 96h et 120h). Des comportements identiques ont été observés pour ces deux premiers types de microstructures. En effet on retrouve la même répartition de phases après des traitements thermiques identiques (Figure IV - 2-7, a et b). On retrouve en surface la phase β -martensitique en équilibre avec la phase γ' riche en platine, puis γ - γ' riche en platine et enfin le substrat (Figure IV - 2-7). Le rapport des phases β/γ' diminue avec la durée de traitement thermique jusqu'à devenir nul pour une durée de 120h à partir de laquelle on observe un revêtement γ - γ' (γ' étant majoritaire, Figure IV - 2-7, d). On observe également la présence de précipités riches en W et Mo dans la phase γ' . Les différences entre les deux premières microstructures proviennent certainement de l'épaisseur non constante des feuilles métalliques utilisées pour fabriquer les sous-couches (25% de tolérance d'épaisseur selon fabricant), ainsi que du gradient thermique radial présent dans l'échantillon lors de l'élaboration.



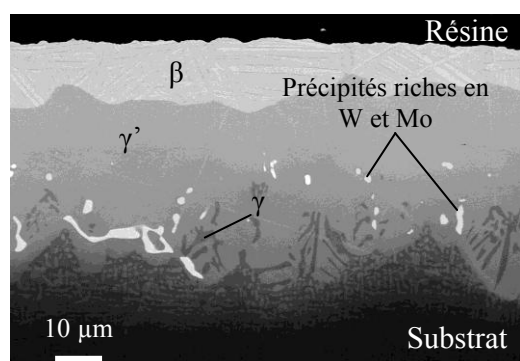
Phases du revêtement original :
 δ -PtAl₂ et ϵ -PtAl et α -NiPt₂Al
 Traitement thermique : 16h30, 1100°C, air.
 Composition (éléments majoritaires) :
 β : Ni : 28%, Pt : 27%, Al : 35%, Cr : 5%, Co : 2%.
 γ' : Ni : 54%, Pt : 12%, Al : 19%, Cr : 3%, Co : 5%.

a



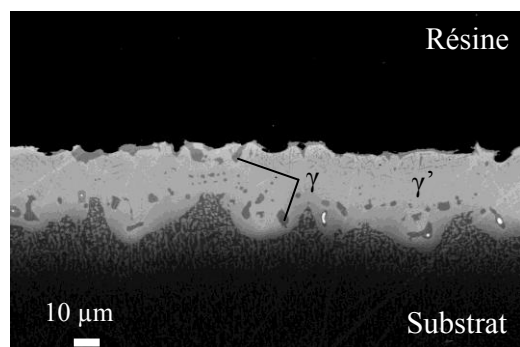
Phases du revêtement original :
 δ -PtAl₂ et ϵ -PtAl et β -NiAl
 Traitement thermique : 16h30, 1100°C, air.
 Composition (éléments majoritaires):
 β : Ni : 31%, Pt : 22%, Al : 36%, Cr : 7%, Co : 3%.
 γ' : Ni : 57%, Pt : 8%, Al : 19%, Cr : 3%, Co : 5%.

b



Phases du revêtement original :
 δ -PtAl₂ et ϵ -PtAl et α -NiPt₂Al
 Traitement thermique : 48h, 1100°C, air.
 Composition :
 β : Ni : 33%, Pt : 21%, Al : 35%, Cr : 7%, Co : 2%.
 γ' : Ni : 49%, Pt : 15%, Al : 22%, Cr : 5%, Co : 4%.

c



Phases du revêtement original :
 δ -PtAl₂ et ϵ -PtAl et α -NiPt₂Al
 Traitement thermique : 120h, 1100°C, air.
 Composition :
 γ' : Ni : 57%, Pt : 10%, Al : 18%, Cr : 4%, Co : 4%.
 γ : Ni : 56 %, Pt : 7%, Al : 9%, Cr : 14%, Co : 8%

d

Figure IV - 2-7 : Microstructures et composition des sous-couches obtenues après traitement thermique des sous-couches présentant les phases δ -PtAl₂ et ϵ -PtAl (ou Pt₃Al₂) et α -NiPt₂Al ou β -NiAl après élaboration par SPS. a et b : on remarque le comportement identique de deux revêtements présentant des microstructures légèrement différentes en sortie de SPS (voir texte). c et d : lorsque l'on prolonge le traitement thermique après SPS, la phase β se transforme progressivement en phase γ' puis en $\gamma + \gamma'$.

Les deux premiers types de microstructures présentés permettent donc d'obtenir des sous-couches γ - γ' après des traitements thermiques isothermes longs (jusqu'à 120h à 1100°C). L'objectif étant l'obtention des phases γ et γ' dans la sous-couche directement après SPS, nous avons donc décidé d'utiliser des feuilles métalliques plus fines (Pt de 2 à 5 μm au lieu de 10 μm , et Al 2 μm). L'utilisation de ces feuilles plus fines, a permis de modifier le rapport des quantités de matière d'aluminium et de platine introduites dans les sous-couches et ainsi de se rapprocher du domaine d'existence des phases γ et γ' .

Malgré les efforts entrepris pour atteindre le domaine de composition des phases γ et γ' en une seule étape, les sous-couches élaborées avec les feuilles plus fines présentent la phase α -NiPt₂Al en surface, en équilibre avec la phase γ' riche en platine (voir diagramme de phase Figure IV - 2-2) puis γ - γ' riches en platine et enfin le substrat (Figure IV - 2-8, a). Ce **troisième type** de microstructure obtenu est néanmoins facilement transformable en sous-couche γ - γ' par un recuit isotherme à 1100°C sous air ne dépassant pas 10h, comme le montre la Figure IV - 2-8, c.

Les sous-couches présentant ce type de microstructure, élaborées à partir de 5 μm de platine et 2 μm d'aluminium ont été choisies comme référence pour le développement des systèmes barrière thermique complets par SPS.

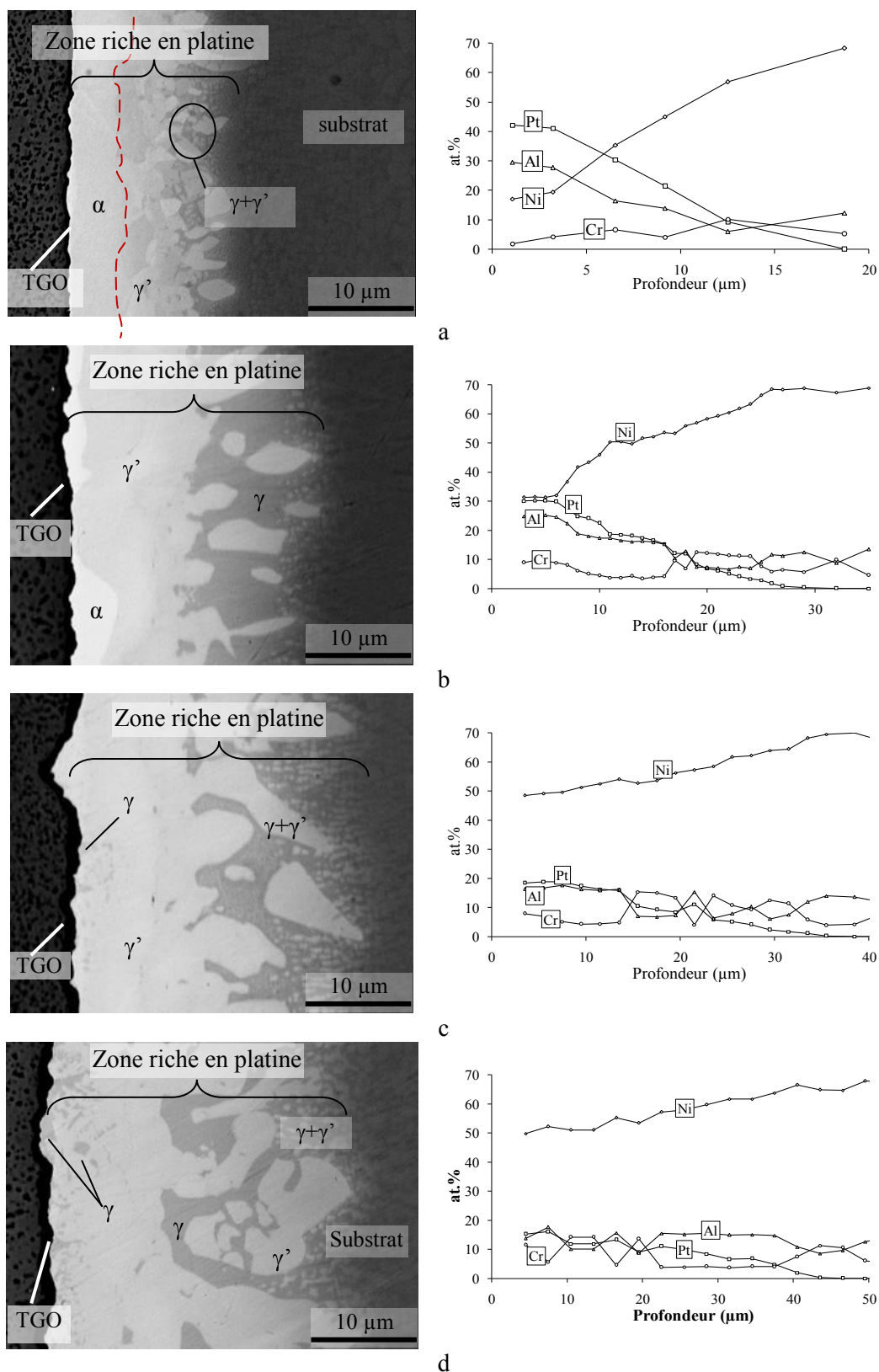


Figure IV - 2-8 : Microstructures et composition de sous-couches γ - γ' issues d'une sous-couche élaborée par SPS présentant la phase α -NiPt₂Al en équilibre avec γ et γ' (a) après 5h (b), 10h (c) et 15h (d) de traitement thermique à 1100°C sous air.

Nous avons choisi la sous-couche de la Figure IV - 2-8, d comme sous-couche de référence pour l'étude des systèmes barrière thermique complets. En effet celle-ci possède une épaisseur, une composition et un TGO ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 1 μm) permettant de la comparer avec un système barrière thermique de référence (Figure IV - 2-9) possédant une sous-couche $\beta\text{-NiAl}$ enrichie en platine Pt et une barrière thermique en 8pYSZ déposée par EB-PVD).

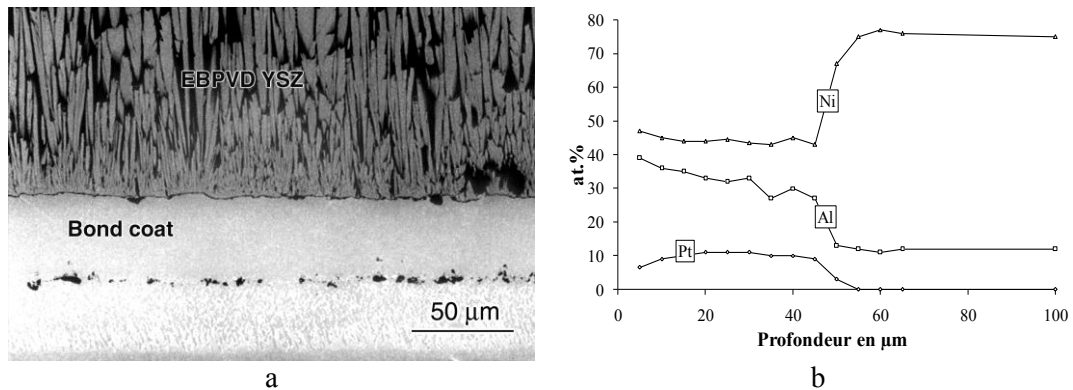


Figure IV - 2-9 : Microstructure et composition d'une sous couche de référence $\beta\text{-(Ni,Pt)Al}$ fournie par Snecma ^[84, 310].

A partir des compositions mesurées en coupe sur un grand nombre d'échantillons, nous avons tracé les profils moyens de compositions des différents types de sous-couches sur le diagramme ternaire NiAlPt ^[309] (Figure IV - 2-10). Les profils sont mesurés par EDX depuis la surface des sous-couches jusqu'au substrat. Nous avons utilisé les compositions équivalentes pour le Ni ($[\text{Ni}]_{\text{eq}} = [\text{Ni}] + [\text{Co}] + [\text{Cr}]$) et l'Al ($[\text{Al}]_{\text{eq}} = [\text{Al}] + [\text{Ta}] + [\text{Ti}]$) ^[308]. Ceci n'a de sens que dans le domaine γ et γ' du diagramme de phases, cependant, les teneurs en Co, Ta et Ti sont relativement faibles dans les parties externes des revêtements et l'erreur introduite par cette méthode est négligeable. Seul le Cr peut poser problème et il serait plus juste de travailler dans le diagramme quaternaire NiPtAlCr, cependant, celui-ci n'est pas disponible sur tout le domaine de composition.

Le diagramme ternaire présenté ici est une coupe à 1100°C, c'est pourquoi la composition du superalliage apparaît à la limite de la phase γ et non pas à 70% de γ' et 30% de γ (répartition des phases à T_{ambiante}).

Pour la composition équivalente du superalliage nous avons ajouté le tungstène et le molybdène au calcul d'où : $[\text{Ni}]_{\text{eq}} = [\text{Ni}] + [\text{Cr}] + [\text{Co}] + [\text{Mo}] + 1/2[\text{W}] \approx 84 \text{ at.}\%$ et $[\text{Al}]_{\text{eq}} = [\text{Al}] + [\text{Ti}] + [\text{Ta}] + 1/2[\text{W}] \approx 16 \text{ at.}\%$.

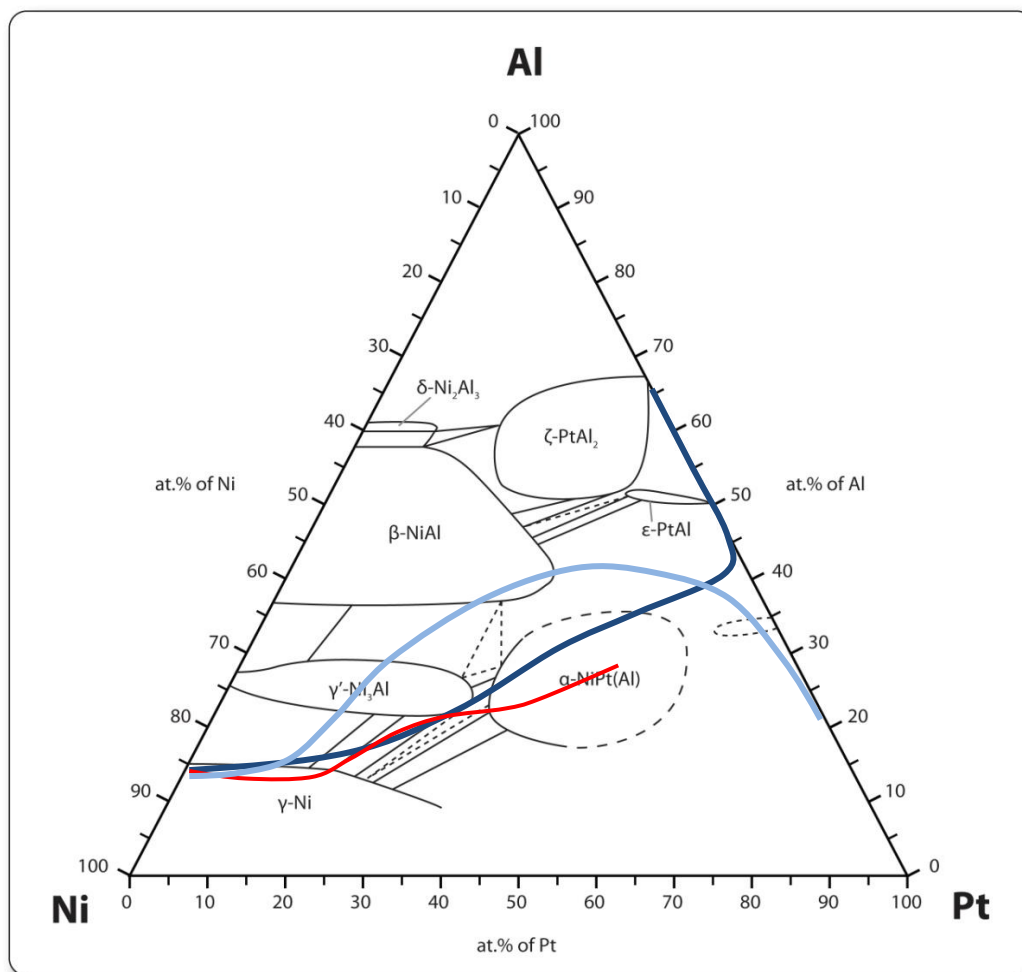


Figure IV - 2-10 : Ternaire NiAlPt à 1100°C^[309]. En bleu, les configurations de phases conduisant au mélange γ - γ' après un traitement thermique long (120h, 1100°C sous air). En rouge la configuration que l'on trouve en utilisant des feuilles de platine de 5 μm et d'aluminium de 2 μm conduisant à une microstructure γ - γ' après un traitement thermique de seulement 10h à 1100°C sous air. La valeur de gauche correspond à la composition équivalente* du superalliage.

Cette représentation nous permet de visualiser une « cartographie » des phases présentes dans un échantillon. Nous pouvons ainsi suivre l'évolution des équilibres entre les phases d'un échantillon en réalisant ce type de profil à différents instants de la vie de l'échantillon. Ainsi lors de la phase de développement des sous-couches de ce projet, nous avons pu identifier les paramètres de SPS et de traitements thermiques conduisant aux phases voulues dans la sous-couche et réalisant des découpes successives pour l'observation au MEB à chaque étape. Une fois les étapes de SPS et de traitement thermique maîtrisées, nous avons utilisé cette technique pour suivre l'évolution des phases durant le cyclage thermique.

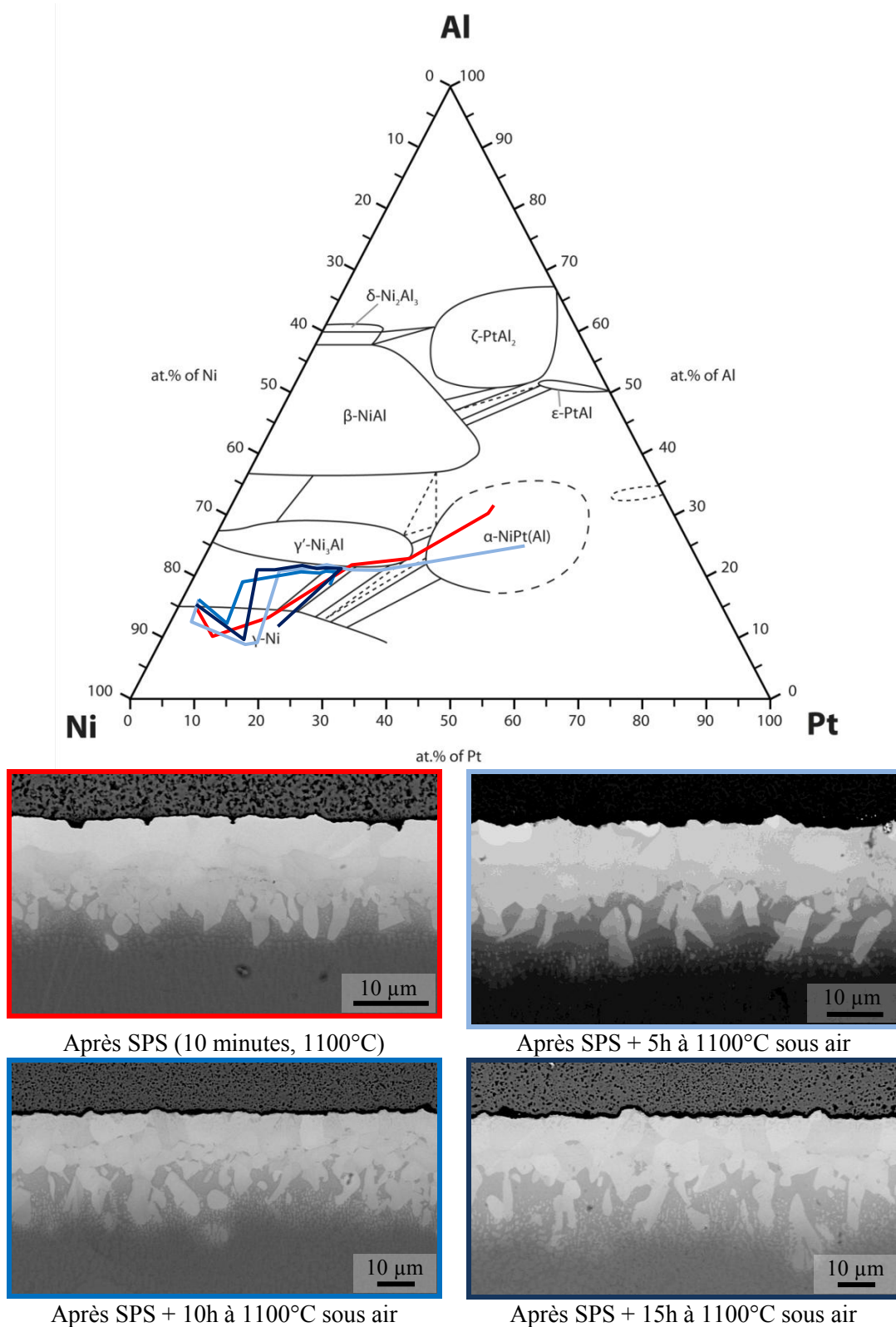


Figure IV - 2-11 : Chemins de diffusion à différents stades de la durée de vie d'un même échantillon (après SPS, 5h, 10h et 15h de recuit à 1100°C sous air).

IV - 2.3 Particularités liées au procédé SPS, et problèmes rencontrés

Lors du développement de la technique SPS pour l'élaboration de sous-couches d'accroche et de systèmes barrière thermique complets, nous avons observé un certains

nombre de particularités dans nos revêtements par rapport au système de référence AM1/ β -(Ni,Pt)Al/YSZ déposée par EB-PVD. Certaines sont liées au type de revêtement (γ - γ'), d'autres sont liées au procédé.

Nous n'avons pas observé de précipitation importante de phases contenant des éléments lourds dans les zones d'interdiffusion entre les sous-couches et le substrat. Nous avons seulement observé quelques précipités d'éléments lourds (Mo, W) pouvant correspondre avec les phases μ ou α -W^[311, 312] lorsque nous avons réalisé des traitements thermiques longs permettant de transformer les sous-couches β en sous-couches γ - γ' (voir § IV - 2.2).

L'ancienne interface entre les feuilles métalliques et le superalliage est très peu visible dans les sous-couches élaborées sans ajouts d'éléments réactifs. Des observations au microscope électronique en transmission ont révélé la présence d'un alignement de particules d'alumine à l'endroit de l'ancienne interface substrat/feuille de Pt. La feuille au contact du superalliage étant systématiquement la feuille de platine, les particules d'alumine doivent provenir de la couche d'oxyde native (quelques couches atomiques) du superalliage présente avant le traitement SPS ou d'une légère oxydation de l'AM1 pendant la période de chauffe avant que l'interdiffusion Pt/AM1 ne soit effective. Les restes de cette couche d'oxyde se retrouvent sous forme de précipités dans le revêtement final. Il est intéressant de noter que l'on retrouve un alignement de précipités et non une couche continue. La couche a pu être partiellement endommagée par l'effet présumé des décharges électriques ayant lieu dans le SPS (le phénomène qui aurait pour effet de « décaper » l'oxyde natif^[269] des particules métalliques et de provoquer un frittage rapide).

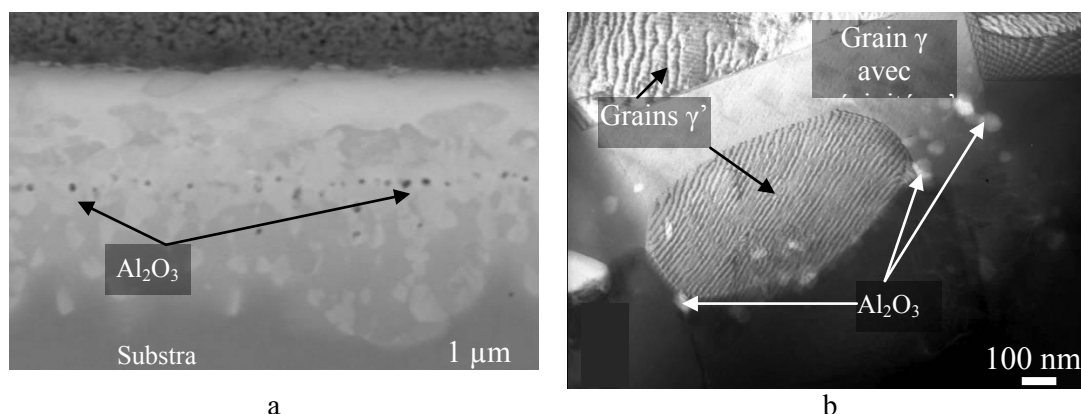


Figure IV - 2-12 : Ancienne interface entre les feuilles métalliques et le superalliage visible sous la forme d'un alignement de particules d'alumine. a dans une sous couche avec dépôt de hafnium, précipités de 200 à 300 nm. b : dans une sous-couche sans ajouts. Précipités de taille < 100nm.

Nous avons expérimenté divers problèmes liés à l'adhérence des feuilles sur le substrat illustrés sur la Figure IV - 2-13 :

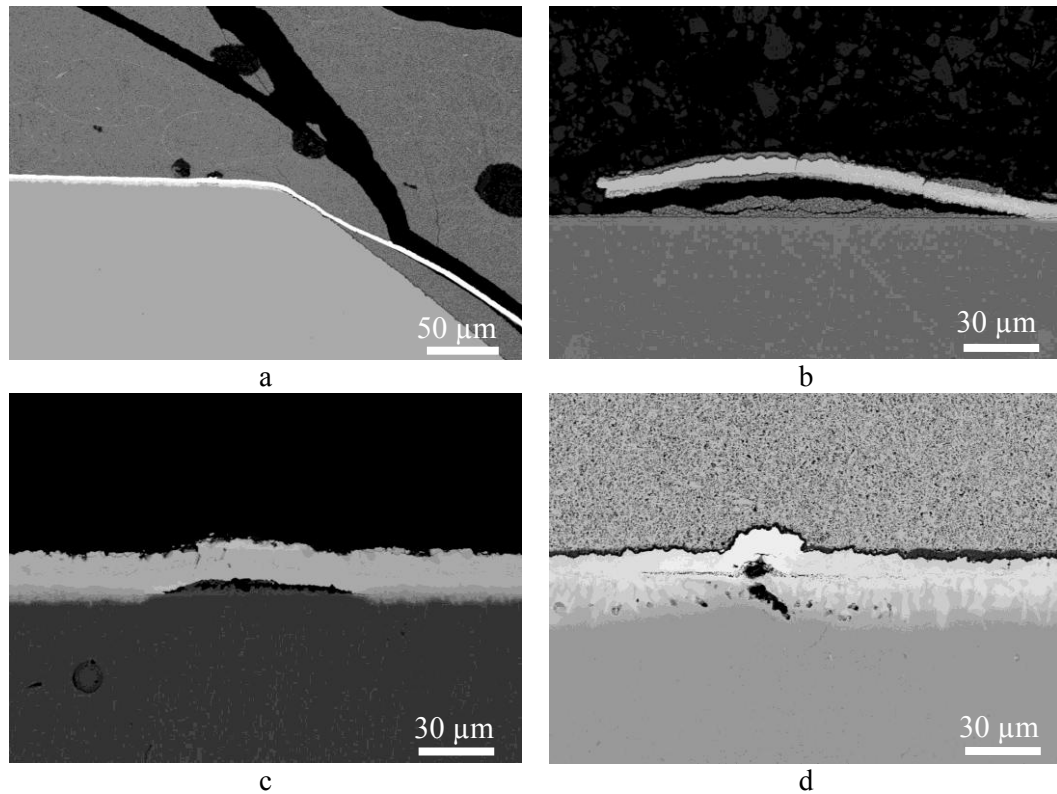


Figure IV - 2-13 : Différents problèmes d'adhérence des feuilles métalliques. a : Décollement sur le bord chanfreiné et infiltration de poudre céramique. b : arrachement complet de la feuille lié à la présence de céramique entre celle-ci et le substrat (les feuilles ne sont pas garanties sans trous). c : effet de la présence supposée de poussière sur le substrat ou la feuille. d : trace d'un pli dans une feuille de platine.

Le problème d'adhérence au niveau du chanfrein est lié à la manipulation des différents matériaux lors de l'introduction dans la matrice. Les poudres céramiques sont étalées et tassées manuellement dans la matrice sur les feuilles métalliques. Il peut y avoir un appel d'air dans la matrice lorsque l'appareil utilisé pour tasser et/ou étaler les poudres est retiré. Lors de ce retrait, une petite quantité de poudre peut se glisser entre les feuilles métalliques et le substrat, et ainsi empêcher la bonne adhérence de la sous-couche sur les bords de l'échantillon (Figure IV - 2-13, a). De la poudre céramique a également été retrouvée sous les feuilles métalliques ailleurs que sur les bords de l'échantillon (Figure IV - 2-13, b). Nous pensons que ce type de défaut est lié à un trou dans la feuille métallique utilisée (les feuilles ne sont pas garanties « étanches à la lumière »). Cependant nous n'avons jamais pu observer de tel trou dans les feuilles et ce défaut n'est apparu que deux fois sur l'ensemble des échantillons réalisés. Épisodiquement, des décollements locaux des feuilles métalliques liés à la présence de poussières ou de plis ont été observés (Figure IV - 2-13, c et d).

Nous avons également rencontré certains défauts dans la microstructure des sous-couches. Le premier type de défaut est lié à la présence de phases γ' de grande taille (défauts d'élaboration de 50-100 μm de diamètre) dans la microstructure de l'AM1. Ces précipités proviennent de la solidification de l'AM1 et ont demeuré après le traitement thermique de mise en solution. Ils sont alignés le long des dendrites de solidification du substrat. On les retrouve donc régulièrement (tous les 400-500 μm) dans la microstructure de l'AM1 (Figure IV - 2-14).

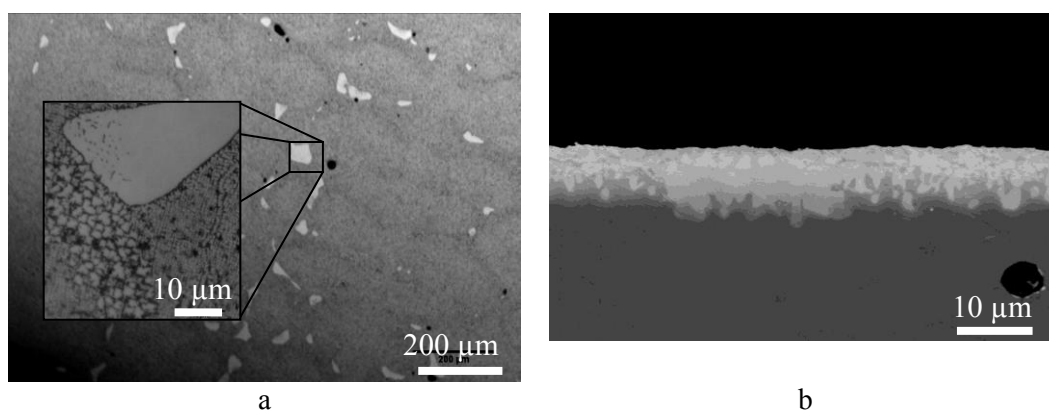


Figure IV - 2-14 : Défauts dans la microstructure des sous-couches élaborées (b) liés aux défauts de précipitation de γ' dans l'AM1 le long des dendrites de solidification (a).

Le second type de défaut dans la microstructure des revêtements est lié à la présence de cavités initialement présentes dans le superalliage. Lors du traitement par SPS, si les cavités sont proches de la surface, le revêtement et le substrat fluent localement et la céramique (si présente) ne peut pas accommoder la déformation (Figure IV - 2-15).

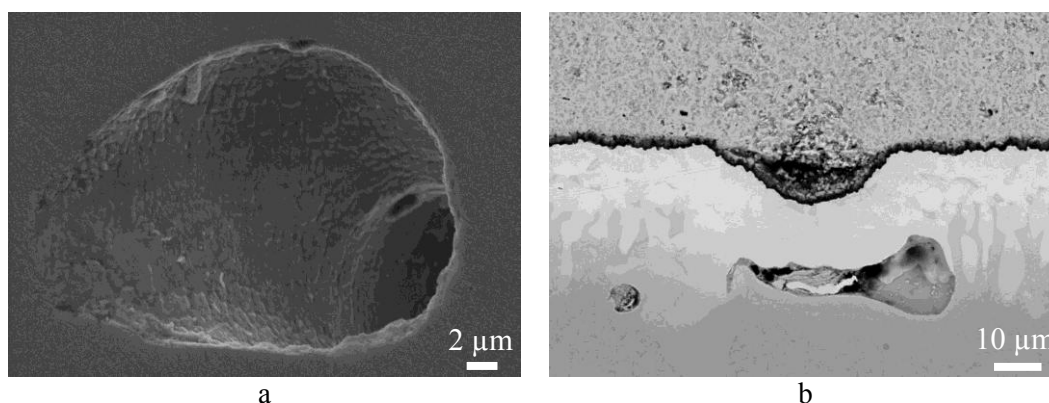


Figure IV - 2-15 : Cavités dans l'AM1 et leur influence sur la microstructure des revêtements.

Comme tout moyen d'élaboration, l'utilisation du SPS peut engendrer une pollution spécifique des revêtements élaborés. Nous avons déjà discuté de l'effet du carbone sur les sous-couches dans la partie procédé de ce manuscrit (Chapitre III). Cependant le Papyex et le nitrure de bore utilisés pour la protection contre la carburation, contiennent également du soufre (480 et 140 ppm respectivement), et du silicium (520 ppm et 5 pds.% respectivement). Il est donc important de connaître le taux de ces éléments dans les sous-couches élaborées.

Nous avons réalisé un profil élémentaire par GDMS par la face arrière d'un échantillon, afin de déterminer le taux d'impuretés dans une sous-couche élaborée par SPS sans barrière thermique, et, avec du nitrure de bore comme protection contre la carburation. Au préalable, nous avons réalisé des analyses GDMS et IGA pour connaître les taux d'impuretés dans le nitrure de bore et le papyex utilisé (Tableau IV - 2-1).

Élément	BN	Papyex
C	4.4 pds.%**	Matrice
N	29 pds.%**	/
O	6.4 pds.%**	/
H	1.1 pds.%**	/
Mg	0.25 pds.%*	/
Al	1.4 pds.%*	310 ppm*
Si	5.2 pds.%*	520 ppm*
S	270 ppm**	480 ppm**
P	140 ppm*	/
Cl	200 ppm*	/
Ca	340 ppm*	/
Fe	0.5 ppm*	/

Tableau IV - 2-1 : Analyses des impuretés du nitrure de bore et du papyex. * GDMS, **IGA

Nous pouvons donc nous attendre à trouver un certain nombre d'éléments de pollutions dans les sous-couches élaborées sans barrière thermique. Il est important de connaître la concentration et la teneur globale en soufre, azote, carbone, oxygène et bore dans les sous-couches.

L'analyse GDMS est réalisée par la face arrière de l'échantillon pour plusieurs raisons ^[11]. Tout d'abord, ceci permet de caractériser clairement le revêtement, et de vérifier s'il existe un front de certains éléments ou d'impuretés dans le fond du revêtement. La face arrière de l'échantillon est préalablement polie afin de diminuer au maximum sa rugosité. Les phénomènes d'amplification de la rugosité liés à la différence de vitesse d'abrasion des phases présentes sont donc limités par cette méthode par rapport à une analyse face avant. L'analyse GDMS donne des résultats quantitatifs, cependant, ceux-ci peuvent être difficiles à interpréter pour plusieurs raisons. Tout d'abord, lors des abrasions successives, certains éléments se redéposent sur les bords du cratère lui donnant ainsi cette forme de ménisque (Figure IV - 2-16) et la rugosité du fond de cratère augmente également. Chaque couche analysée l'est donc de manière quantitative, mais n'a pas exactement la même forme que la précédente. De plus la précision des valeurs de composition est donnée à 20%. Cette précision est indépendante de la concentration. L'erreur est donc très importante pour les éléments majoritaires, cependant, nous avons réalisé une calibration à l'aide des analyses EDX réalisées sur le revêtement. Pour les éléments minoritaires, cette précision est acceptable. L'interprétation des résultats reste donc difficile, même dans le cas d'une analyse réalisée par la face arrière.

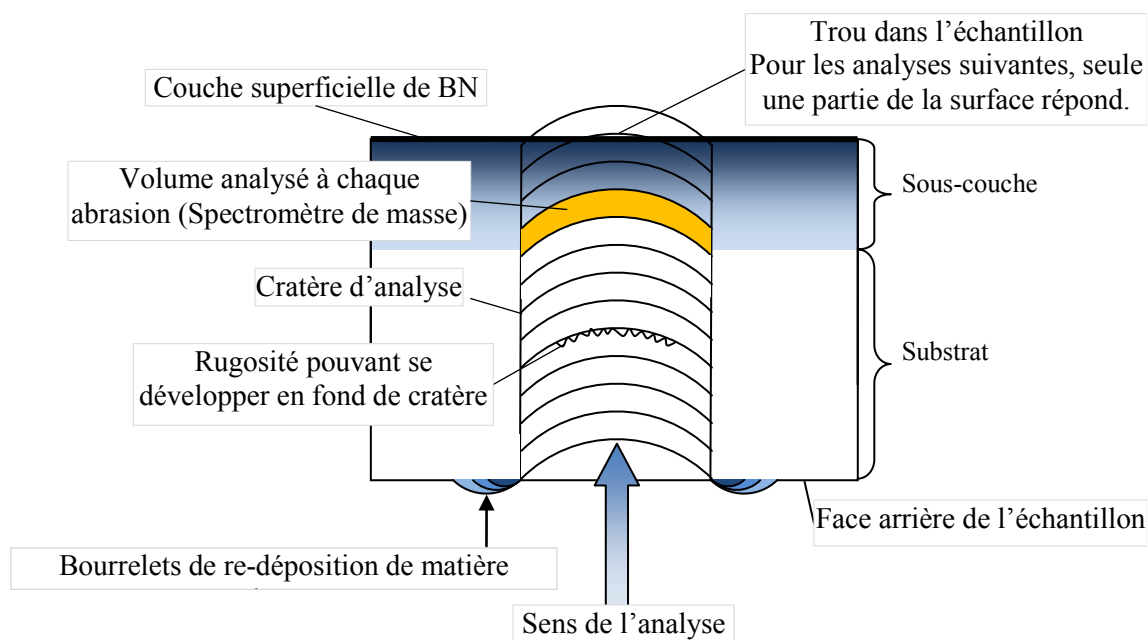


Figure IV - 2-16 : Principe d'une analyse GDMS d'une sous-couche par la face arrière

La Figure IV - 2-16 présente le profil des éléments traces dans une sous-couche SPS. Concernant le profil de soufre, on constate un maximum de concentration aux alentours de 35 ppma. Ce taux peut paraître élevé au premier abord lorsque l'on connaît les efforts entrepris pour abaisser au maximum le taux de soufre des superalliages à base de nickel (en dessous du ppm pour certains). Cependant, il est admis que la quantité de soufre globale du revêtement est une valeur plus importante que sa concentration lorsque l'on regarde l'influence du soufre sur la durée de vie et l'adhérence du TGO ^[8, 11]. Dans le cas présent, en intégrant le profil du soufre sur toute la zone d'analyse, et en ramenant la quantité obtenue sur une épaisseur de 1mm (épaisseur de la paroi d'une aube), la teneur en soufre reste acceptable (0.94 ppma + teneur initiale du substrat). En d'autres termes, même si le taux de soufre est élevé dans le revêtement, la quantité globale de soufre introduite reste faible. Par comparaison, Haynes *et al.* ^[26] reportent des taux de soufre allant jusqu'à 200 ppma à l'interface entre le revêtement et le substrat. De plus il existe du papyex ayant un taux nominal en soufre bien plus bas que celui utilisé. Son utilisation pourrait permettre de diminuer encore la quantité de soufre introduite dans les sous-couches.

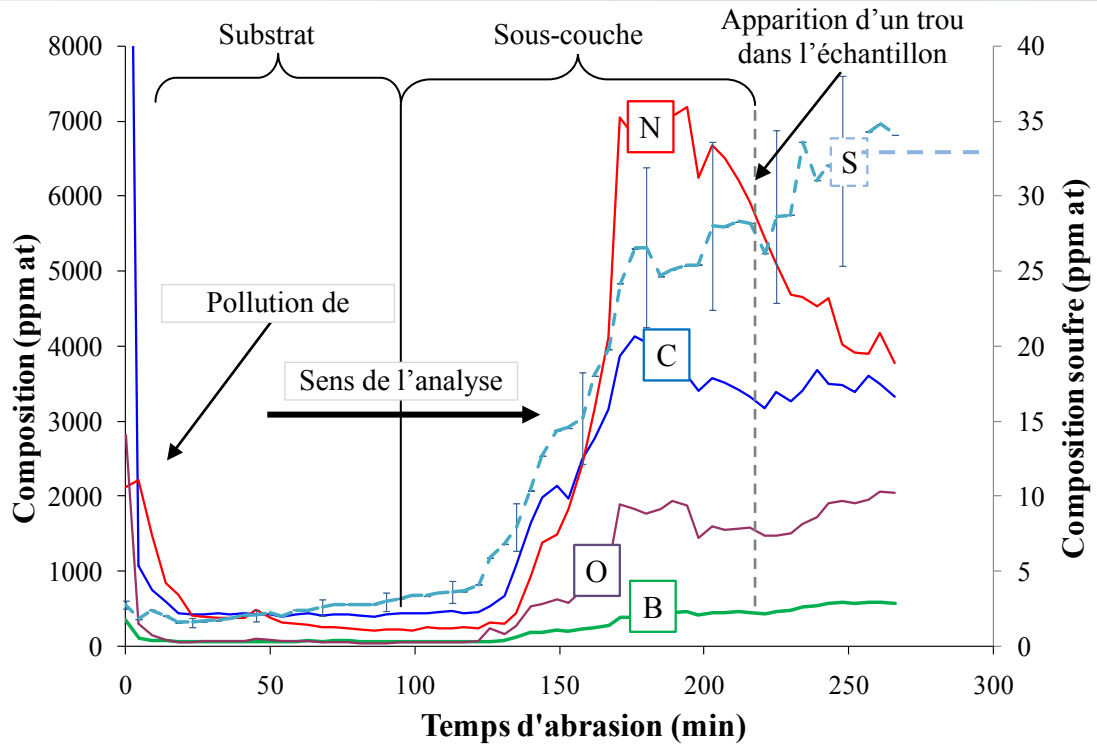


Figure IV - 2-17 : Profils de composition des éléments trace dans une sous-couche de diffusion fabriquée par SPS.

L'oxygène, le carbone et l'azote sont susceptibles de former respectivement des oxydes, carbures ou nitrures dans le revêtement. Les oxydes les plus stables pouvant se former sont l'alumine et les oxydes d'éléments réactifs lorsqu'ils sont présents. Avec le chrome, le carbone peut former les carbures Cr_7C_3 et Cr_{23}C_6 . Avec l'azote, l'aluminium peut former AlN . Nous n'avons jamais observé (au MEB et au MET) de tels précipités dans nos revêtements lorsque ceux-ci sont protégés avec du nitrure de bore. Le bore quant à lui peut se retrouver en solution dans le revêtement. Il est parfois ajouté à la composition des superalliages pour augmenter la ductilité de la phase γ' ^[313].

IV - 2.4 Effets de bord

Après élaboration par SPS, les barrières thermiques présentent des ruptures inclinées en bordure de pion. La barrière thermique s'écaille sur 300 à 500 μm sur tout le tour de l'échantillon au démoulage de la matrice après SPS. Ces ruptures sont attribuées à l'état de contraintes après refroidissement des échantillons. L'origine de ces contraintes sera discutée au chapitre suivant.

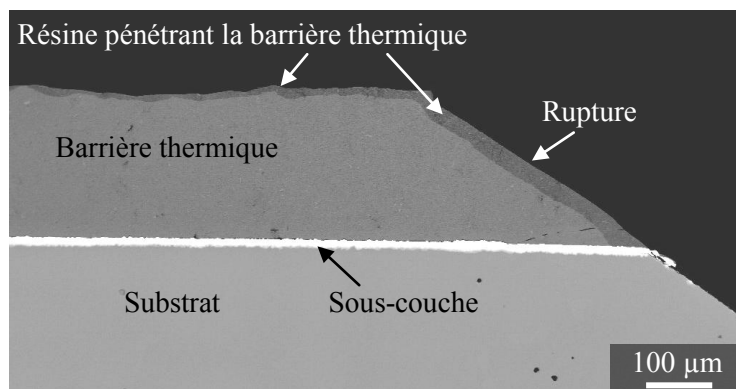


Figure IV - 2-18 : Rupture d'une barrière thermique SPS sur la périphérie d'un échantillon (vue en coupe au microscope électronique à balayage).

IV - 2.5 Addition d'éléments réactifs

Nous avons vu, dans le § I - 3.3.1, l'importance de l'addition d'éléments réactifs dans les sous-couches des systèmes barrière thermique. Dans cette étude, nous avons également ajouté des éléments du groupe Au, Ag et Cu dans nos sous couches avec pour objectif d'étendre le domaine de stabilité de la phase γ' vers des teneurs plus élevées en aluminium ^[308]. Ainsi la phase γ' est stabilisée par rapport à β et peut contenir plus d'aluminium et le revêtement demeure alumino-formeur plus longtemps. Cette idée a fait l'objet d'un brevet déposé en novembre 2009 ^[289].

Nous nous sommes donc intéressés à l'évolution de la morphologie des sous-couches en fonction de la nature et de la quantité des ajouts d'éléments réactifs et éléments du groupe Au, Ag, Cu. Le Tableau IV - 2-2 présente les différentes compositions réalisées :

Échantillon	Épaisseur des feuilles métalliques (µm)		Épaisseur des dépôts d'éléments d'addition (nm)					
	Pt	Al	Hf	Y	Si	Cu	Au	Ag
PO2DS-004	6	2	/	30	/	/	/	300
PO3DS-006	6	2	/	40	20	/	/	350
PO4DS-005	8	4	40	40	/	/	200	300
PO3DS-006	6	2	/	40	20	/	/	350
PO3DS-004	4	/	60	45	/	/	/	275
PO2DS-002	2	/	60	/	320	/	/	/
PO4DS-006	6	/	30	/	20	/	200	300
PO3DS-005	6	/	30	/	20	/	/	300
PODS-005	4	/	/	/	/	/	235	/
PODS-001	2	/	60	/	/	/	/	/
PODS-002	2	/	/	/	55	/	/	/
PO4DS-004	10	2	120	175	50	/	/	220
PO5DS-001	10	4	120	175	105	220	/	300
PODS-004	4	2	/	/	/	/	235	/
PO2DS-001	2	/	60	/	80	/	/	/
PO4DS-001	4	/	60	85	50	/	245	/
PO5DS-001	10	4	120	175	105	220	/	300
PO5DS-002	10	2	/	30	20	100	100	200
PO4DS-003	4	2	120	85	/	200	300	/
PO2DS-003	2	/	120	85				
PO3DS-001	2	/	120	175	175			
PO4DS-004	10	2	120	175	50			220
PO3DS-005	6	/	30		20			300
PO3DS-003	4	2	240	175			390	
PO4DS-002	6	2	240	350			550	350

Tableau IV - 2-2 : Récapitulatif de tous les échantillons élaborés avec des éléments d'addition.

La comparaison directe des effets des différents ajouts métalliques sur la microstructure des sous-couches s'est révélée délicate. En effet, dans la majorité des cas, la teneur et le type d'élément d'addition ne sont pas les seuls paramètres changeant d'un échantillon à un autre, car, lors de cette étude exploratoire nous avons balayé un large domaine de compositions, avec des ajouts de platine, d'aluminium d'éléments réactifs et métalliques variés dans les sous-couches. Cette grande variété dans les compositions nous a conduit à ajuster empiriquement les durées de palier à haute température dans le SPS en fonction de l'échantillon à réaliser. L'analyse de la microstructure des sous-couches réalisées lors de cette étude préliminaire, permet néanmoins de dégager certaines tendances concernant l'effet des différents ajouts sur la microstructure des sous-couches réalisées. De nombreuses autres compositions sont élaborées dans le cadre de la thèse de S. Selezneff, focalisée sur l'effet des différents ajouts métalliques et des éléments réactifs dans les sous-couches γ - γ' élaborées par SPS

Tout d'abord, nous nous sommes intéressés à la formation éventuelle d'une couche d'oxyde d'élément réactif interne dans les sous-couches élaborées. En effet, même si des précautions ont été prises lors de la réalisation des dépôts (décapage ionique avant chaque dépôt), pendant la manipulation des échantillons (stockage dans des boîtes étanches sous argon jusqu'à l'introduction dans la machine de frittage flash), les dépôts doivent posséder un oxyde de quelques couches atomiques à leur surface. De plus, la réalisation de dépôts d'éléments réactifs à l'état non oxydé s'avère compliquée du fait

de la grande affinité de ces éléments pour l'oxygène. Les échantillons élaborés avec du Hf présentent des oxydes internes d'hafnium et répartis autour de l'ancienne interface entre le substrat et la sous-couche (Figure IV - 2-19). L'utilisation du décapage ionique avant chaque dépôt et la conservation sous atmosphère d'argon a permis de limiter la formation d'oxydes autour de l'ancienne interface. L'addition d'yttrium provoque cependant l'apparition de « pegs » en surface des sous-couches (Figure IV - 2-19). Cependant, pour la majorité des échantillons, nous n'avons pas observé d'oxyde interne d'élément réactif après élaboration.

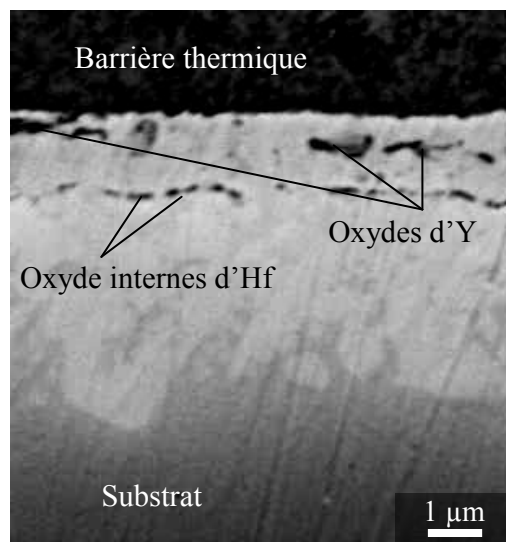


Figure IV - 2-19 : Cas marginal d'oxydation interne d'éléments réactifs (Hf, Y) après élaboration par SPS.

Nous avons pu comparer directement des sous-couches identiques en tout point sauf pour leur teneur en silicium (échantillons PO2DS-001 (80 nm de Si) et PO2DS-002 (320 nm de Si)). Les sous-couches sont également dopées en hafnium, avec un taux identique (dépôt initial de 60 nm de Hf) et seule une feuille de platine de 2 μm a été utilisée pour leur fabrication. Les cycles SPS sont identiques. La Figure IV - 2-20 montre les microstructures et les profils de composition de l'aluminium et du nickel dans les deux sous-couches. On observe qu'avec une teneur plus élevée en silicium, le nickel diffuse plus rapidement vers la surface. L'effet inverse est observé pour l'aluminium (Figure IV - 2-20). La présence d'une couche épaisse de silicium sur le substrat pourrait favoriser la diffusion du nickel par rapport à l'aluminium. En effet, le nickel diffuse beaucoup plus rapidement que l'aluminium dans le silicium ($D_{\text{Ni/Si}} = 4.10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ [314] et $D_{\text{Al/Si}} = 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ [315]). Ceci pourrait favoriser l'apparition de γ plus rapidement dans l'échantillon le plus fortement dopé en silicium (Figure IV - 2-20, a et b).

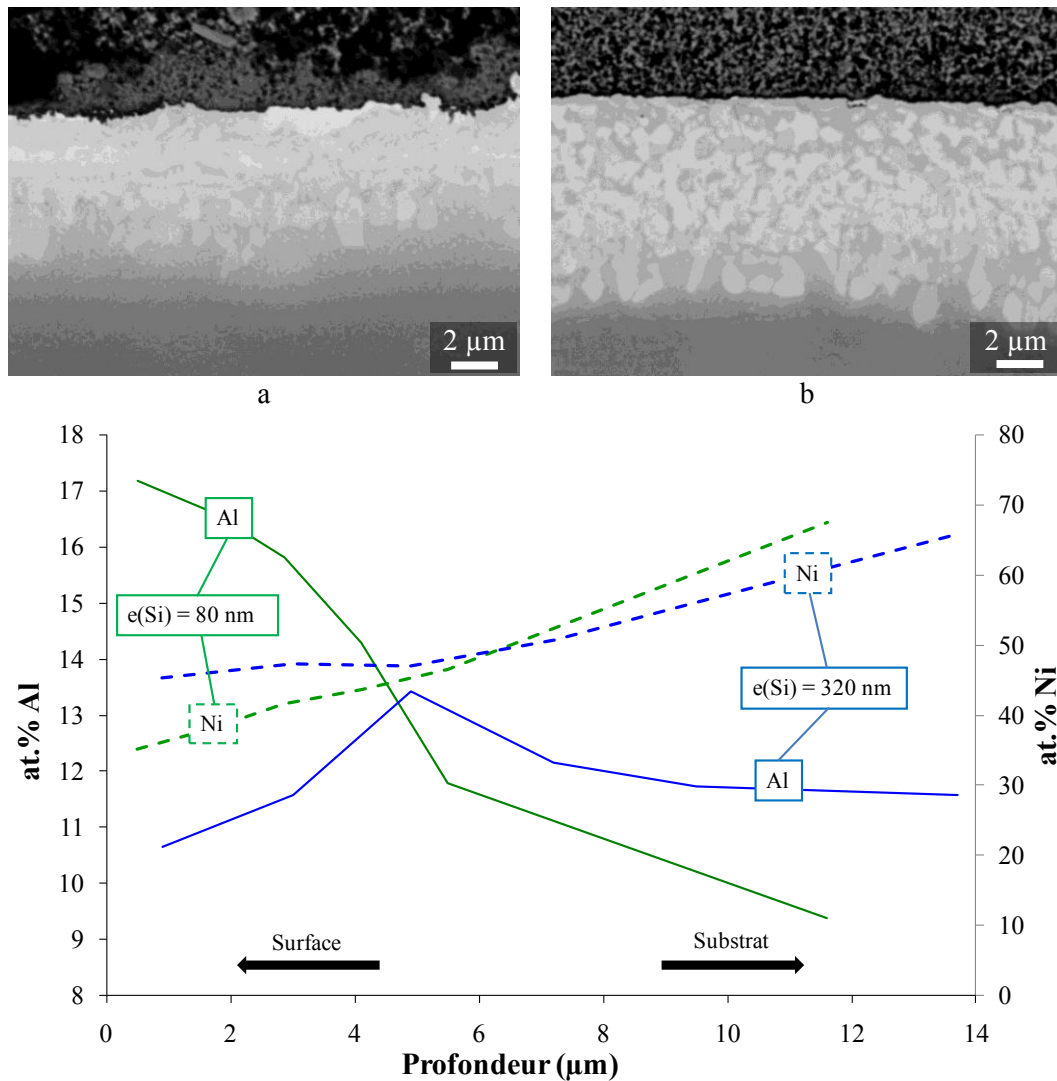


Figure IV - 2-20 : Microstructure de sous couches dopées en Hf et Si. En (a) dopage faible en Si, la phase γ' est majoritaire. En (b) dopage élevé en Si, la proportion de phase γ augmente. c : Comparaison des profils de diffusion de l'aluminium (traits pleins) et du nickel (pointillés) dans les échantillons faiblement (vert) et fortement (bleu) dopés en silicium.

Pour les sous-couches élaborées avec de faibles épaisseurs de platine (2 à 5 μm), nous avons observé une phase riche en argent resolidifiée dans la barrière thermique (Figure IV - 2-21, a). La température de fusion de l'argent est de 962°C, et, il peut former une solution solide avec le platine pour des teneurs inférieures à 30 at.% et avec le nickel pour des teneurs inférieures à 3% à 1100°C. L'argent se retrouve donc majoritairement en solution dans le platine. En cours de procédé, le platine diffuse vers le substrat et le nickel vers la surface extérieure. Ce faisant, l'argent reste « confiné » majoritairement dans la zone située entre le front de diffusion du nickel et la surface extérieure. Lorsque le nickel rejoint la surface, l'argent est ségrégué sous forme d'ilots, qui peuvent fondre et être rejetés dans la barrière thermique lorsque la température dépasse la température de fusion de l'argent. Ce mécanisme basé sur la solubilité de l'argent dans les différentes phases est schématisé sur la Figure IV - 2-22.

Lorsque des feuilles de 10 μm de platine sont utilisées pour la fabrication des sous-couches, ce phénomène est limité pour des raisons d'éloignement avec la surface

(l'argent est déposé sur le substrat avant traitement SPS, il est donc sous la feuille de platine). Dans ce cas, Le nickel et l'aluminium du substrat diffusent également vers la surface, et, même si la solubilité de l'argent est faible dans γ et γ' , la quantité d'argent est si faible par rapport à la quantité de nickel, qu'il peut être totalement solubilisé.

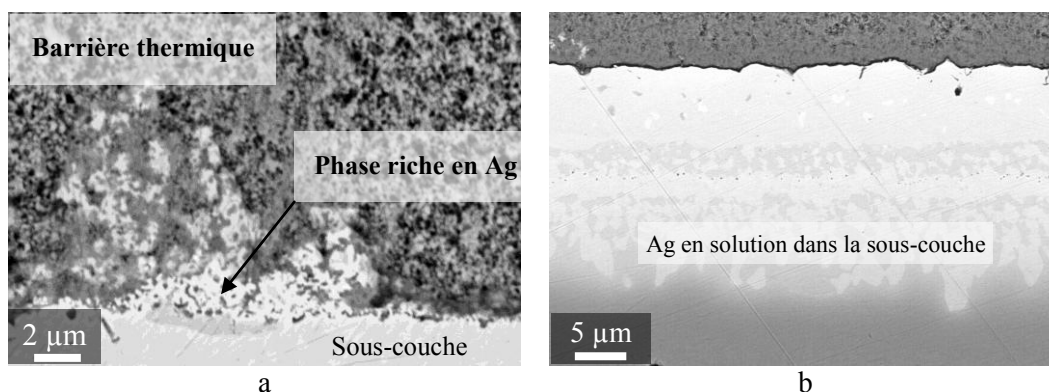


Figure IV - 2-21 : (a) : Présence d'une phase riche en argent dans la barrière thermique lorsque la sous-couche est réalisée avec une faible épaisseur de platine ($2\ \mu\text{m}$). (b) : L'argent est en solution solide lorsque l'épaisseur de platine est plus importante ($10\ \mu\text{m}$).

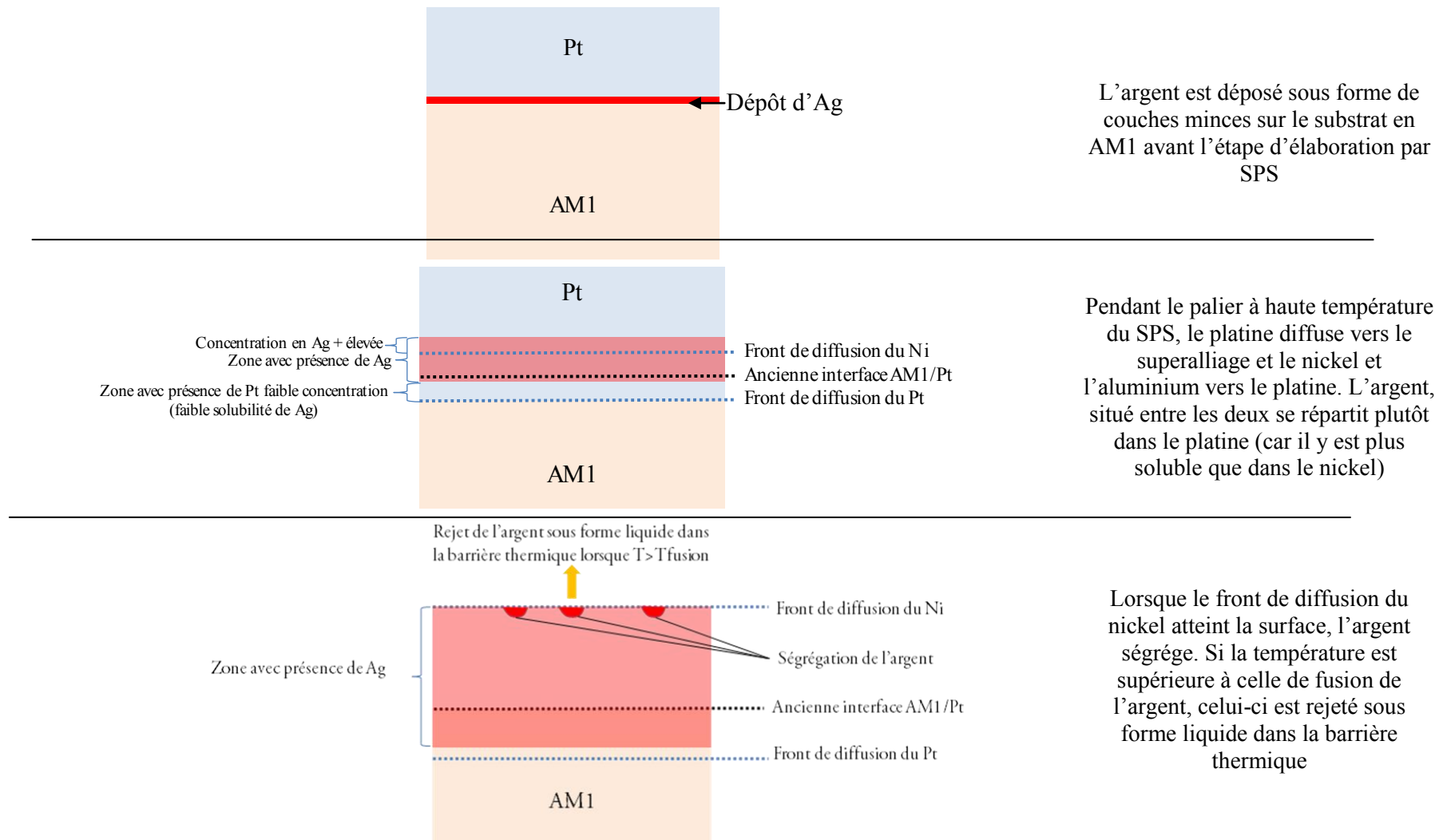


Figure IV - 2-22 : Phénomènes de diffusion lors de l'élaboration par SPS d'une sous-couche contenant de l'argent.

Nous n'avons pas constaté de particularité microstructurale lorsque de l'or est ajouté aux sous-couches. Les analyses EDX réalisées suggèrent une mise en solution dans les différentes phases présentes.

Pour le cuivre, peu d'échantillons ont été observés après élaboration. Néanmoins, le cuivre semble se retrouver en solution solide dans les phases présentes.

IV - 3. Proto-TGO

L'adhérence de la barrière thermique, et la résistance à l'oxydation des systèmes complets, sont dépendantes de la formation d'un TGO, adhérent et protecteur, sur la sous-couche. L'alumine α est l'oxyde qui présente les meilleures caractéristiques pour remplir cette fonction. Pour les systèmes existants, la sous-couche est pré-oxydée avant le dépôt de la barrière thermique par EB-PVD ou par projection plasma, afin de former ce TGO ^[316]. Dans le cas de l'élaboration par SPS, tous les constituants du système sont réalisés en une seule étape, dans un milieu à faible pression partielle d'oxygène et en présence de graphite. En effet, l'atmosphère dans le SPS est soit une pression réduite d'air (entre 5 et 10 Pa) ou une atmosphère d'argon avec présence de graphite. Nous allons discuter des mécanismes de formation du TGO dans ces conditions.

Nous allons détailler dans cette section les observations réalisées sur des TGO formés pendant le procédé SPS sur différents échantillons. Nous verrons les différentes morphologies observées en relation avec les paramètres d'élaboration, et proposerons plusieurs hypothèses de formation de ces oxydes.

Plusieurs observations au microscope électronique à balayage et en transmission ont confirmé la présence de ce que nous avons appelé un proto-TGO entre la sous-couche et la barrière thermique après SPS. La dénomination proto-TGO fait référence au fait que ce TGO est formé pendant l'élaboration du système, et non au cours de son vieillissement. Les premières observations relatives à ce proto-TGO ont été publiées ^[291] et présentées à l'ICMCTF en avril 2010 (San Diego, CA, USA).

- Deux morphologies de proto-TGO ont été mises en évidence par diffraction des électrons au microscope électronique en transmission.

- **Le premier type de proto-TGO** observé est de l'alumine amorphe, qui a été retrouvée entre la sous-couche et la barrière thermique en zircone yttrée après un cycle SPS de 10 minutes à 1150°C sous basse pression d'air (5-10 Pa) (Figure IV - 3-1). En effet, nous n'avons pas pu faire diffracter la couche d'alumine observée par DEAS-MET.

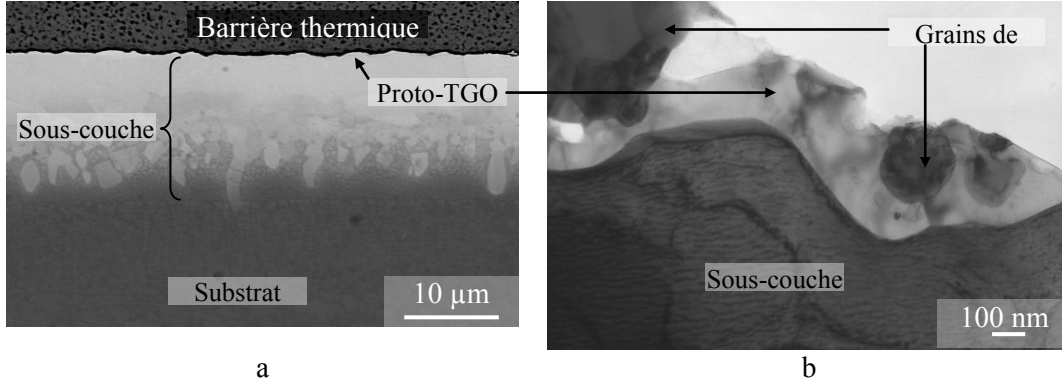


Figure IV - 3-1 : Proto-TGO d'alumine, formé sur une sous-couche après un cycle SPS de 10 minutes à 1150°C sous air avec présence de zircone (barrière thermique). La couche d'oxyde apparaît comme amorphe après essai de diffraction électronique au MET.

Cette alumine, visible également au microscope électronique à balayage, a été observée sur des sous-couches préparées avec et sans ajout d'aluminium. Pour la provenance de l'oxygène, trois sources possibles ont été identifiées. **La première source** est l'air contenu dans l'espace inter-granulaire de la zircone yttrée située sur les feuilles métalliques. Nous avons évalué le rapport entre l'oxygène contenu dans la porosité de la barrière thermique et celui du proto-TGO formé :

$$\frac{n_{O_{YSZ}}}{n_{O_{p-TGO}}} = \frac{4}{3} \cdot \frac{e_{YSZ}}{e_{p-TGO}} \cdot \frac{P_{O_2} \cdot M_{Al_2O_3} \cdot p}{R \cdot T \cdot \rho_{Al_2O_3}}$$

Où p_{O_2} est la pression partielle d'oxygène dans la chambre du SPS à température ambiante, e_{YSZ} et p sont l'épaisseur et la porosité de la barrière thermique (entre 0 et 1); $\rho_{Al_2O_3}$ et $M_{Al_2O_3}$ sont la densité et la masse moléculaire de l'alumine amorphe. Les gaz contenus dans la porosité de la barrière thermique sont supposés parfaits. Pour des taux de porosité compris entre 10 et 50% et une épaisseur de barrière thermique entre 100 et

500 µm, le rapport $\frac{n_{O_{porosité}}}{n_{O_{p-TGO}}}$ est toujours inférieur à 1.3×10^{-11} . En ajoutant la quantité

d'oxygène initialement présente dans l'espace intergranulaire des barrières électriques en alumine situées de part et d'autre de l'assemblage (2 x 1 mm d'alumine), ce rapport reste inférieur à 2.10^{-10} . La quantité d'oxygène contenue dans la porosité de la barrière thermique, est donc de loin insuffisante pour être entièrement responsable de la formation du proto-TGO.

La deuxième source possible est l'oxygène contenu dans la chambre du SPS. La pression partielle d'oxygène dans la chambre dépend de l'équilibre entre les flux de gaz entrant et sortant de la chambre, et la cinétique de réaction entre l'air et le graphite à haute température. Le logiciel HSC Chemistry (*Chemistry Software*) a été utilisé pour calculer la pression d'équilibre entre de l'air à 5 Pa (avec 20% d'oxygène) et du graphite solide. A 1100°C, cette pression d'équilibre vaut environ 10^{-18} Pa. Or, dans ces conditions de pression partielle d'oxygène et de température, l'alumine est facilement

formée (la pression partielle d'O₂ d'équilibre entre l'alumine et l'aluminium à 1100°C est de 10⁻³⁴ Pa). Il peut donc y avoir une contribution de cette source d'oxygène dans la formation du proto-TGO observé.

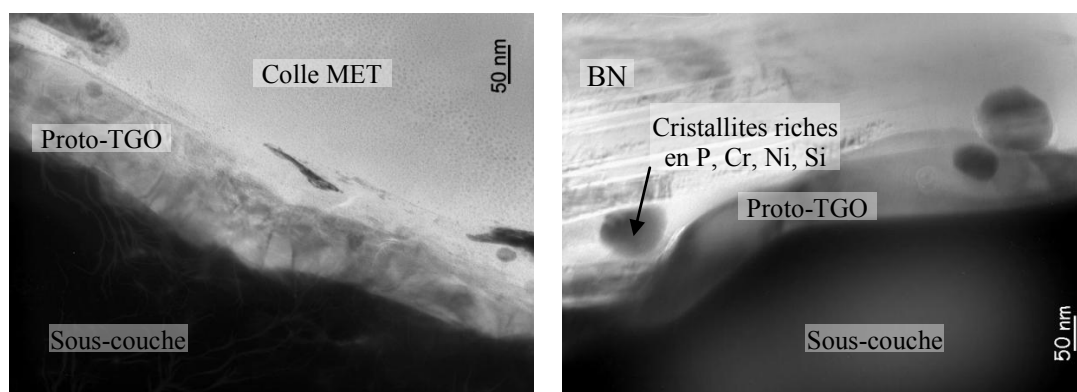
Enfin, **la troisième source** identifiée est l'oxygène libéré en tant que produit de la réduction partielle de la zircone yttrée au contact de l'aluminium ou du platine de surface.

Xue *et al.* [317] ont démontré que le platine peut réagir avec la zircone à 1300°C pour former du zirconium métallique pouvant par la suite diffuser dans le platine. Cette réaction s'accompagne d'une libération d'oxygène, cependant Xue *et al.* [317] ont montré qu'elle ne se produit pas en dessous de 1300°C. De plus, si l'alumine est formée avec l'oxygène de la zircone, alors le zirconium métallique devrait diffuser dans la sous-couche. Nous avons cherché, en vain, des traces de zirconium métallique dans la sous-couche à l'aide d'une microsonde de Castaing.

La formation de l'alumine amorphe observée serait donc due à un apport d'oxygène de la chambre du SPS jusqu'à la sous couche via des infiltrations dans les interstices des éléments de la matrice.

On observe dans le proto-TGO d'alumine amorphe des cristallites de zircone yttrée. La présence de ces grains de zircone pourrait jouer un rôle dans l'adhérence de la barrière thermique sur le TGO en formant une zone mixte Al₂O₃-YSZ à l'interface entre le proto-TGO et la barrière thermique [318]. Levi *et al.* [319] et Stiger *et al.* [320] ont montré que lors de la transformation de l'alumine de transition en alumine α , la zircone solubilisée précipite et participe à l'adhérence de la barrière thermique.

- **Le deuxième type de proto-TGO** observé, est constitué d'alumine α plus fine (≈ 50 nm) que dans le cas précédent (Figure IV - 3-2). Celle-ci a été observée lorsque la sous-couche est élaborée seule (sans barrière thermique), sous atmosphère d'air ou d'argon, et en utilisant du nitrure de bore pour protéger le revêtement de la carburation. Lorsque l'argon est utilisé, la chambre est purgée deux fois avant de débiter l'élaboration. La pression partielle d'oxygène dans la chambre pendant le traitement SPS est donc de 1 Pa (correspond au niveau d'impureté en oxygène dans l'argon à 1 atm utilisé). Cet oxygène est donc disponible pour former le proto-TGO comme dans le cas du premier type de proto-TGO. De plus, nous avons observé, par analyses GDMS du nitrure de bore, que celui-ci contient 6 pds.% d'oxygène dissout. La formation du proto-TGO, peut donc se faire avec l'oxygène présent dans BN et dans l'atmosphère de la chambre. La couche d'alumine observée dans le cas de l'utilisation du nitrure de bore est plus fine que lorsque de la zircone est utilisée. Ceci est dû au fait qu'elle soit cristallisée en phase α et que la diffusion de l'oxygène dans la phase α est beaucoup plus lente dans la phase α que dans l'alumine amorphe.



a

b

Figure IV - 3-2 : Proto-TGO (alumine alpha) formés sur des sous-couches avec utilisation de nitrure de bore sous différentes atmosphères. a : air 5 Pa, b : argon, 1 atm.

Par ailleurs, il existe une relation d'épitaxie possible entre le nitrure de bore hexagonal et l'alumine α . La Figure IV - 3-3 montre la relation entre les mailles cristallographiques de ces deux composés. Les plans (001) du nitrure de bore contenant uniquement du bore se superposent parfaitement aux plans (001) contenant de l'oxygène de l'alumine α dans la direction [001]. Les paramètres de maille utilisés pour l'alumine α sont $a=b=4.844 \text{ \AA}$, $c=13.272 \text{ \AA}$, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$ [321]. et pour le nitrure de bore : $a=b=2.5 \text{ \AA}$, $c=6.65 \text{ \AA}$, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$ [322]. La présence de nitrure de bore sur la surface de la sous-couche pourrait donc favoriser la formation de l'alumine α par épitaxie pendant les premiers instants de l'oxydation.

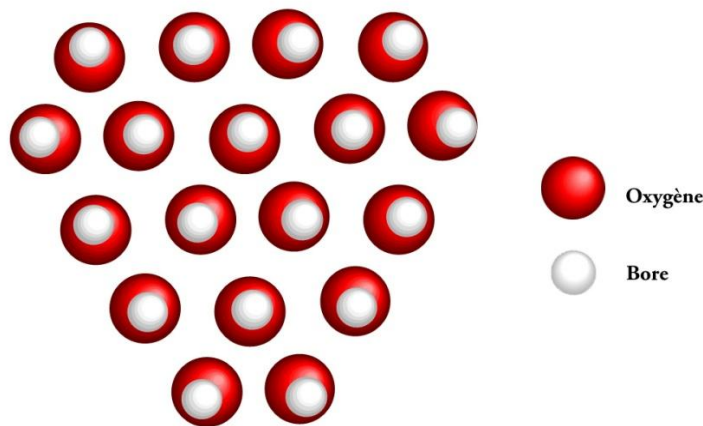


Figure IV - 3-3 : Relation d'épitaxie $(001)_{h-BN} // (001)_{\alpha-Al_2O_3}$, $[001]_{h-BN} // [001]_{\alpha-Al_2O_3}$ existante entre le nitrure de bore hexagonal et l'alumine α . Observation selon la direction [001].

Nous avons également retrouvé des cristallites riches en P, Cr, Ni et Si dans le nitrure de bore restant sur les échantillons après élaboration. Le phosphore et le silicium sont présents dans le nitrure de bore avant élaboration (140 ppm de P et 5 pds.% de Si). Le chrome et le nickel proviennent de la sous-couche et peuvent provenir d'un oxyde spinelle formé en surface de la couche d'alumine.

IV - 4. Barrière thermique SPS

IV - 4.1 Porosité

Les propriétés thermiques et mécaniques de la barrière thermique dépendent fortement de la morphologie de sa porosité. Ceci est parfaitement illustré par les différences de comportements observées entre les barrières thermiques déposées par projection plasma ou par EB-PVD [107] possédant pourtant un volume poreux équivalent (de l'ordre de 8 à 28% pour les barrières thermiques EB-PVD [323, 324] et de 15 à 20% pour les barrières thermiques déposées par projection plasma [141]). Les barrières thermiques élaborées par SPS sont fabriquées à partir de poudres et densifiées sur un substrat. De nombreux paramètres rentrent en jeu dans le contrôle de la porosité (fraction volumique, orientation et forme des pores) du matériau final. Parmi les plus importants on note :

- la température (et les éventuels gradients de température), le temps et la pression lors du frittage ;
- la granulométrie et la géométrie des poudres utilisées ;
- la présence ou non d'un substrat (toujours présent dans notre cas) ;
- la présence ou non d'un activateur de frittage (ici nous n'en n'avons pas utilisé) ;
- le mécanisme de frittage activé (selon la température et l'atmosphère) ;
- les matériaux à fritter ;
- le procédé de frittage utilisé (ici, le SPS).

La porosité des barrières thermiques élaborées par SPS est équiaxe à tortuosité 3D (Figure IV - 4-1).

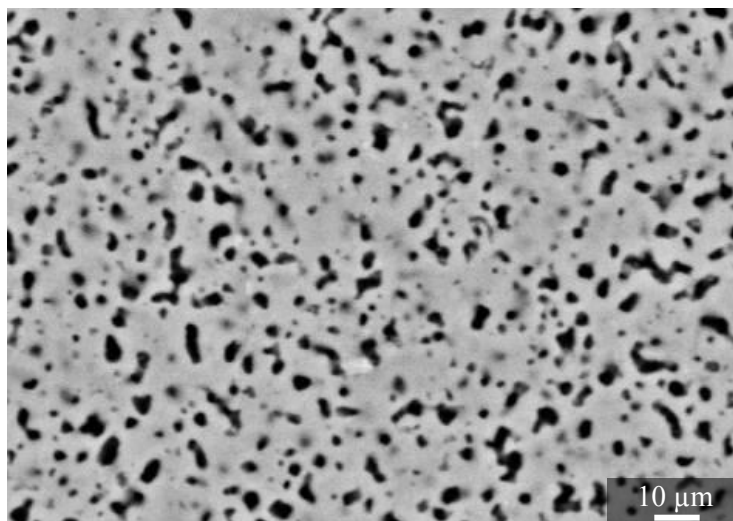


Figure IV - 4-1 : Morphologie de la porosité d'une barrière thermique en zircone yttrée élaborée par SPS.

La quantification de la porosité par analyse d'image requiert un nombre important d'images ^[141]. L'analyse quantitative n'a pas été entreprise sur nos échantillons, mais cependant nous avons observé certaines caractéristiques comme la présence de gradients (Figure IV - 4-2) ou une orientation des pores par rapport à la direction d'application de la pression (Figure IV - 4-3).

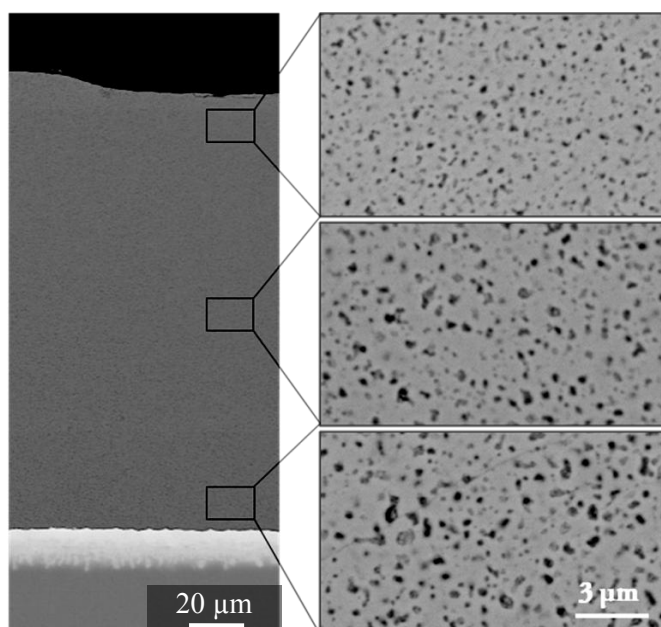


Figure IV - 4-2 : Évolution de la morphologie poreuse le long de l'axe longitudinal d'une barrière thermique SPS

Nous nous sommes intéressés à la directionnalité de la porosité afin d'identifier un possible rôle du substrat dans le frittage de la barrière thermique et de la pression dans le SPS. Pour cela, nous avons réalisé une analyse de l'orientation des pores des images MEB obtenues à différents endroits de la barrière thermique. Les images sont tout d'abord seuillées, puis, les particules représentant la porosité sont approximées par des ellipses. La direction des pores est assimilée à celle du grand axe de l'ellipse. La Figure IV - 4-3 présente les résultats de l'orientation des pores de la barrière thermique, observée à trois endroits par rapport au TGO.

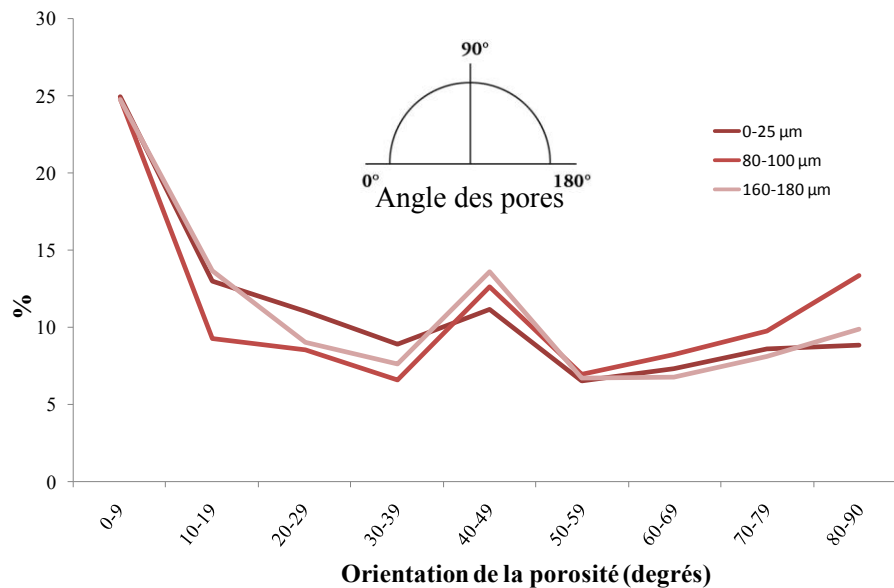


Figure IV - 4-3 : Répartition de l'orientation de la porosité d'une barrière thermique SPS à différents endroits (proche substrat, mi-épaisseur, surface extérieure).

Le nombre de pores orientés entre 0 et 9° est important car le logiciel de traitement d'image utilisé (imageJ) y comptabilise les pores circulaires. Nous nous rapprochons ici de la distribution statistique pour chaque zone de la barrière thermique (9 classes soit en moyenne 11% de la population totale dans chaque classe). L'influence de la position est quasiment nulle sur l'orientation de la porosité. On remarque une population légèrement supérieure à la moyenne pour la classe comprenant l'orientation à 45°. Ceci indique la direction privilégiée de l'écoulement se produisant lors du frittage de la céramique (cisaillement maximal).

L'orientation de la porosité ne présente pas de tendance importante. Nous nous sommes également intéressés à la distribution de la taille des pores à différents endroits des barrières thermiques SPS. La Figure IV - 4-4 montre une influence importante du substrat sur la taille de la porosité. En effet, les distributions à des distances de 80-100 µm et 160-180 µm du TGO sont beaucoup plus resserrées vers les valeurs de pores petites que la distribution à 0-25 µm. L'ensemble substrat-TGO bloque le mouvement des particules proches de sa surface dans le plan du revêtement et limite ainsi le frittage. La taille des pores est donc plus grande à proximité de cette interface (caractéristique du frittage d'une poudre sur un substrat ^[325, 326]). Ce gradient de porosité est donc inhérent à la technique de fabrication que nous avons utilisée. Si on peut craindre une faible adhérence de la barrière thermique sur le TGO lié à une surface de contact plus faible on peut, en revanche, penser qu'une porosité plus faible vers la surface extérieure

améliorera les performances en érosion et en corrosion par les CMAS, et qu'une porosité plus importante proche du substrat participera à diminuer la conductivité thermique de la barrière.

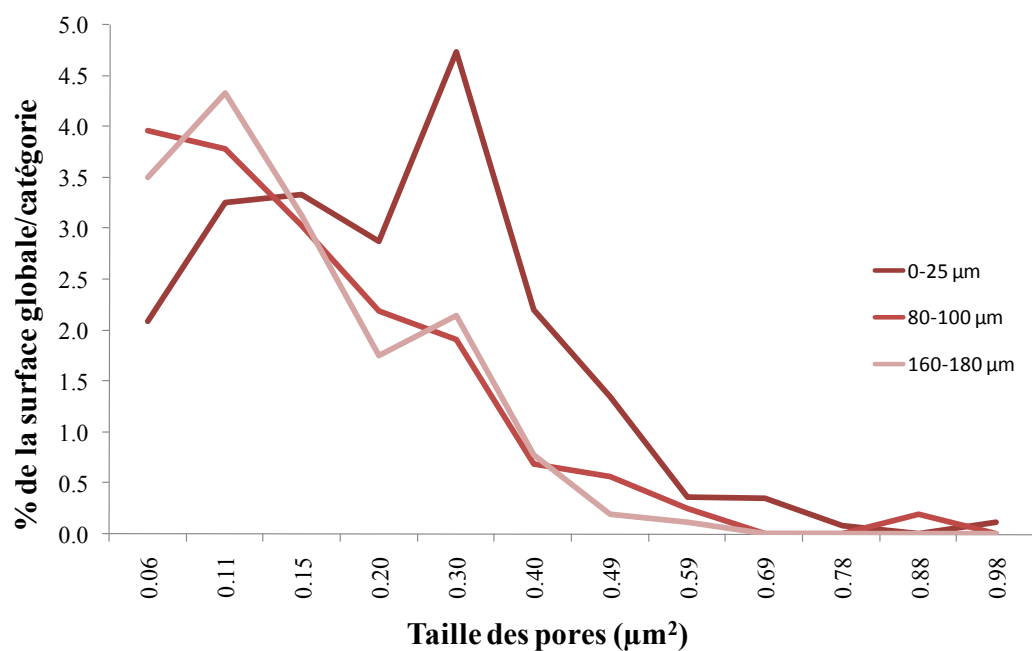


Figure IV - 4-4 : Distributions de la taille des pores, à différents endroits d'une barrière thermique SPS

IV - 4.2 Conductivité thermique

L'objectif de cette partie n'est pas de présenter une étude complète de la conductivité thermique de la zircone yttrée mise en forme par SPS. Nous avons simplement évalué cette conductivité dans l'intervalle de température 100-700°C (domaine limité par l'appareil utilisé). Les valeurs de conductivité obtenues ont ensuite été comparées aux valeurs de conductivité des barrières thermiques élaborées par projection plasma et par EB-PVD trouvées dans la littérature.

Les mesures ont été réalisées sur une pastille de zircone yttrée (8 mol.% Y_2O_3) possédant la même microstructure que les barrières thermiques réalisées par SPS (porosité isotrope de $20 \pm 5\%$, taille des pores : de 200 nm à 1 μm). Poulain a montré dans sa thèse^[327] avec l'appui des travaux de Youngblood *et al.*^[328], Slifka *et al.*^[329], Cabannes *et al.*^[330] et Schwingel *et al.*^[331], que les transferts radiatifs dans la zircone yttrée polycristalline pouvaient être négligés aux températures de fonctionnement des barrières thermiques. De plus, Klemens *et al.*^[332] appuient ces observations, et ajoutent que la présence de pores à raison de 1% volumique ayant une taille de 1 μm , serait suffisante pour diminuer de deux tiers le transfert radiatif dans une couche de zircone yttrée de 250 μm d'épaisseur.

Dans notre travail, la diffusivité thermique d'une pastille de zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium (8 at.% Y_2O_3) frittée par SPS dans les mêmes conditions que les barrières thermiques, a été mesurée entre 100 et 700°C à l'ICMCB par la méthode du laser flash. Chaque valeur de diffusivité correspond à une moyenne de dix mesures. La conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$) de la pastille a ensuite été calculée grâce à la relation suivante :

$$\lambda = \alpha . \rho . C_p$$

Ou α représente la diffusivité thermique ($m^2.s^{-1}$), ρ la masse volumique ($kg.m^{-3}$) et C_p la capacité thermique massique ($J.kg^{-1}.K^{-1}$) du matériau. Les valeurs de C_p proviennent de la thèse de B. Leclercq^[333]. Afin de prendre en compte le changement de densité avec la température, nous avons utilisé le coefficient de dilatation de la zircone yttrée cubique donnée par Kisi *et al.*^[334], proche des valeurs de la zircone tétragonale données par Schubert *et al.*^[335] (i.e. : $10.5 \times 10^{-6} K^{-1}$).

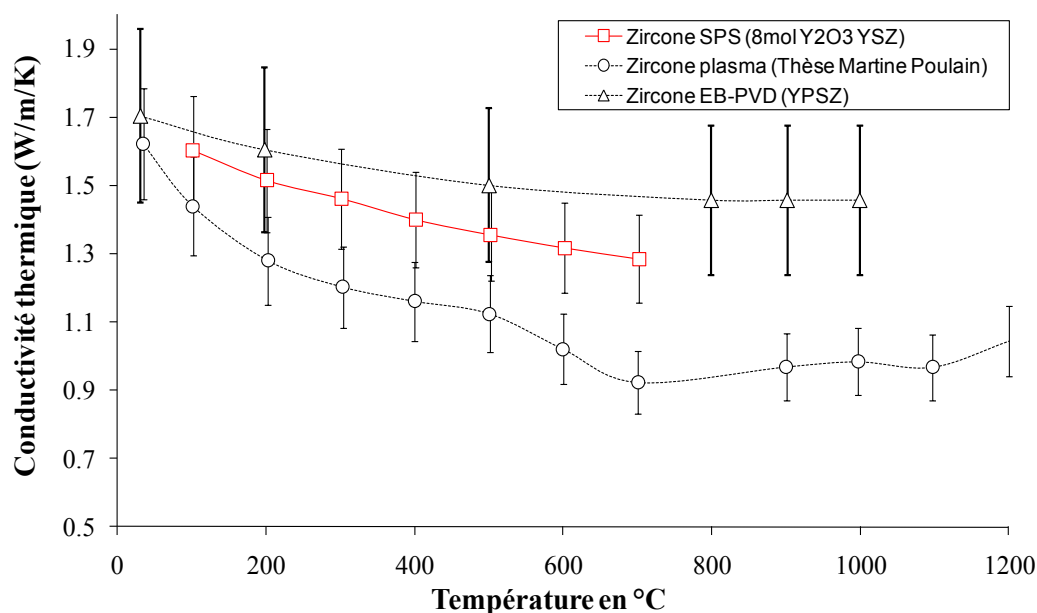


Figure IV - 4-5 : Comparatif des conductivités thermiques de barrières thermiques SPS avec de la zircone dense de différentes tailles de grains et de barrière thermique plasma^[327, 336]

La morphologie poreuse particulière des barrières thermiques SPS permet de bloquer les chemins de conduction thermique présents dans les barrières thermiques EB-PVD (colonnes et espaces intercolonnaires, $\lambda=1.5-1.9 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [107]), mais n'est pas aussi efficace que les séparations perpendiculaires au flux thermique, présentes dans les barrières thermiques déposées par projection plasma ($\lambda=0.8-1.1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [107]). Il en résulte une conductivité thermique intermédiaire pour les barrières thermiques SPS ($\approx 1.4 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

IV - 5. Comportement en oxydation cyclique des barrières thermiques SPS

Le comportement en oxydation cyclique des sous-couches $\gamma\text{-Ni}+\gamma'\text{-Ni}_3\text{Al}$ modifiées platine est étudié depuis une dizaine d'années^[49, 337] car ce type de sous-couche offre une meilleure compatibilité chimique et mécanique avec les superalliages à base de nickel sur lesquels elles sont déposées. Les sous-couches $\gamma\text{-}\gamma'$ ne souffrent pas non plus de la transformation martensitique de β , ni de la transformation $\beta \rightarrow \gamma'$ ayant lieu lors de l'oxydation prolongée par consommation de l'aluminium. Les revêtements $\gamma\text{-}\gamma'$ sont également moins sujets au *rumpling*^[65, 73] que les revêtements $\beta\text{-(Ni,Pt)Al}$. Afin de garder les sous-couches aluminiformes le plus longtemps possibles pour conserver leur caractère protecteur, leur taux d'aluminium doit être le plus haut possible tout au long de leur utilisation. Les sous-couches $\gamma\text{-}\gamma'$ sont beaucoup moins riches en aluminium (environ 20 at.%) que leurs homologues β (environ 50 at.%). C'est pourquoi il est important d'essayer de limiter les pertes en aluminium. Deux moyens sont alors possibles pour ce faire : diminuer la cinétique d'oxydation et empêcher le départ de l'aluminium par interdiffusion dans le substrat. L'ajout d'éléments réactifs permet - entre autres - de diminuer la cinétique d'oxydation^[338], et il est également avancé que l'effet du platine sur l'activité de l'aluminium contribue à maintenir l'aluminium dans le revêtement^[58, 60]. La diminution de la cinétique d'oxydation

permet également de diminuer les contraintes mécaniques dans le TGO lors du cyclage thermique ^[339].

Nous aborderons dans cette partie le comportement cinétique en oxydation isotherme et cyclique des sous-couches élaborées. Nous nous intéresserons également aux changements de phases observées en cours de cyclage et à l'évolution de la rugosité des sous-couches. Nous détaillerons également l'évolution de la barrière thermique en cours de cyclage thermique.

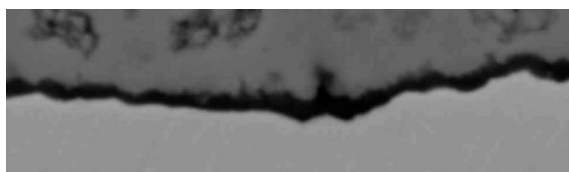
IV - 5.1 Oxydation des sous-couches

Dans cette section nous présentons différents aspects du vieillissement des systèmes barrière thermique SPS (sous-couche, TGO et barrière thermique) : cinétique d'oxydation isotherme et cyclique, évolution de la rugosité en cours de cyclage thermique, apparition de porosité en cours de vieillissement, effet des éléments réactifs sur la rugosité et la cinétique d'oxydation, effet de la déformation de la sous-couche sur l'adhérence de la barrière thermique.

IV - 5.1.1. Cinétique d'oxydation

Dans cette partie nous nous intéresserons à la cinétique de croissance du proto-TGO lors de traitements thermiques isothermes à 1100°C. Comme précédemment décrit, ce traitement thermique sert à obtenir les phases souhaitées dans la sous-couche, à faire croître le TGO et à le transformer en alumine alpha, ainsi qu'à brûler les résidus de papyex pouvant rester en surface des revêtements. Nous déterminerons également la cinétique d'oxydation des sous-couches lors de cyclages thermiques longue durée (de 120 à 1025 cycles d'une heure à 1100°C).

Nous nous sommes intéressés à la cinétique d'oxydation des sous-couches présentant le troisième type de microstructure (α - γ') décrit au § IV - 2.2. L'épaisseur des oxydes formés après 5h, 10h et 15h d'oxydation isotherme, a été mesurée par analyse d'image (Figure IV - 5-1) (méthode décrite au § II - 4.3).



a

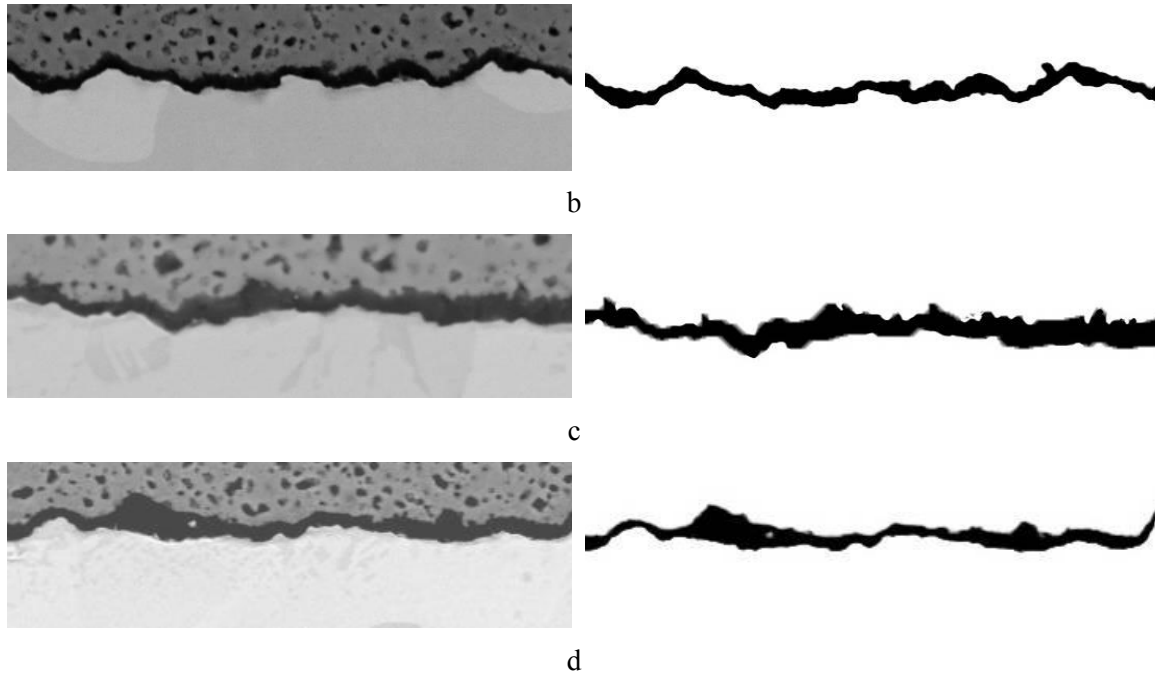


Figure IV - 5-1 : Mesure des épaisseurs d'oxyde après différentes durées de traitement thermiques à 1100°C sous air d'une sous-couche α/γ' . (a) : après élaboration, (b) : 5h, (c) : 10h, (d) : 15h.

Les constantes cinétiques d'oxydation ont été calculées à partir de ces mesures et des hypothèses suivantes (Figure IV - 5-2). Le premier oxyde formé lors de l'élaboration (proto-TGO) est de l'alumine (amorphe ou α). Dans les deux cas, après le recuit à 1100°C, il devient de l'alumine α (des analyses par diffraction des rayons X et par spectroscopie de fluorescence de $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ avec un spectromètre Raman l'on confirmé). Donc la totalité de l'oxyde formé participe à la barrière de diffusion en alumine α . Dans ces conditions, la constante parabolique d'oxydation k_p ($\text{mg}^2/\text{cm}^4/\text{s}$) peut être calculée selon l'équation suivante ^[340] :

$$k_{p \text{ app}} = \frac{(e_{TT}^2 - e_{\text{proto-TGO}}^2) * \Delta_{\text{malumine}}^2}{t}$$

Ou e_{TT} est l'épaisseur de l'oxyde (μm) après traitement thermique d'une durée t (s), $e_{\text{proto-TGO}}$ est l'épaisseur du proto-TGO (μm) mesurée sur l'échantillon après élaboration par SPS. Δ_{malumine} (mesurée à partir des épaisseurs) représente le gain de masse par cm^2 pour une couche d'alumine de $1\mu\text{m}$ d'épaisseur ($0.185 \text{ mg}/\text{cm}^2$). L'obtention de sous-couches alumino-formeuses avec une constante parabolique d'oxydation similaire celle du système de référence SNECMA AM1/ β -(Ni,Pt)Al/YSZ EB-PVD SPS est un résultat extrêmement encourageant, car pour ces résultats nous n'avons pas utilisé d'additions d'éléments réactifs.

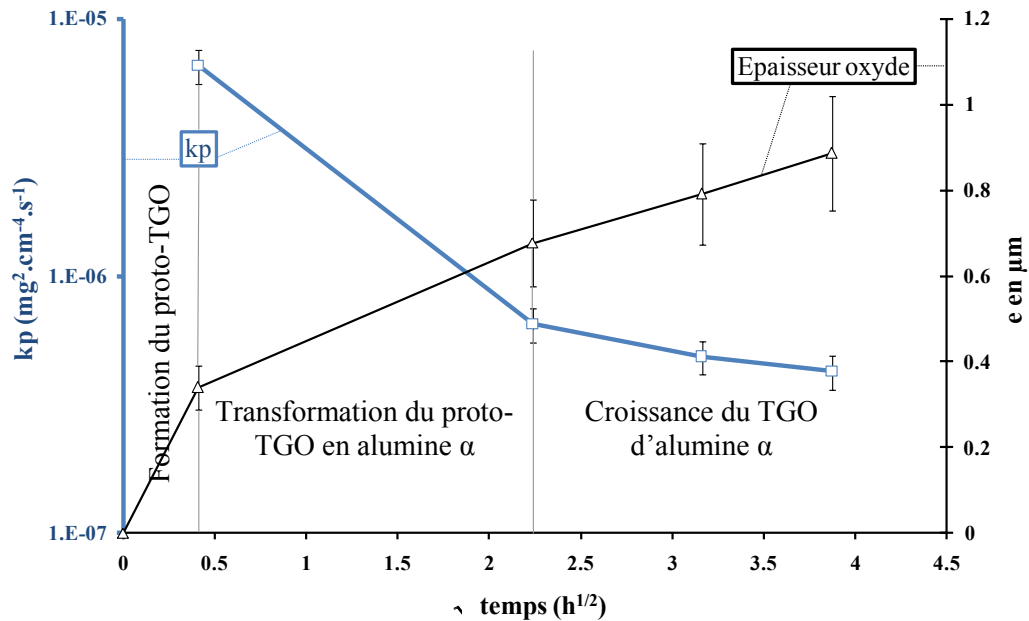


Figure IV - 5-2 : Épaisseurs d'oxydes et constantes paraboliques d'oxydation mesurées pour des sous-couches γ - γ' obtenues après traitements thermiques d'une sous-couche α/γ' fabriquée par SPS.

La Figure IV - 5-2 montre les valeurs des constantes cinétiques d'oxydation isothermes dans le cas d'un proto-TGO formé sous une barrière thermique de zircone yttrée. On remarque deux régimes d'oxydation sur la Figure IV - 5-2. Un premier, correspondant à la formation du proto-TGO dans le SPS avec une cinétique relativement rapide ($\sqrt{t} \leq 0.5h^{1/2}$). Ensuite le proto-TGO se transforme en alumine α (transition entre les

deux régimes d'oxydation) et celle-ci croît à son tour ($2.25h^{1/2} \leq \sqrt{t}$) de plus en plus lentement. Lorsque la cinétique d'oxydation est contrôlée par la diffusion, la valeur de k_p devrait être constante au cours du temps, cependant, elle diminue légèrement et lentement au cours du traitement thermique. Ceci peut être dû au grossissement des grains du TGO au cours du traitement thermique, faisant diminuer la diffusion aux joints de grains par rapport à la diffusion en volume. L'erreur relative sur les valeurs de k_p est estimée à 15% par la méthode utilisée. Les valeurs de k_p correspondent à de l'alumine α et tendent vers celles d'alumino-formeurs performants ^[341] (la constante parabolique d'oxydation de l'alumine sur β -NiAl monocristallin à 1100°C vaut $1.5.10^{-7} \text{ mg}^2/\text{cm}^4/\text{s}$ ^[341]).

Les sous-couches γ - γ' réalisées ont été soumises à des tests longs d'oxydation cyclique. Des mesures d'épaisseur d'oxydes ont été effectuées au microscope électronique à balayage à différents moments de la durée de vie des systèmes (120-300-500 et 1025 cycles, selon les systèmes). Nous avons reporté sur la Figure IV - 5-3 - 5-3 les constantes cinétiques d'oxydation à 500 (mesurées entre 0 et 500 cycles) et 1025 cycles (mesurées entre 0 et 1025 cycles) pour des sous-couches γ - γ' fabriquées à partir de 5 μm de platine et 2 μm d'aluminium. À titre de comparaison nous avons également ajouté certaines valeurs de k_p à 1100°C de sous couches β -(Ni,Pt)Al déposées sur de l'AM1 ^[342].

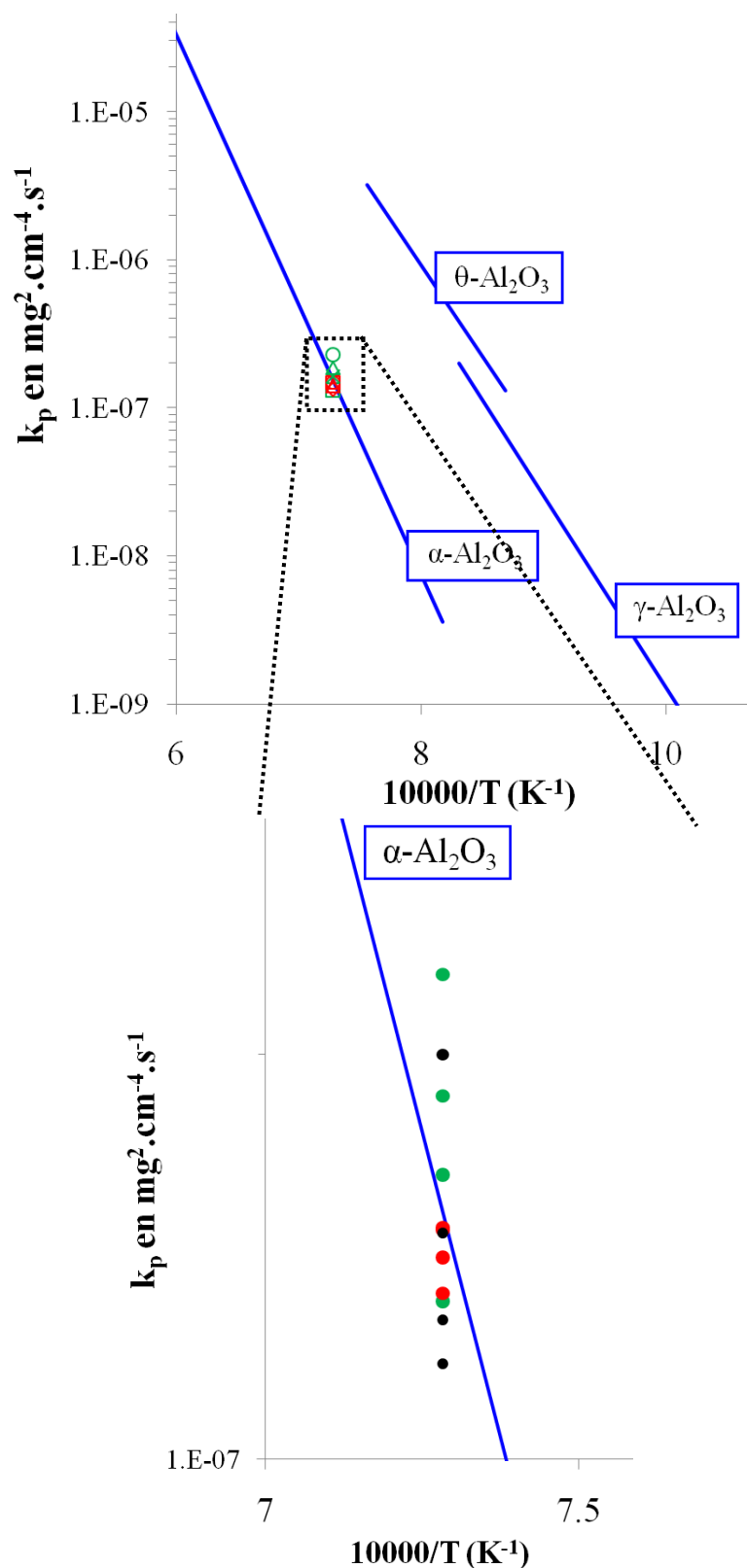


Figure IV - 5-3 : Constantes paraboliques d'oxydation mesurées après 500 cycles (vert) et 1025 cycles thermiques (rouge) d'1h à 1100°C sous air. Sous couche $\gamma-\gamma'$ non dopée. Les symboles noirs de la figure du bas sont les k_p mesurés pour des systèmes barrière thermique standard SNECMA ($AM1/\beta-(Ni,Pt)Al/YSZ$ EB-PVD entre 30 et 100h d'oxydation isotherme à

1100°C par thermogravimétrie^[342]. Référence des cinétiques d'oxydation : Brumm *et al.*^[341], Hindam *et al.*^[66].

Les k_p obtenus se situent dans les domaines de cinétique d'oxydation mesurés par Brumm *et al.*^[341] et Hindam *et al.*^[66], voire en dessous pour certains, même sans l'ajout d'éléments réactifs. Les sous-couches élaborées sont donc d'excellents alliages alumino-formeurs. Les valeurs des constantes paraboliques d'oxydation mesurées après 1025 cycles sont globalement plus faibles que celles mesurées après 500 cycles. Ceci vient du fait qu'il peut y avoir un grossissement des grains du TGO en cours d'oxydation comme expliqué plus haut. La dispersion des résultats se situe dans un facteur 2 ce qui dénote une bonne reproductibilité et une bonne qualité des sous-couches élaborées.

IV - 5.1.2. Effet des éléments réactifs (Hf, Y) de Si et des éléments d'addition (Au, Ag, Cu)

Dans le Chapitre I, nous avons reporté les effets que peut avoir l'addition d'éléments réactifs sur le comportement en oxydation des alliages chromino et alumino-formeurs (effets sur la cinétique d'oxydation et sur l'adhérence de la couche d'oxyde). Grâce à la rapidité d'élaboration du SPS, vingt cinq compositions différentes de sous-couches ont été élaborées et cyclées thermiquement au cours de cette étude, et chacune de ces compositions a été réalisée sur un échantillon unique (pion d'AM1 de 24 mm de diamètre et 2 mm d'épaisseur, voir Tableau IV - 2-2 au § IV - 2.5). La durée de palier à haute température du cycle SPS a été empiriquement modifiée en fonction de l'épaisseur de feuilles métalliques ajoutée (temps de palier de 1 à 20 minutes).

Afin de pouvoir sélectionner les compositions conférant les meilleures propriétés aux sous-couches, nous avons évalué les revêtements après 300 cycles thermiques d'une heure à 1100°C. Le nombre de cycles peut paraître faible par rapport à la durée de vie attendue pour des revêtements de ce type, mais il est suffisant pour différencier les comportements des différents revêtements et sélectionner les meilleures compositions. Nous avons donc choisi de comparer les échantillons selon certains critères qui sont :

- la nature du TGO formé. Ce critère en apparence simple contient également des informations implicites sur la cinétique d'oxydation (k_p) ;
- la rugosité de l'interface TGO/barrière thermique (R_a) ;
- l'adhérence du TGO sur la sous-couche ;
- la présence éventuelle de cavités dans la sous-couche.

Nous avons utilisé cette méthode semi-quantitative de classification des sous-couches, car nous n'avons pas quantifié l'adhérence du TGO sur la sous-couche ni mesuré précisément la répartition des cavités dans les revêtements. Ces deux paramètres ont été évalués qualitativement à partir des images en coupe des revêtements. A partir des évaluations des revêtements, nous avons classé les échantillons selon leur performance globale et cherché des corrélations entre des paramètres mesurables (k_p , R_a) et les compositions.

Certains effets sur la cinétique d'oxydation semblent émerger. Afin de comparer les sous-couches d'épaisseur différentes entre elles, les rapports quantité d'élément d'addition/ $e_{\text{revêtement}}$ ont été tracés en fonction du paramètre d'intérêt (constante cinétique d'oxydation ou R_a). Le taux d'yttrium semble augmenter la cinétique d'oxydation tandis que l'effet inverse est possible pour l'argent, mais trop peu de

données sont disponibles pour les faibles taux de dopage (Figure IV - 5-4). Il est difficile de tirer des conclusions quant à l'effet du hafnium et du silicium. L'or ne semble pas avoir d'effet sur la cinétique d'oxydation. Cependant, comme nous l'avons expliqué plus haut, les éléments d'addition sont rarement ajoutés seuls et des effets de combinaison peuvent être présents et rendent les données difficiles à décorrélérer. Concernant l'effet des différentes additions sur la rugosité des sous-couches, seul l'argent peut être ajouté aux sous-couches en quantité importante sans affecter la rugosité. Le cas du cuivre n'est pas traité car trop peu d'échantillons sont disponibles.

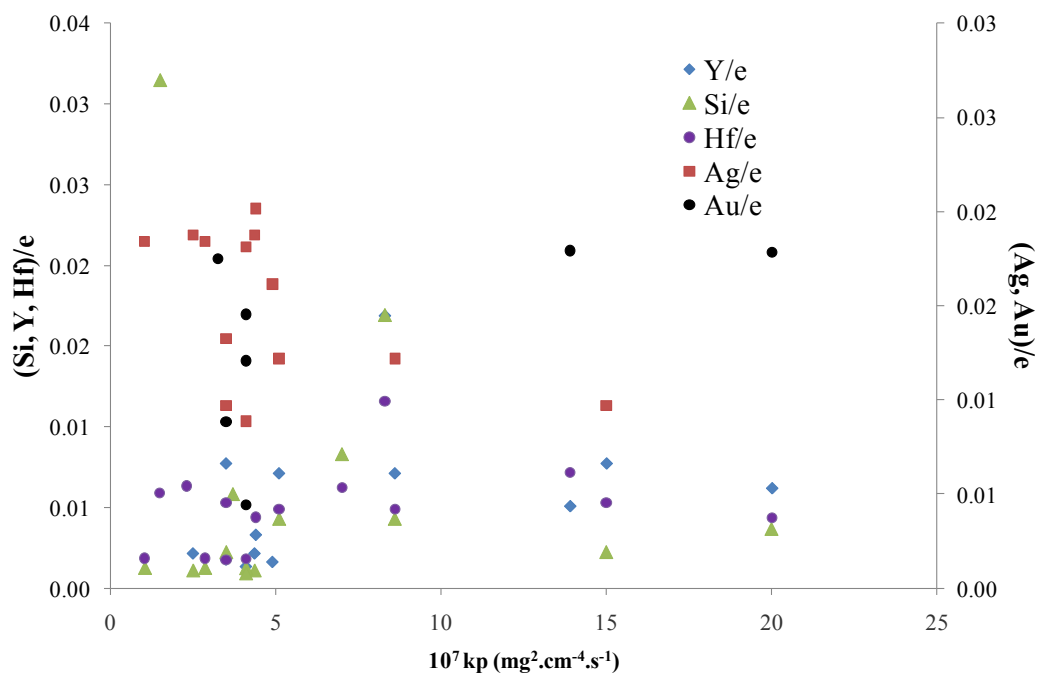


Figure IV - 5-4 : Influence des taux de Si, Y, Hf, Ag et Au sur la constante cinétique d'oxydation des sous-couches après 300 cycles thermiques à 1100°C.

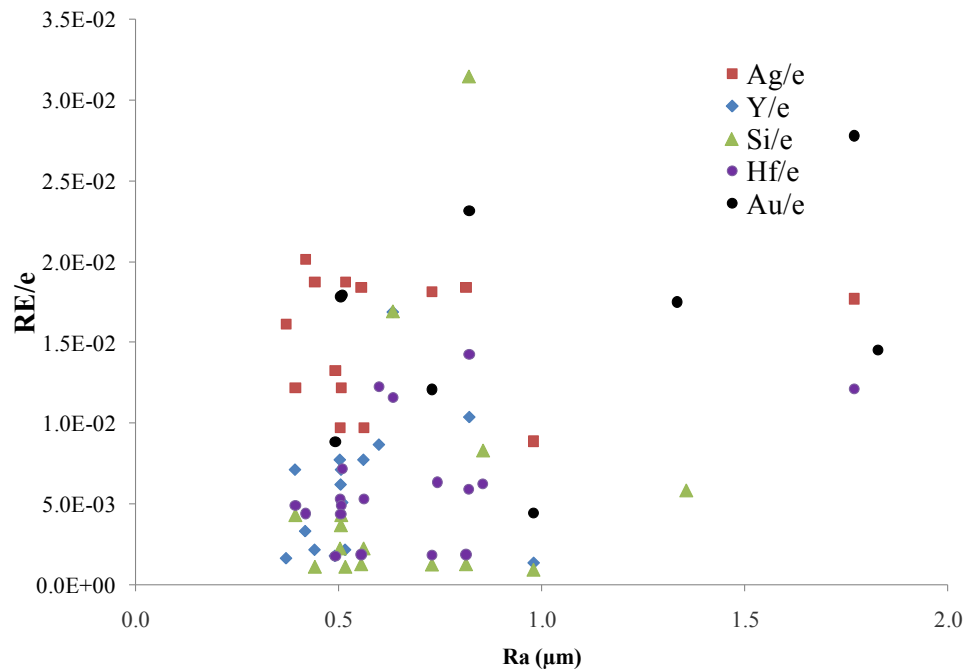


Figure IV - 5-5 : Influence des taux de Si, Y, Hf et Ag sur la rugosité (R_a) des sous-couches après 300 cycles thermiques à 1100°C.

L'observation des microstructures des revêtements donne quelques indications quant aux mécanismes possibles de l'effet de l'yttrium et de l'argent (Figure IV - 5-6).

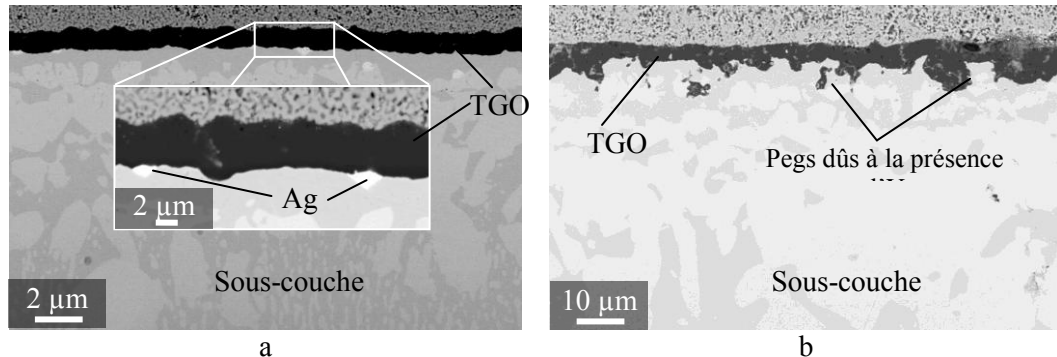


Figure IV - 5-6 : Sous-couches après 300 cycles thermiques. (a) : dopage avec Ag, (b) dopage avec Y.

L'argent ségrège sous la couche d'alumine car il est très peu soluble dans γ -Ni. La pression partielle d'oxygène étant trop faible sous le TGO en alumine, il n'est pas oxydé et reste confiné sous le TGO. La présence du TGO empêche l'argent non solubilisé d'être rejeté dans la barrière thermique (Figure IV - 2-21 et Figure IV - 2-22). L'yttrium présent sous le TGO, dont l'oxyde Y_2O_3 ainsi que les oxydes mixtes type $Y_3Al_5O_{12}$ sont plus stables que l'alumine, s'oxyde et forme des protrusions (pegs) le long des joints de grains de la sous-couche (Figure IV - 5-6, b), ce qui augmente la cinétique de croissance du TGO. La présence d'argent aux joints de grains de l'alumine pourrait avoir un effet similaire à celui du hafnium en retardant la transformation des alumines de transition en alumine α ^[338]. Dans le cas du hafnium, les grains d'alumine α alors formés sont plus gros et la cinétique de croissance diminuée. Cela reste à vérifier dans le cas de l'argent.

IV - 5.1.3. Transformation et évolution des phases en cours de cyclage thermique

Lorsqu'elles sont soumises à des hautes températures, les sous-couches de liaison voient leur composition se modifier au cours du temps. Sous l'effet des flux de l'oxydation et de l'inter-diffusion, la fraction volumique et la répartition des phases changent, ce qui peut induire des changements de volume importants lors des transformations de phase. C'est le cas pour les revêtements présentant la phase β -(Ni,Pt)Al, se transformant en γ' -Ni₃Al par perte d'aluminium à cause de l'oxydation et de la diffusion vers le substrat. Dans le cas des revêtements γ - γ' , la situation est différente car ils ne subissent pas de transformation avec un important changement de volume. Cependant, la répartition des phases γ et γ' évolue en cours de cyclage thermique. La phase γ apparaît après quelques heures d'oxydation sous le TGO (grains de phase γ visibles après 10h à 1100°C, voir caractérisation des sous-couches § IV - 2.2, Figure IV - 2-8). La phase γ est continue sous le TGO après 60 heures d'oxydation et continue de croître avec le TGO. Lors du vieillissement des sous-couches γ - γ' élaborées, nous n'avons pas observé de précipitation (par exemple de phases TCP) dans la zone d'interdiffusion entre la sous-couche et le superalliage.

IV - 5.1.4. Rugosité/rumpling

Si le faible taux d'aluminium des sous-couches γ - γ' par rapport aux sous-couches β , est vu comme un point faible, leur moindre propension au *rumpling* (déformations de surface par fluage de la sous-couche) en cours d'utilisation est souvent mise en avant [59, 70]. Ces déformations lors d'un cyclage thermique, sont liées aux différentes transformations de la phase β (transformation martensitique à chaque cycle [54, 70], et transformation progressive en phase γ' [70]). Les sous-couches γ - γ' sont donc censées moins se déformer que leur homologues β .

Nous avons donc cherché à quantifier les déformations de surface des sous-couches γ - γ' (voir § II - 4.2 pour la procédure de mesure du Ra). Les sous couches sont élaborées sur un substrat poli avec du papier SiC grade 600. Ne connaissant pas la rugosité induite par les dépôts d'éléments d'addition par PVD ni celle des feuilles métalliques utilisées pour fabriquer la sous-couche, la rugosité initiale est mesurée après l'étape d'élaboration par SPS. Celle des sous-couches β -(Ni,Pt)Al est plus importante car leur surface est sablée à l'alumine. Les deux types de sous-couches sont comparées dans des systèmes barrières thermique avec une barrière fabriquée par SPS pour les sous-couches γ - γ' et une barrière déposées par EB-PVD pour les sous-couches β . La Figure IV - 5-7 montre que l'augmentation de la rugosité des sous-couches γ - γ' n'est pas aussi rapide que celle des sous-couches β . (i.e. : sur les images de la figure, seule une partie de la zone analysée est présentée. Les mesures de Ra sont en réalité mesurées sur plusieurs centaines de μm).

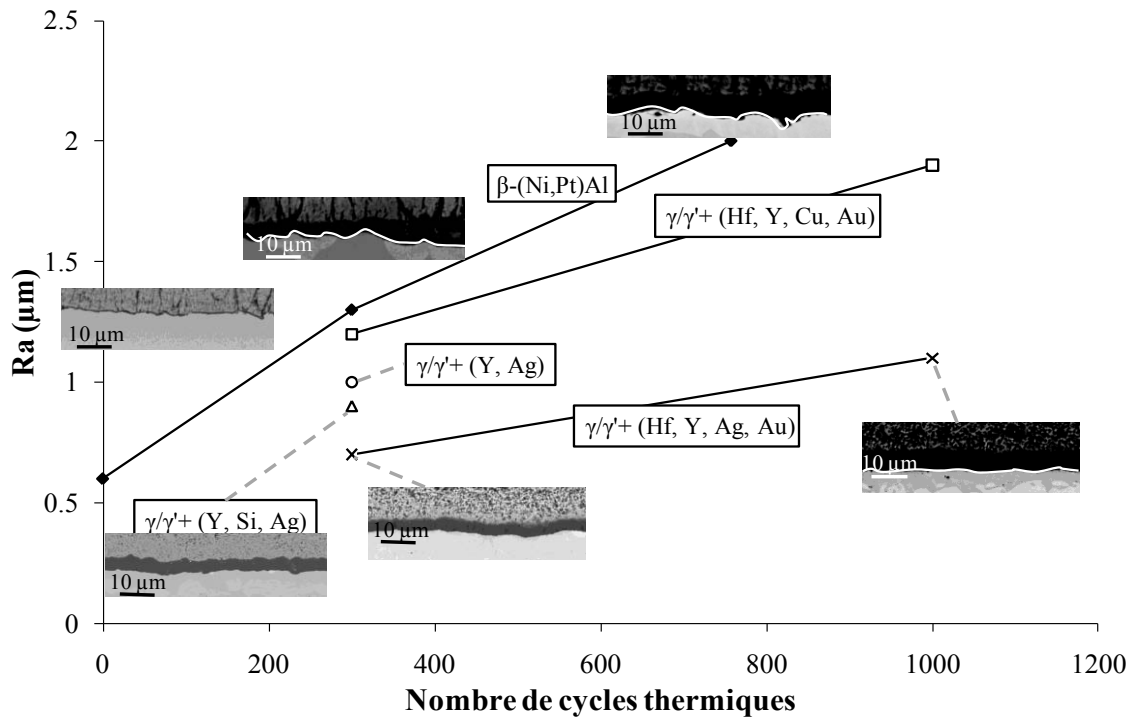


Figure IV - 5-7 : Évolution de la rugosité de l'interface TGO/barrière thermique en cours de cyclage thermique.

IV - 5.1.5. Porosité aux interfaces sous-couche/TGO et TGO/barrière thermique

La fin de vie des systèmes barrière thermique est liée à la délamination des différentes interfaces. Le plus souvent la délamination a lieu à l'interface sous-couche/TGO, mais il existe des cas où elle se produit à l'interface TGO/barrière thermique.

Le rôle de la porosité interfaciale (sous-couche/TGO) dans la durée de vie des systèmes barrière thermique est donc très important. Nous avons observé deux types de porosité dans nos systèmes se développant en cours de cyclage thermique.

Sur la Figure IV - 5-8 on peut voir la présence d'une cavité en surface d'une sous-couche (barrière thermique et TGO écaillés, fin de vie). La cavité s'est formée le long des joints de grains de la sous-couche (apparents en fond de cavité). Ce type de cavité a été très rarement détecté dans les systèmes SPS, notamment, jamais sur une image en coupe.

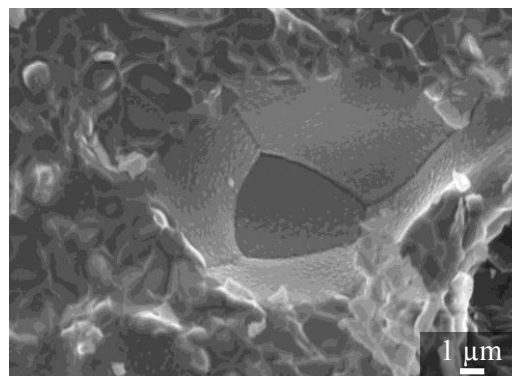


Figure IV - 5-8 : Coalescence de la porosité à l'interface sous-couche/TGO après 500 cycles d'1h à 1100°C.

Le second type de cavité observé se situe à l'interface entre le TGO et la barrière thermique. Plus précisément, on observe une décohésion de la structure poreuse de la barrière thermique dans une zone proche de l'interface avec le TGO dans les zones de déformation concaves (Figure IV - 5-9, a). Lorsque la déformation du TGO est moins importante, on ne retrouve pas ce type de décohésion (Figure IV - 5-9, b). Inversement, lorsque la déformation du TGO est dirigée vers la barrière thermique, on observe une accommodation de cette dernière par un frittage plus important sur quelques micromètres.

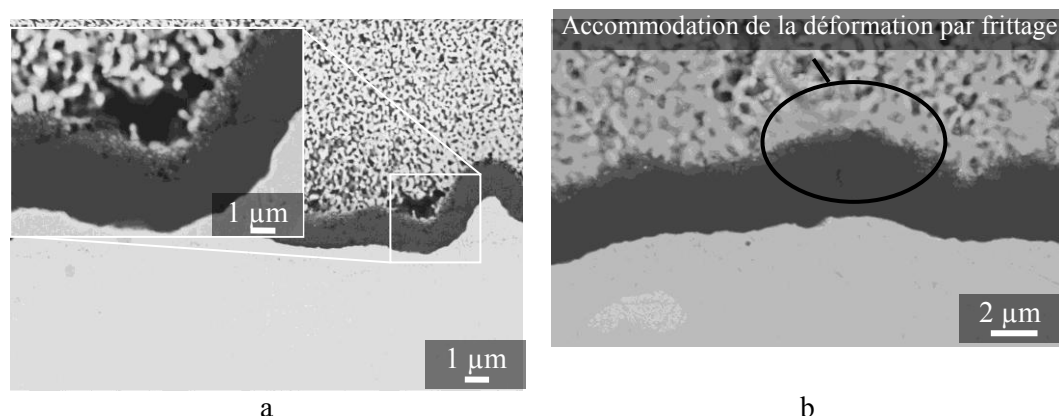


Figure IV - 5-9 : Décohésion dans la barrière thermique dans les zones proches de l'interface avec le TGO lorsque celui-ci présente une déformation concave (a). Bonne adhérence de la barrière thermique sur le TGO dans les zones peu déformées (b)

IV - 5.1.6. Porosité dans les sous-couches

Lors du cyclage thermique, les flux de matière de certains éléments majoritaires (Ni, Pt et Al) ont des sens opposés. La différence des vitesses de diffusion de ces éléments conduit à la formation de lacunes qui coalescent dans la zone d'interdiffusion entre la sous-couche et le substrat et forment des pores de type Kirkendall (Figure IV - 5-10). Ce phénomène a également été observé par Stacy *et al.* ^[140] et Vialas *et al.* ^[46] lorsque la sous-couche β devient γ - γ' . On remarque que les sous-couches γ - γ' élaborées par SPS sur de l'AM1 présentent moins de cavités que les sous-couches de l'*Oak Ridge National Laboratory* sur du René 142 ^[140].

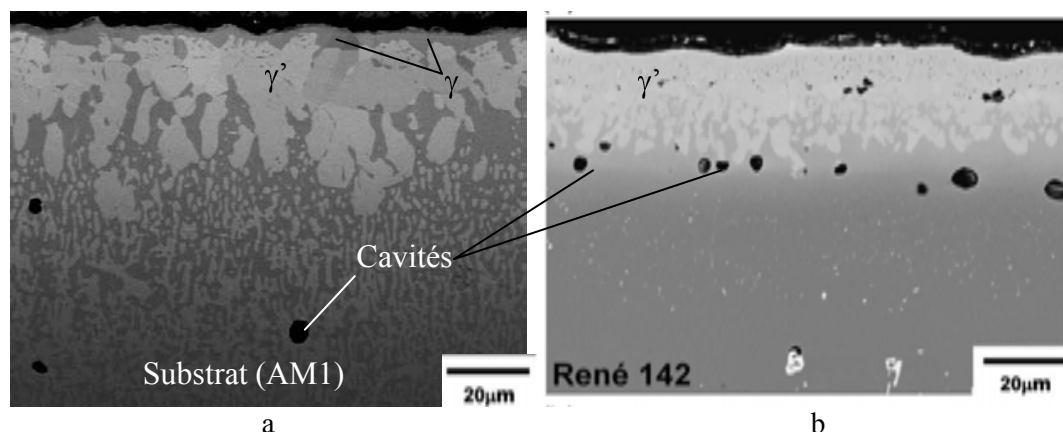


Figure IV - 5-10 : Cavités se développant dans la zone d'interdiffusion entre la sous-couche et le superalliage. a : après 500 heures à 1100°C pour une sous couche γ - γ' élaborée par SPS. b : après élaboration par dépôt électrolytique de platine puis aluminisation à 1050°C ^[140].

Même après des temps d'oxydation très longs (>1000h à 1100°C sous air), les sous-couches élaborées ne présentent pas de signe d'incompatibilité chimique avec le substrat dans la zone d'interdiffusion. Rappelons que cette caractéristique, un des avantages présumé des sous-couches γ - γ' , est ici confirmé dans le cas de revêtements élaborés par SPS.

IV - 5.2 Vieillessement des barrières thermiques

Lors du vieillissement des systèmes barrière thermique, la zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium subit un certain nombre de transformations propres à la microstructure d'origine. Les barrières thermiques EB-PVD sont sujettes à une modification de la microstructure individuelle des colonnes, ainsi qu'à une densification au niveau macroscopique des colonnes entre elles ^[343]. Les barrières thermiques déposées par projection plasma subissent une densification conduisant à une augmentation de leur conductivité thermique, une diminution de leur tolérance à la déformation, et finalement leur délamination.

Le mode de vieillissement des barrières thermiques fabriquées par SPS est différent de ceux des barrières thermiques EBPVD et plasma. Leur écaillage se produit à la périphérie des zones revêtues (pions revêtus sur une seule face).

Le Chapitre V est dédié à l'étude de l'endommagement spécifique des barrières thermiques SPS.

Chapitre V De l'endommagement thermomécanique et chimique des systèmes barrière thermique

*« Ô temps rongeur, et toi, envieuse
vieillesse, vous détruisez tout ! »
Ovide*

V - 1. Position du problème

Les systèmes barrière thermique sont soumis à de fortes contraintes thermomécaniques dans leur environnement d'utilisation. Leur comportement mécanique est d'autant plus important que dans un moteur, le premier écaillage, même local, de la barrière thermique génère un point chaud sur l'aube qui peut causer sa ruine si celle-ci est dimensionnée en prenant en compte la barrière thermique.

Plusieurs modèles prévisionnels de durée de vie des barrières thermiques EB-PVD ou plasma existent, et prennent en compte l'oxydation, la déformation de la sous-couche [15, 298, 344-346], l'érosion de la barrière thermique [212], et les contraintes liées à l'incompatibilité des coefficients de dilatation des différentes couches [55, 344, 347-351]. De nombreux autres paramètres régissent la durée de vie des systèmes barrière thermique (contraintes dans le TGO, adhérence du TGO sur la sous-couche, transformation de phases dans la sous-couche, frittage de la barrière thermique, phénomènes de corrosion) et, à ce jour, aucun modèle ne peut rendre compte de la totalité des phénomènes dans le calcul de la durée de vie d'un système barrière thermique [224].

Au cours de cette étude, l'écaillage des barrières thermiques fabriquées par SPS a été observé à l'œil nu, au microscope optique et par microscopie électronique à balayage, en surface et en coupe après cyclage thermique (500 ou 1000 cycles d'1h à 1100°C sous air avec 15 minutes de refroidissement jusqu'à T_{ambiante} entre chaque cycle). Ces observations sont détaillées ci-après et rendent compte d'un mécanisme différent de celui des barrières thermiques plasma et EB-PVD.

Afin de mieux comprendre les observations, un modèle mécanique élastique ne prenant en compte que les effets de la dilatation thermique a été calculé par éléments finis. Les résultats des simulations numériques nous donnent des informations complémentaires concernant la direction et la valeur de la contrainte principale maximale dans la barrière thermique après refroidissement. Les résultats sont présentés au § V - 2.3.

V - 2. Mécanismes d'écaillage en oxydation cyclique des barrières thermiques élaborées par SPS.

Lorsque la durée de vie des systèmes barrière thermique est étudiée, différents critères de fin de vie peuvent être choisis. La fin de vie peut correspondre à une surface écaillée de 20 ou 25% de la surface revêtue (critères industriels). On peut également choisir le premier écaillage, critère qui correspond mieux à la fin de vie des systèmes réels. En effet, un écaillage local d'une partie de barrière thermique crée une élévation de température de 100 à 200°C ce qui provoque une augmentation brutale de la cinétique d'oxydation, consommant l'aluminium puis les autres éléments de la sous-couche et finalement du substrat. Cette augmentation locale de température dégrade également les propriétés mécaniques du substrat (résistance au fluage et à la fatigue). La compréhension des mécanismes d'écaillage associés à un type particulier de barrière thermique est donc fondamentale lorsque l'on veut prédire leur durée de vie.

Au cours de cette étude, nous avons choisi les durées de cyclage thermique au terme desquelles les échantillons sont retirés du four puis observés (500 et 1000 cycles d'1h à 1100°C avec 15 minutes de refroidissement jusqu'à T_{ambiante}). Ces durées correspondent

aux tests habituellement réalisés sur le système industriel de référence AM1/ β -(Ni,Pt)Al/YSZ EB-PVD.

V- 2.1 Observations

Avant d'être cyclés thermiquement, les échantillons ont subi au moins une, parfois plusieurs découpes avec une microtrancheuse, et des nettoyages dans l'éthanol sous ultrasons. Cette préparation des échantillons a également été appliquée avant les observations au MEB et s'est montrée endommageante pour les interfaces fragiles ou les céramiques. Ces traitements sont certainement responsables d'une partie des dégradations observées. En effet, lors de la découpe, les échantillons sont dans un milieu aqueux et soumis à d'importantes vibrations. De plus les ultrasons sont connus pour initier et propager des fissures dans les milieux poreux ^[352]. Certains échantillons cependant, ne présentent pas de dommages importants après 1025 cycles thermiques, ce qui montre la robustesse de certains systèmes élaborés par SPS.

Sur la Figure V - 2-1, nous présentons un exemple d'échantillon revêtu d'un système barrière thermique de référence élaboré par SPS. La barrière thermique en 8YSZ fait 180 μm d'épaisseur, et la sous couche est élaborée à partir d'une feuille de 5 μm de platine et de 2 μm d'aluminium. L'ensemble a subi un traitement SPS de 10 minutes à 1100°C et un traitement thermique de 10h à 1100°C sous air avant cyclage thermique destiné à former la microstructure γ - γ' . Sur les vues macroscopiques, on remarque que l'écaillage commence sur le bord circulaire de l'échantillon (le bord extérieur d'origine). L'écaillage est également initié par le bord de coupe (droit) à partir de 159 cycles, et la propagation se fait uniquement par la périphérie de la barrière thermique.

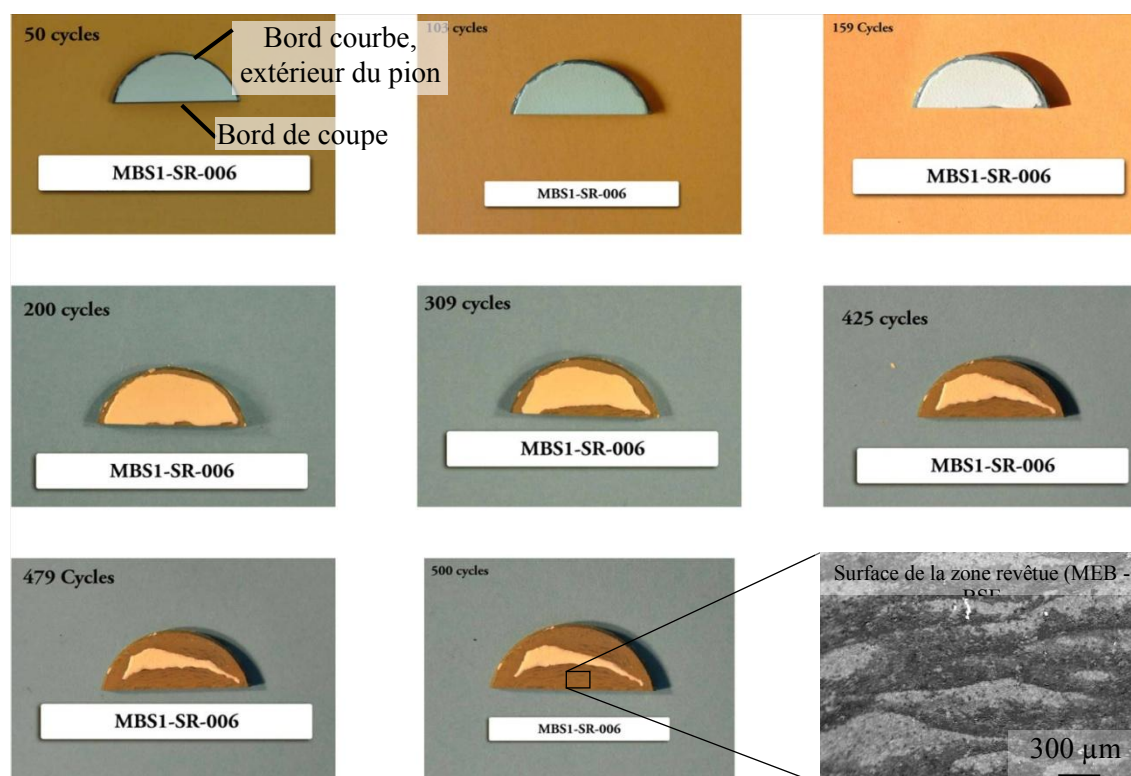


Figure V - 2-1 : Évolution de la surface d'un échantillon revêtu d'un système barrière thermique SPS de référence (barrière thermique SPS de 8YSZ et sous-couche γ - γ' non dopée sur AM1).

Il est intéressant de noter que l'écaillage se propage progressivement par petits incréments. On n'assiste pas à des délaminations à grande échelle de type cloquage comme dans le cas des barrières thermiques EB-PVD. L'écaillage des barrières thermique SPS semble donc être un phénomène de bords. Premièrement, car ce front d'écaillage est initié sur le bord des échantillons, et, deuxièmement, car celui-ci a lieu par propagation d'un front d'écaillage en bordure de la zone revêtue. L'utilisation de barrières électriques en alumine de part et d'autre des assemblages réalisés, impose le passage de la totalité du courant par la paroi de l'outillage (matrice en graphite). Pendant l'élaboration, les échantillons sont donc chauffés par conduction depuis la matrice. Les pions utilisés ont un diamètre suffisamment important (24 mm) pour qu'un gradient thermique y soit présent en cours de procédé. Ainsi, il pourrait y avoir une différence de porosité de la barrière thermique entre le centre et la périphérie de l'échantillon, qui pourrait être à l'origine de l'initiation de l'écaillage. L'écaillage se produisant sur la zone périphérique de la barrière thermique, cela signifie que le couple ténacité (ou énergie d'adhérence dans le cas d'une rupture interfaciale) -niveau de contrainte y est plus propice à la délamination de la barrière thermique qu'ailleurs. Nous n'avons pas évalué les énergies d'adhérence des différentes couches ni les valeurs de ténacité des différentes barrières thermiques en fonction de la porosité, cependant nous avons utilisé un modèle numérique par éléments finis pour évaluer les niveaux et directions de contraintes dans les assemblages réalisés (§ V - 2.3).

Après le passage du front d'écaillage, des marques régulièrement espacées sont laissées sur la surface écaillée. Une cartographie par EDX a montré que les zones claires (en imagerie par électrons rétrodiffusés) sont plus riches en éléments lourds comme le tantale et le tungstène (Figure V - 2-2), néanmoins, une couche d'alumine recouvre l'intégralité de la surface : de l'alumine (vérifié par analyses quantitatives par EDX).

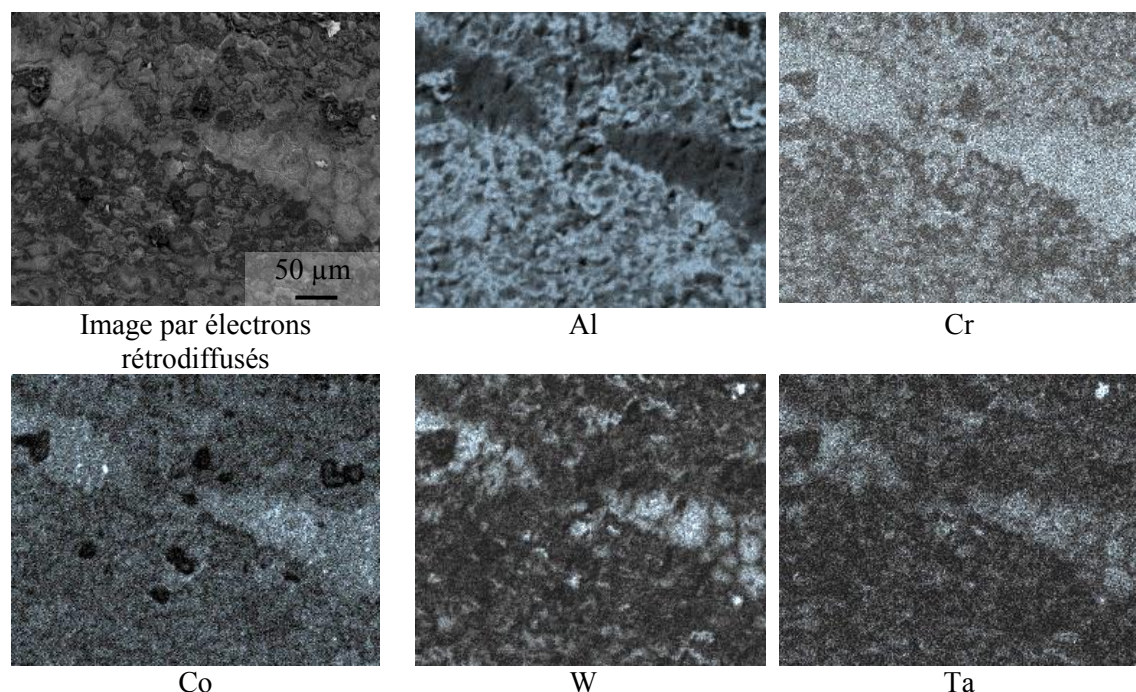


Figure V - 2-2 : Cartographie élémentaire EDX des empreintes périodiques laissées à la surface des échantillons écaillés.

Nous avons remarqué que les échantillons présentant les meilleurs comportements (vitesse d'écaillage les plus faibles), s'écaillent uniquement à partir du bord courbe (possédant un chanfrein de 300 µm) des échantillons (zone extérieure du pion lorsqu'il est introduit dans le SPS, V - 2.1). Les étapes de découpe et de nettoyage aux ultrasons des échantillons n'endommagent donc pas complètement les barrières thermiques SPS. Cette constatation n'est pas de la moindre importance si l'on compare nos systèmes aux barrières thermiques EB-PVD, qui peuvent s'écailler très facilement lorsqu'ils sont découpés ou soumis à un environnement humide ^[353]. Ces étapes de préparation, même si leurs conséquences ne sont pas quantifiables, sont de véritables tests pour l'adhérence des barrières thermiques.

Des observations plus détaillées de la surface et des bords de coupes des échantillons ont été réalisées pour comprendre le mécanisme d'écaillage des barrières thermiques SPS. Les observations de surface de la périphérie de la barrière thermique en cours d'écaillage montrent des faciès de rupture fragile inclinés entre 10 et 25° par rapport à la surface écaillée (Figure V - 2-3, b et c). Ces observations montrent que la formation des écailles se produit de la façon suivante :

- Soulèvement de l'ensemble barrière thermique/TGO par le coté extérieur de la partie revêtue (Figure V - 2-3, d), avec perte de l'adhérence au niveau de l'interface sous-couche/TGO.
- Propagation de la fissure formée à l'interface sous-couche/TGO sous la barrière thermique (Figure V - 2-3, a).

- Lorsque la fissure rencontre un défaut à cette interface (déformation importante de l'oxyde (Figure V - 2-3, a, e)), celle-ci est déviée, traverse le TGO et se propage dans la barrière thermique, guidée par le champ de contrainte existant.

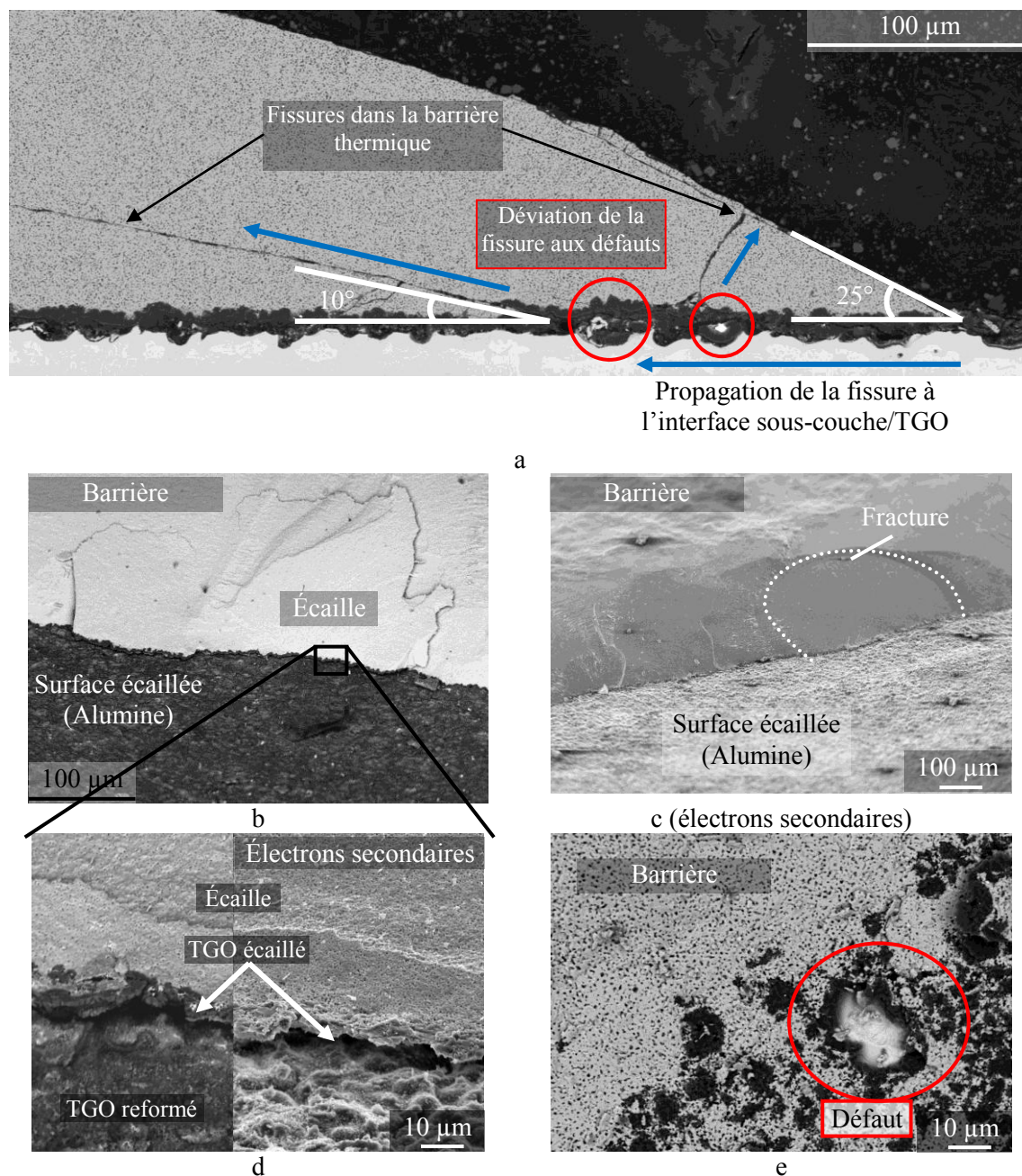


Figure V - 2-3 : Observations des étapes de l'écaillage d'une barrière thermique SPS. De petites écailles successives se forment à la périphérie de la barrière thermique. Images MEB en mode électrons rétrodiffusés si non précisé.

V - 2.2 Autres céramiques et barrières thermiques multicouches

Plusieurs autres systèmes de barrières thermiques complets ont été réalisés. Nous avons simplement fait varier la nature de la céramique et l'architecture des systèmes de barrières thermiques. Le Tableau V - 2-1 récapitule les différents assemblages réalisés.

	Assemblages
Monocouches céramiques	AM1/SC/8YSZ*
	AM1/SC/LZ
	AM1/SC/LZ7C3
	AM1/SC/2G8YSZ
Bicouches céramiques	AM1/SC/8YSZ/LZ
	AM1/SC/2G8YSZ/8YSZ

Tableau V - 2-1 : Différents types d'assemblages de barrière thermique réalisés. SC : Sous-couche SPS de référence. * : Système barrière thermique SPS de référence.

Pour les trois systèmes monocouches réalisés en plus du système de référence SPS, l'objectif était de pouvoir fixer en une seule étape, une couche céramique de plus faible conductivité thermique que la zircone stabilisée à l'yttrine sur la sous-couche et le substrat.

Nous n'avons pas agi sur la granulométrie des poudres utilisées, mais sur la température, la durée de palier, la vitesse de refroidissement, et la pression des cycles SPS, afin de consolider les différentes poudres sur les sous-couches.

Un écaillage brutal de la barrière thermique s'est produit en sortie de procédé SPS pour les revêtements à base de LZ. Ceci est probablement dû à un trop grand écart entre les coefficients de dilatation de la céramique et du substrat monocristallin ($\Delta\alpha \approx 7.10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Par comparaison entre l'AM1 et la zircone yttrée utilisée, $\Delta\alpha \approx 5 \text{ à } 6.10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Seule une fine couche (quelques μm) de LZ reste accrochée au proto-TGO et à la sous-couche après élaboration, prouvant la bonne compatibilité chimique entre la sous-couche et la poudre de LZ (Figure V - 2-4). Le cycle thermique du traitement SPS a été modifié afin de pouvoir faire adhérer cette barrière thermique LZ sur la sous-couche. La température du palier à haute température a été augmentée à 1200°C afin de consolider la céramique et la vitesse de refroidissement a été diminuée à $10^\circ\text{C}/\text{min}$ afin de laisser plus de temps à la sous-couche d'accommoder les contraintes thermomécaniques pendant le refroidissement. Malgré ces modifications, nous n'avons pas pu faire adhérer les barrières thermiques monocouches épaisses à base de LZ.

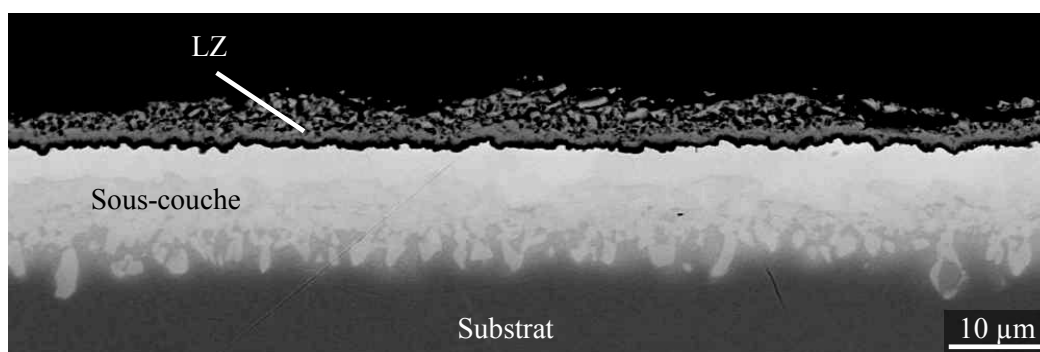


Figure V - 2-4 : Système barrière thermique élaboré avec une poudre de LZ. Rupture cohésive de la barrière thermique après élaboration, mais bonne adhérence de la barrière thermique sur la sous-couche (MEB – BSE)

Malgré une granulométrie plus élevée, la céramique 2G8YSZ présente le même comportement que 8YSZ lors de l'élaboration par SPS. La microstructure de la barrière

thermique résultante est plus grossière que celle des barrières thermiques élaborées avec 8YSZ, on y retrouve les agglomérats de la poudre de départ (Figure V - 2-5). Le même constat a été effectué avec les poudres de LZ et LZ7C3.

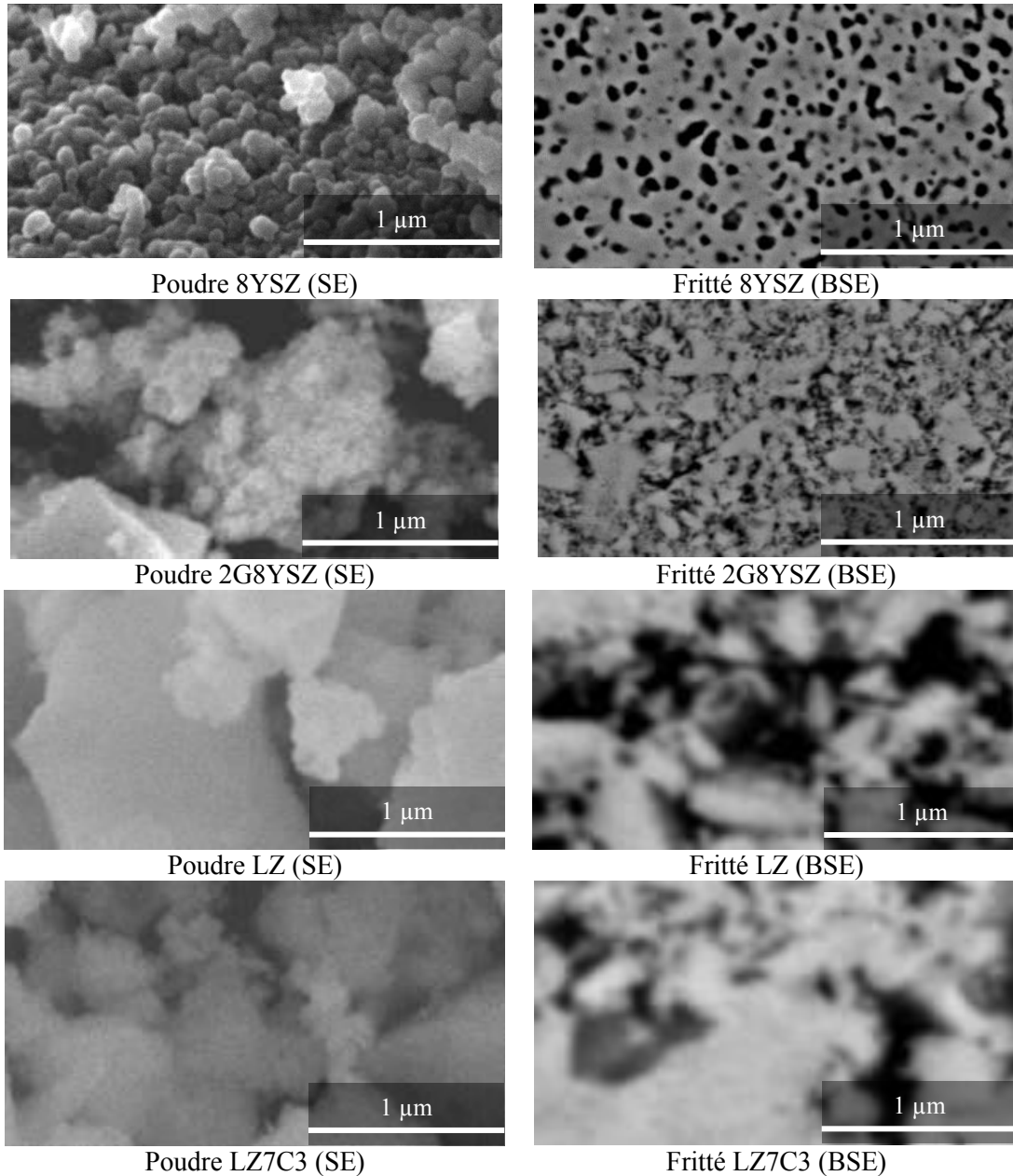


Figure V - 2-5 : Différence de microstructure des céramiques frittées en rapport avec la granulométrie des poudres utilisées. On remarque le taux de frittage moins important des céramiques LZ et LZ7C3 par rapport aux deux zircons yttrés. On remarque également la rétention de microstructure des poudres originales pour 2G8YSZ, LZ et LZ7C3 dont la granulométrie de départ est grossière.

La céramique LZ7C3 a été utilisée pour sa faible conductivité thermique mais également pour son coefficient de dilatation plus élevé que LZ du fait de l'ajout de cérium ^[115]. De plus cette céramique montre des cinétiques de densification très lentes ^[114]. Ces caractéristiques en font un matériau de choix pour l'application barrière thermique.

Les barrières thermiques élaborées à partir de LZ7C3 présentent un mécanisme d'écaillage sensiblement différent des barrières thermiques 8YSZ. En effet, l'écaillage se produit toujours depuis la partie externe de la barrière thermique, cependant, cette fois-ci, la propagation des fissures a lieu dans la céramique à quelques μm de l'interface TGO/céramique plutôt qu'à l'interface sous-couche/TGO (Figure V - 2-6). Sur cette figure, on peut voir une coloration de la barrière thermique non écaillée au fur et à mesure du cyclage. Cette coloration est due à la formation de l'oxyde LaCrO_3 en surface de LZ7C3 (observé et analysé par DRX et MEB-EDX). Le chrome provient de l'oxyde de chrome présent en surface des porte-échantillons en PM2000 utilisés dans le four de cyclage. Le PM2000 est un alliage FeCrAl alumino-formeur renforcé par des particules d'alumine. Il peut former une fine couche de Cr_2O_3 au dessus de l'alumine lorsqu'il est oxydé ^[354] et cette couche est en équilibre avec CrO_3 gazeux. Cette espèce gazeuse riche en chrome peut donc réagir avec LZ7C3 en surface des barrières thermiques (réaction possible entre Cr , $\text{O}_2(\text{g})$ et La_2O_3 dès 800°C ^[355]). Nous n'avons pas constaté d'endommagements liés à la formation de LaCrO_3 en surface des barrières thermiques. Des observations en coupe par MEB-EDX ont montré que le chrome ne provient pas de la sous-couche ni du substrat. Nous avons par la suite de l'étude utilisé des porte échantillons en SiC , qui n'ont pas causé ce genre de problèmes.

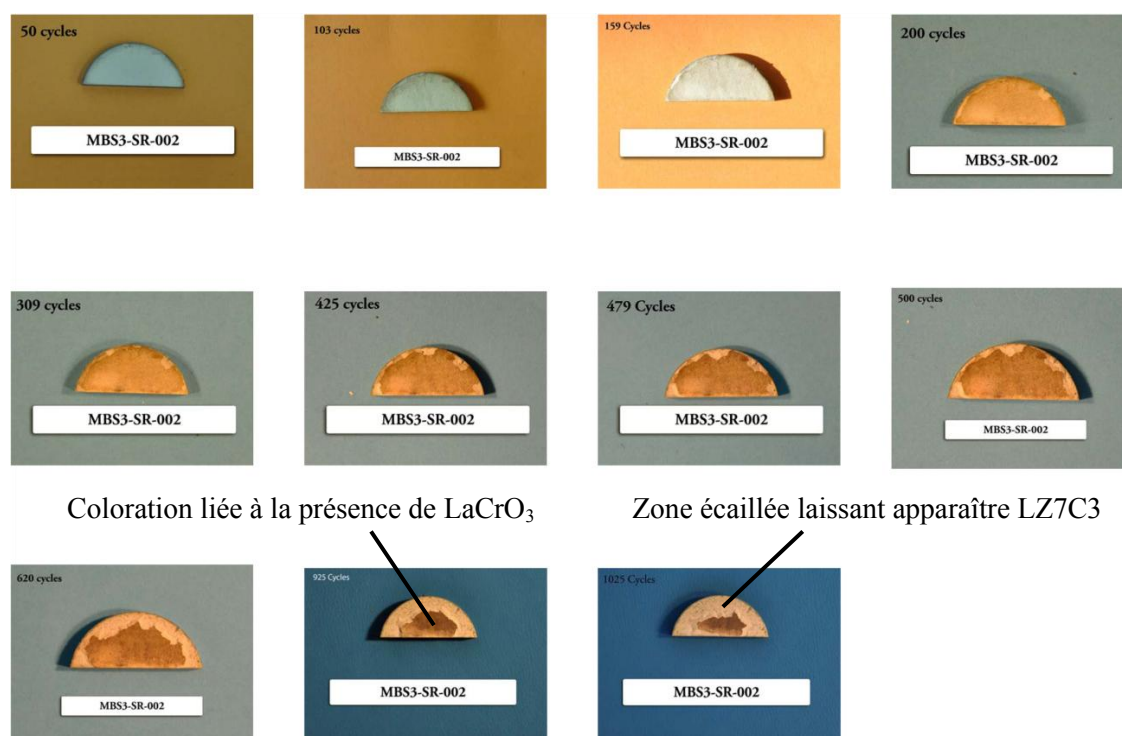


Figure V - 2-6 : Écaillage d'une barrière thermique LZ7C3 en fonction du nombre de cycles à 1100°C .

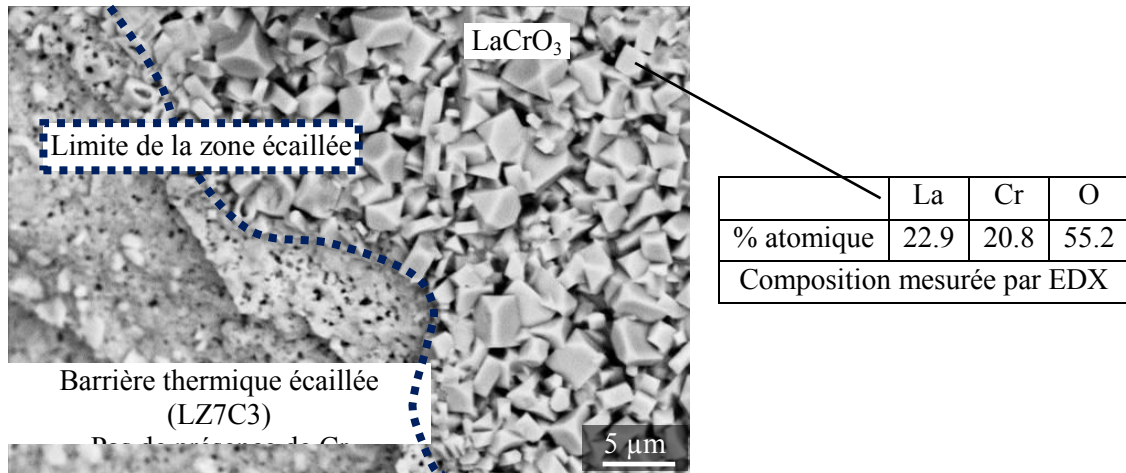


Figure V - 2-7 : Morphologie et composition des précipités marron en surface des barrières thermiques LZ7C3. Les analyses EDX (et DRX, non présentés ici) confirment la présence de la phase LaCrO_3 .

Nous avons également réalisé des systèmes bicouches céramiques afin de valider le procédé SPS pour la fabrication de systèmes multicouches (AM1/SC/2G8YSZ/8YSZ, Figure V - 2-8, a et b) et d'améliorer les propriétés thermiques des systèmes barrière thermiques (AM1/SC/8YSZ/LZ, Figure V - 2-8, c et d).

Dans le premier système, la poudre de 2G8YSZ présente une granulométrie beaucoup plus grossière que 8YSZ. Ainsi, lors de la mise en forme, les grains de 2G8YSZ frittent moins que ceux de 8YSZ et les contraintes de traction liées au frittage sont minimisées dans la couche interne. Les deux couches céramiques sont adhérentes entre elles et au substrat après élaboration. Lors du cyclage thermique de ces assemblages, le même mécanisme d'écaillage a été observé que pour le système de référence constitué d'une seule couche de 8YSZ. Ce système présente un très bon comportement en cyclage thermique comme le montre la Figure V - 2-9 après 1025 cycles d'1h à 1100°C sous air (épaisseur totale de la barrière thermique bicouche > 600 µm). On remarque le peu d'écaillage sur le bord de coupe, même après plus de 1000 cycles.

Le second système est constitué d'une couche externe de LZ et d'une couche interne de 8YSZ. En cyclage thermique la barrière thermique s'écaille encore une fois comme le système de référence, cependant nous avons observé des écaillages de la couche de LZ dans la partie centrale de l'échantillon. Cet écaillage a lieu dans la couche externe en LZ au dessus de l'interface avec 8YSZ. Ceci est attribué à la différence importante de coefficients de dilatation entre les couches internes et externes. On note cependant une bonne adhérence entre les deux couches céramiques jusqu'à 500 cycles d'1h à 1100°C.

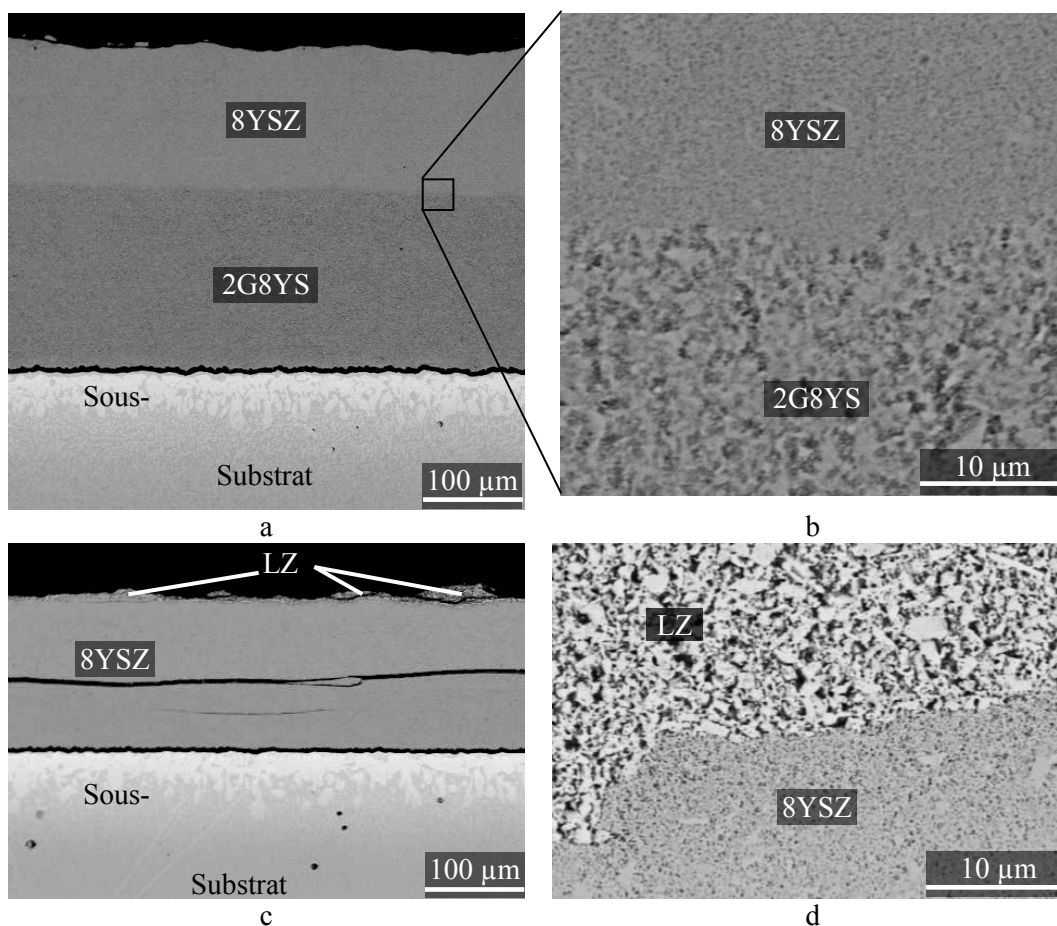


Figure V - 2-8 : Microstructure des deux systèmes bicouches élaborés. (a,b) : Bonne adhérence et cohésion du système avec les deux zircons. (c,d) : Écaillage de la couche externe en LZ, mais bonne accroche des deux céramiques.

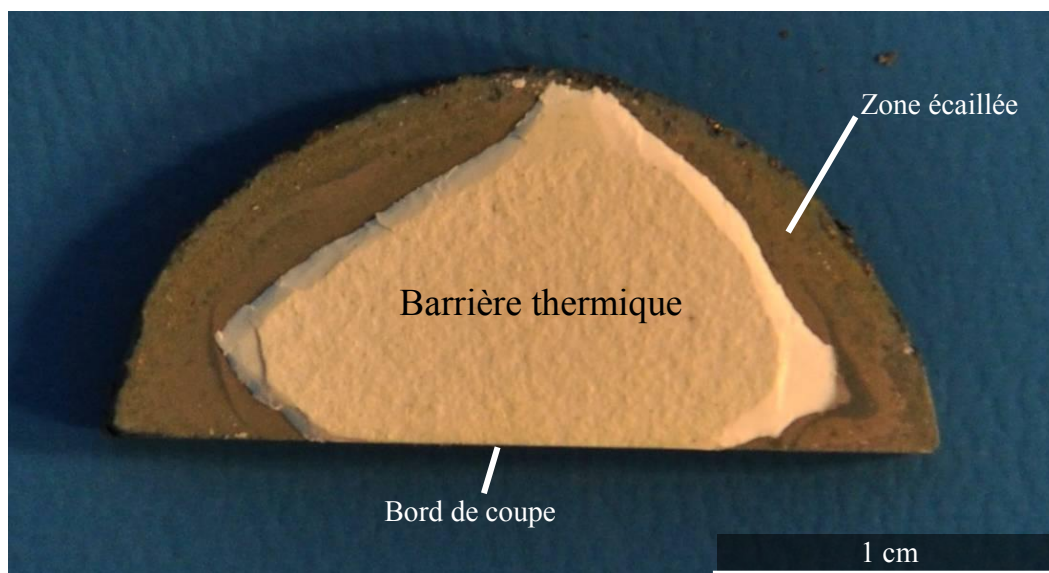


Figure V - 2-9 : Échantillon avec un système barrière thermique complet AM1/SC/2G8YSZ/8YSZ après 1025 cycles thermiques d'1h à 1100°C sous air.

V - 2.3 Approche thermomécanique – modèle numérique

Nous avons développé un modèle simple permettant de comprendre l'origine des contraintes donnant lieu à l'écaillage. L'objectif de ce modèle est de rendre compte des ordres de grandeurs des contraintes thermomécaniques générées dans une barrière thermique SPS lors de son refroidissement depuis 1100°C (lors du refroidissement après le cycles SPS ou lors du cyclage thermique). Ce modèle a été calculé par la méthode des éléments finis (code Castem) avec l'aide de D. Poquillon (CIRIMAT). Nous avons choisi un modèle mécanique simple, élastique isotrope en 2D, axisymétrique avec une couche céramique et un substrat métallique. La

Figure V - 2–10 montre la géométrie du modèle utilisé. Nous avons réalisé une première simulation avec comme conditions aux limites, l'application de la température sur le contour extérieur du maillage. Les résultats des calculs ont montré que pour notre taille d'échantillon et pour notre vitesse de refroidissement relativement lente (1100°C en 900s), les gradients thermiques dans l'échantillon sont négligeables. Par la suite, nous avons donc supposé la température homogène sur l'ensemble du maillage. On suppose que le système est totalement relaxé (contraintes nulles) au début du refroidissement. Le TGO n'est pas pris en compte dans le modèle. Ses propriétés mécaniques et thermiques étant relativement proches de celles de la barrière thermique, nous avons décidé de ne pas inclure cette couche supplémentaire. Les phénomènes de fluage du superalliage et de frittage de la barrière thermique ne sont pas pris en compte non plus.

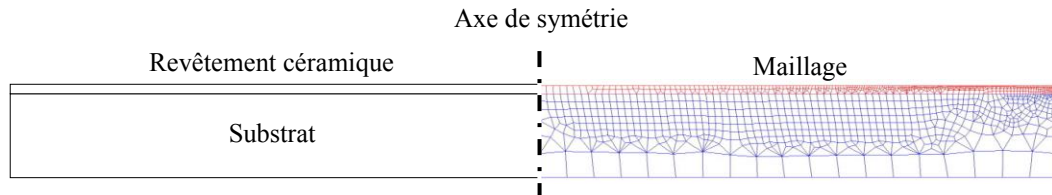


Figure V - 2–10 : Géométrie du modèle numérique

Nous avons optimisé le maillage afin :

- Que les valeurs de contraintes calculées ne dépendent pas de la taille des mailles,
- De limiter le temps de calcul.

Le Tableau V - 2–2 donne les propriétés des matériaux utilisées dans le modèle

Matériau	Propriétés physiques/mécaniques				Propriétés thermiques	
	Masse volumique (kg.m ⁻³)	Coefficient de dilatation (K ⁻¹)	Module d'Young (GPa)	Coefficient de Poisson	Conductivité thermique (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	Capacité calorifique (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)
AM1	8900	16 10 ⁻⁶	f ₁ (T)	0.32	90	440
8YSZ	4720*	10.5 10 ⁻⁶	f ₂ (T)	0.28 ^[356]	1.4	590 ^[297]
LZ ⁽¹⁾	4840* ^[357]	9.21 10 ⁻⁶ ^[115, 358]	f ₃ (T) ^[358]	0.32	0.63**	590**
LZ7C3 ⁽¹⁾	4936* ^[115]	10.66 10 ⁻⁶ ^[115]	f ₃ (T) ^[358]	0.32	0.58**	590**

Tableau V - 2-2 : Propriétés des matériaux rentrées dans le modèle numérique. * 80% de la densité du matériau massif. Le coefficient de Poisson de 8YSZ est calculé en utilisant la loi linéaire proposée par Selçuk *et al.* ^[356] à 20% de porosité. **: Voir texte ci-dessous. ⁽¹⁾ : Voir la liste des abréviations et le § II - 1.4.

Les valeurs de module d'Young de l'AM1 en fonction de la température ($f_1(T)$) proviennent de données internes à SNECMA et sont reportées sur la Figure V - 2-11.

Nous avons utilisé les travaux de Selçuk *et al.* ^[356] et Adams *et al.* ^[359] pour évaluer le module d'Young de la zircone poreuse en fonction de la température ($f_2(T)$). Tout d'abord, le module de la zircone avec 20% de porosité a été évalué avec la loi linéaire de Selçuk *et al.* ^[356]. Puis, nous avons utilisé la dépendance du module en fonction de la température proposée par Adams *et al.* ^[359] pour obtenir les valeurs de la Figure V - 2-11.

Nous avons utilisé les mêmes lois d'évolution pour les modules d'Young de LZ et LZ7C3 ($f_3(T)$) avec comme valeur de départ 153 GPa pour le matériau dense à température ambiante (valeurs de module d'Young en fonction de la porosité de LZ et LZ7C3 non disponibles dans la littérature).

Les valeurs de conductivité thermique de LZ et LZ7C3 ont été choisies égales à 2/3 de la valeur donnée par Xu *et al.* ^[112, 115] pour le matériau massif à 1100°C, 2/3 étant le rapport entre la conductivité thermique de la zircone SPS et la zircone massive.

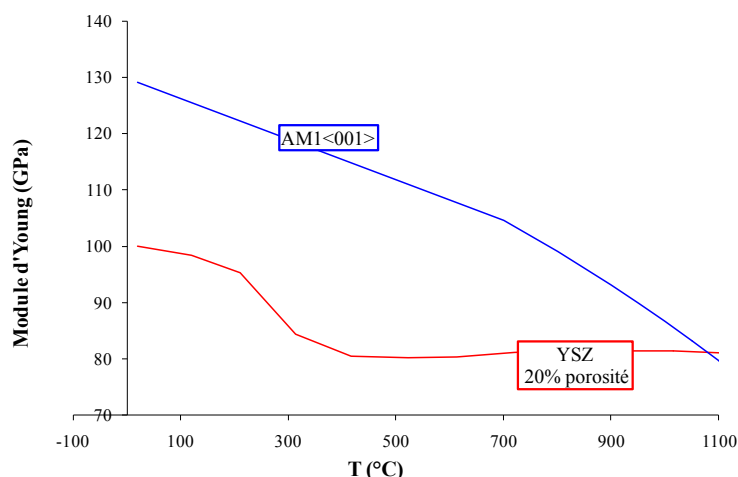


Figure V - 2-11 : Évolution du module d'Young de l'AM1 et de 8YSZ en fonction de la température.

La Figure V - 2-12 montre les résultats des calculs numériques. L'intensité de la contrainte principale maximale est représentée dans la zone périphérique de l'échantillon proche de l'interface substrat/céramique. Nous avons également indiqué la direction des contraintes principales maximales par des flèches dont la taille est proportionnelle à l'intensité. Le modèle numérique prévoit un maximum local de la contrainte principale maximale (traction) dans la céramique situé sur la bordure extérieure du revêtement (Figure V - 2-12).

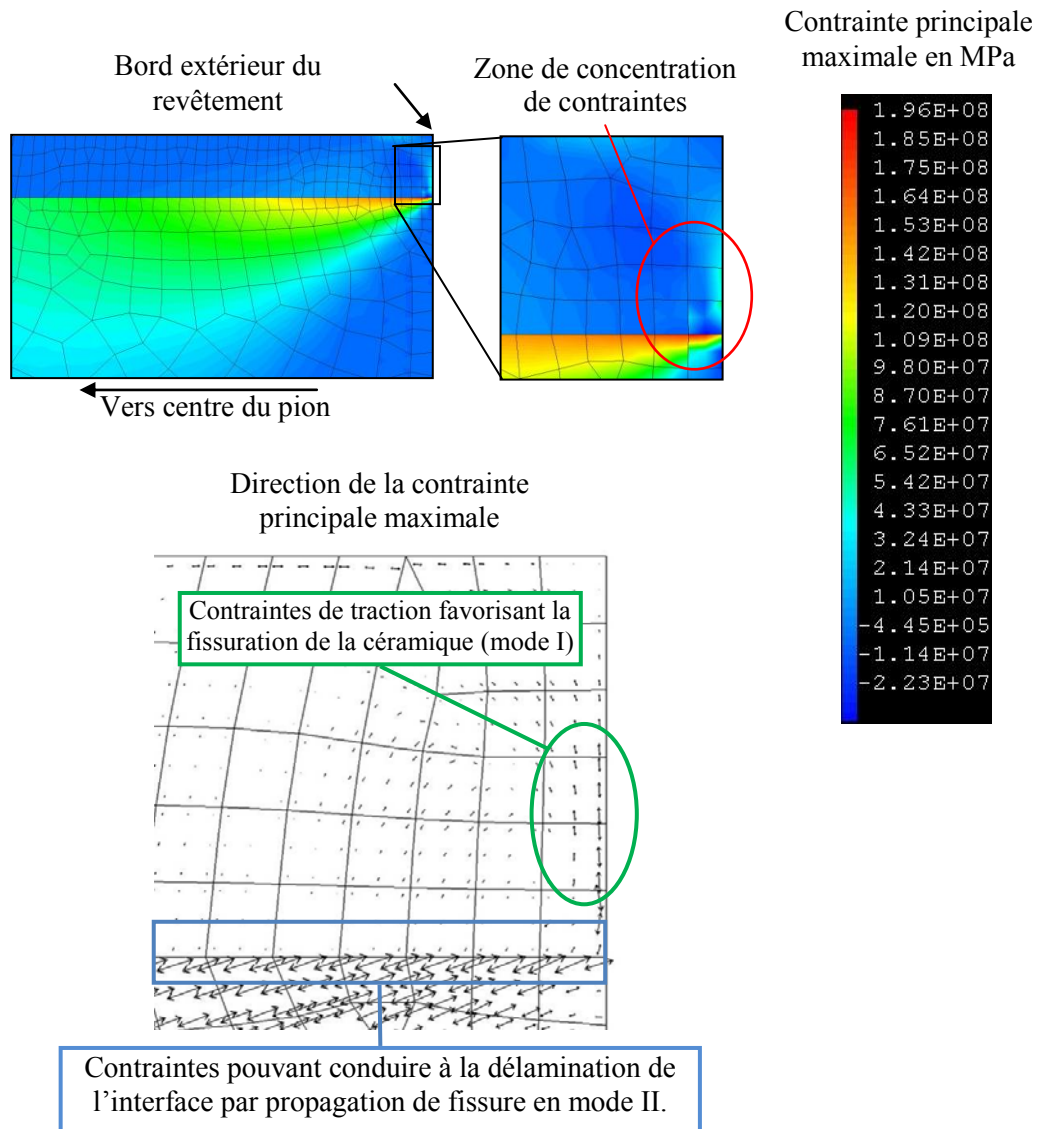


Figure V - 2-12 : Distribution et direction de la contrainte principale maximale prévues par le modèle numérique (ici pour un revêtement de 50 μm d'YSZ sur de l'AM1). La direction des flèches indique la direction de la contrainte principale maximale et leur longueur est proportionnelle à son intensité.

L'intensité de la contrainte principale maximale de traction dans la céramique ne dépasse pas 65 MPa pour la zircone yttrée et dépend à la fois du module d'Young de la céramique et de l'écart des coefficients de dilatation entre le substrat et le revêtement (Figure V - 2-13).

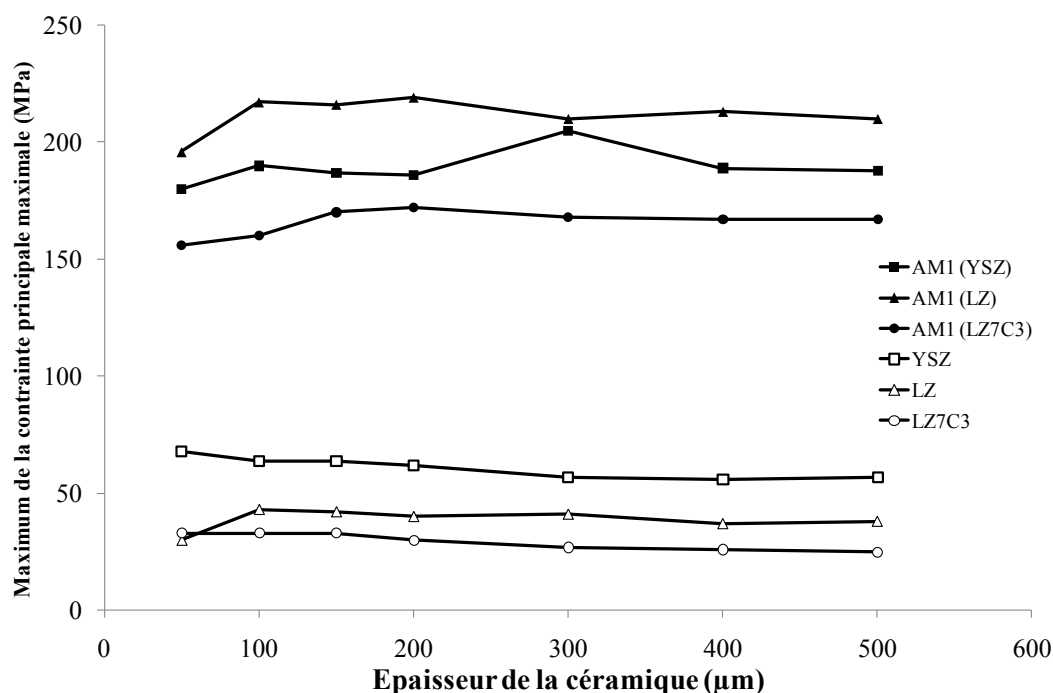


Figure V - 2-13 : Maximum de la contrainte principale maximale d'origine thermique dans le substrat (symboles pleins) et dans la barrière thermique (symboles blancs) de différents assemblages après refroidissement simulé de 1100°C à 25°C.

D'importantes contraintes de traction sont également prévues dans le substrat métallique, dans la partie périphérique de l'échantillon. Ces contraintes augmentent avec l'écart des coefficients de dilatation entre le substrat et le revêtement et, ne présentent pas de dépendance vis-à-vis de l'épaisseur du substrat.

Nous pensons que ces contraintes sont responsables de l'écaillage progressif de la périphérie des barrières thermiques élaborées. En effet, elles sont responsables d'une délamination en mode II (contraintes dans le plan et dans la direction de propagation de la fissure) de l'interface substrat/revêtement, ce que nous avons observé sur des échantillons réels. Lorsque les fissures rencontrent un défaut à l'interface métal/oxyde (rugosité, porosité), celles-ci peuvent ensuite être déviées dans la céramique et progresser puisque celle-ci est elle-même en traction dans sa partie périphérique. Les fissures peuvent donc se propager facilement jusqu'à la surface extérieure de la céramique (haut du revêtement dans notre cas), provoquant la perte d'une écaille (ensemble TGO/barrière thermique dans un échantillon réel).

Le calcul numérique présenté ici montre l'importance des contraintes thermomécaniques générées par la différence des coefficients de dilatation des couches céramiques et métalliques. Même si les valeurs prédites ne sont que des approximations, la direction de la contrainte principale maximale permet de rendre compte des mécanismes d'écaillage réels observés dans le § V - 2.1. Il faut ajouter à ces contraintes d'origine thermo-élastiques, la présence de contraintes résiduelles liées au frittage de la céramique. Le volume entier de la barrière thermique tend à se contracter dans toutes les directions, mais il est retenu par le substrat dans le plan du revêtement. Après une période à haute température, la céramique se retrouve donc en traction. Après refroidissement, cette traction réduit les contraintes de compression au cœur de la céramique qui sont dues à la différence des coefficients de dilatation, mais s'ajoute à la contrainte de traction à la périphérie de celle-ci. Le risque d'écaillage sur les bords de la céramique est donc accru.

V - 3. Endommagement des barrières thermiques soumises à des dépôts fondus de Calcium Magnésium Alumino-Silicates (CMAS)

Les différents systèmes barrière thermique réalisés au cours de cette étude possèdent une microstructure propre au procédé SPS. À notre connaissance, aucune étude ne porte aujourd'hui sur l'étude de la corrosion de tels systèmes par des dépôts de verres fondus d'alumino-silicates de calcium et de magnésium (CMAS). Nous n'avons pas non plus connaissance de travaux portant sur la corrosion des zirconates de lanthane utilisés ici (LZ et LZ7C3), bien qu'une étude de Krämer *et al.* ^[235] porte sur la corrosion du zirconate de gadolinium.

Deux approches existent lorsque l'on veut traiter un problème de corrosion des barrières thermiques par les CMAS. La première consiste à réaliser un mélange des oxydes constitutifs du CMAS sous forme de poudre, à broyer ce mélange en suspension dans de l'eau et à déposer la pâte obtenue sur l'échantillon étudié avant de faire le traitement thermique de corrosion ^[222]. L'autre méthode consiste à homogénéiser le mélange de poudres par un traitement thermique et à re-solidifier le mélange pour obtenir un verre ^[360]. Ici nous avons choisi la seconde méthode car elle permet de s'affranchir des réactions parasites entre un des oxydes constitutifs du CMAS avec le matériau dont est composée la barrière thermique. De plus, ce traitement thermique préalable (1300°C sous air pendant 1h dans notre cas) permet la décomposition de toutes les espèces organiques présentes et la déshydratation/décarboxylation des poudres utilisées. La composition du CMAS réalisé est donnée dans le Tableau V - 3-1. Cette composition a été choisie pour pouvoir comparer avec les résultats de la littérature ^[222, 235] ainsi qu'avec les expériences réalisées par J. Fenech (CIRIMAT) à l'*University of Central Florida*. Cette composition provient de la composition de CMAS retrouvés sur des aubes après retour de vol ^[223].

Oxyde	CaO	MgO	AlO _{3/2}	SiO ₂
Composition recherchée (mol %)	33	9	13	45
Composition mesurée (EDX, mol %)	34	9	14	43

Tableau V - 3-1: Composition du CMAS fabriqué pour les tests de corrosion ^[223].

La petite différence entre la composition recherchée et la composition mesurée par EDX provient de la précision de l'EDX (≈ 0.5 at. %), mais également du fait que, certaines poudres de départ pouvaient être légèrement hydratées avant pesée. Les poudres de départ ont pourtant été traitées thermiquement à 900°C avant pesée.

Le CMAS a ensuite été broyé et déposé sur les barrières thermiques à raison de 10 mg/cm². Les échantillons sont ensuite portés à 1260°C pendant 15 minutes puis refroidis à 10°C/min jusqu'à 900°C et trempés à l'air. Les courtes durées de traitement et les concentrations surfaciques utilisées sont identiques aux essais réalisés par J. Fenech (CIRIMAT) sur des barrières thermiques élaborées par la voie sol-gel. Nous avons appliqué ce protocole à une barrière thermique EB-PVD fournie par SNECMA ainsi qu'à des barrières thermiques SPS à base de 8YSZ, LZ et LZ7C3, toutes monocouches. Les échantillons ont ensuite été découpés et observés au microscope électronique à balayage. La Figure V - 3-1 montre les résultats des observations sur les échantillons.

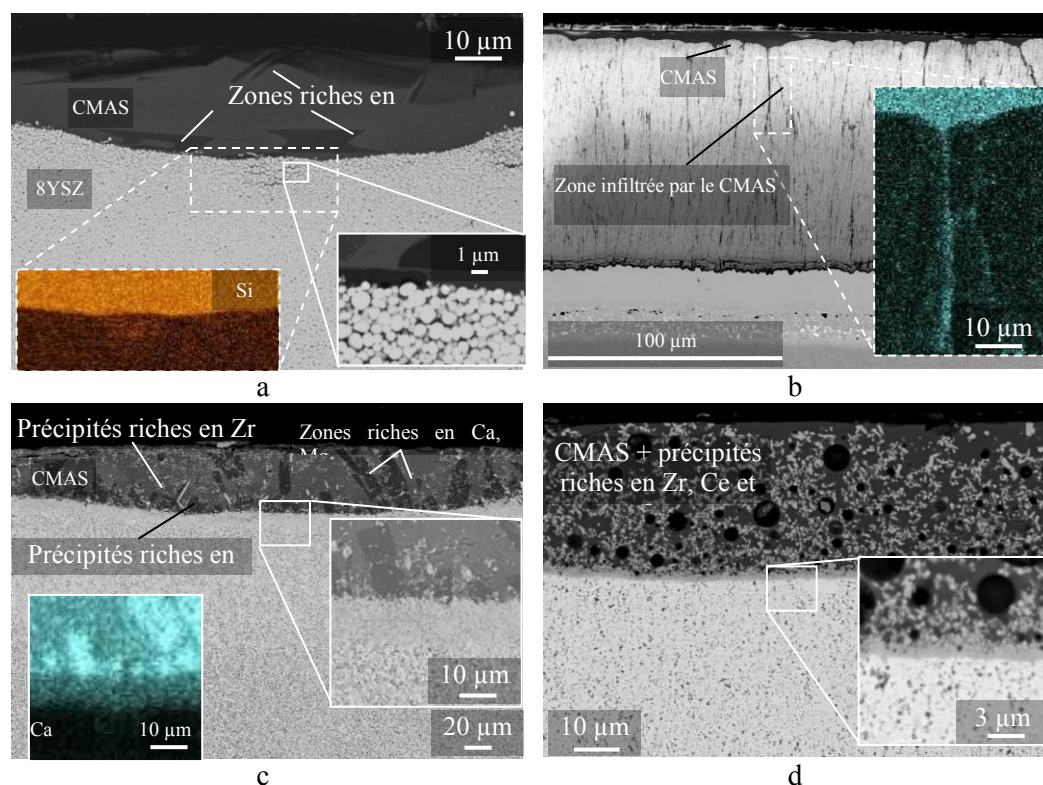


Figure V - 3-1 : Microstructure des échantillons corrodés par le CMAS pendant 15 min à 1260°C. (a) : Barrière thermique de référence élaborée par SPS (8YSZ), (b) : barrière thermique de référence élaborée par EB-PVD (8YSZ), (c) : LZ élaboré par SPS (d) : LZ7C3 élaboré par SPS

On constate tout d'abord un effet important de la microstructure de la barrière thermique, en comparant les systèmes de référence SPS et EB-PVD à base de zircone stabilisée à l'yttrine (Figure V - 3-1, a, b). En effet la zone d'interaction avec la zircone SPS mesure une quinzaine de micromètres alors que le CMAS s'infiltré à plus de 60 μm dans les espaces inter-colonnaires de la barrière thermique. On peut donc penser à un effet très bénéfique de la microstructure isotrope de la zircone SPS sur l'infiltration des CMAS fondus.

Nous avons également pu observer un effet de la composition de la barrière thermique sur les mécanismes de corrosion par les CMAS. Sur la Figure V - 3-1, c et d, on constate une zone d'interaction de 10 et 2 μm respectivement entre la barrière thermique et le CMAS. De plus, on peut voir de nombreux précipités riches en Zr, La et Ce (d) dans le CMAS. Cette dissolution dans le CMAS de la couche superficielle de la barrière thermique (ou de certains éléments seulement) peut influencer la viscosité et donc la vitesse de pénétration du CMAS dans la barrière thermique. Nous avons donc mesuré, par analyse thermique différentielle, la température de fusion du CMAS cité précédemment, mis en contact avec les matériaux constitutifs des différentes barrières thermiques réalisées (Figure V - 3-2).

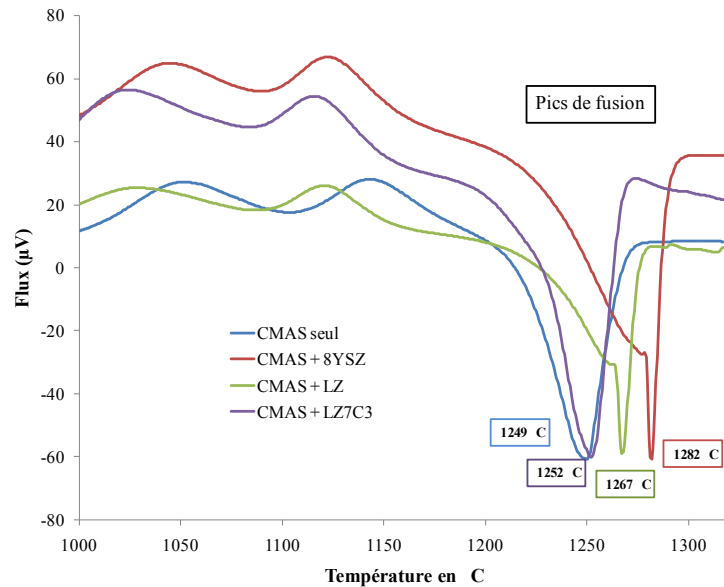


Figure V - 3-2 : Températures de fusion du CMAS lorsqu'il est mis en contact avec les différentes céramiques utilisées. La figure représente les pics de fusion des différents mélanges.

8YSZ est la céramique qui augmente le plus la température de fusion du CMAS utilisé lors de cette étude et donc, sa viscosité et sa vitesse de pénétration dans les barrières thermiques. Les autres céramiques testées (LZ et LZ7C3), auront donc une efficacité limitée dans la réduction de la vitesse de pénétration des CMAS dans les barrières thermiques.

L'utilisation de céramiques nouvelles telles que celles présentées ici, ne présente pas d'intérêt au niveau de l'interaction chimique avec les CMAS fondus, cependant nous avons vu que la microstructure particulière des barrières thermiques SPS constituait un frein à la pénétration des CMAS.

Conclusion générale et perspectives

*« C'est le commencement qui est pire,
puis le milieu puis la fin ; à la fin,
c'est la fin qui est le pire. »
Samuel Beckett*

Les objectifs principaux de l'étude présentée ici, étaient : 1 - la fabrication de sous-couches d'accroche γ -Ni + γ' -Ni₃Al modifiées platine et dopées avec différents éléments (Hf, Y, Si, Au, Ag, Cu) et 2 - de systèmes barrière thermique complets par *Spark Plasma Sintering* (SPS) pour la protection contre l'oxydation et, la corrosion des superalliages à base de nickel à haute température. La réalisation de ces systèmes par le procédé de *Spark Plasma Sintering* a nécessité d'optimiser les cycles thermiques, l'assemblage des matériaux et l'outillage afin de maîtriser la température et la pollution des revêtements en cours d'élaboration.

Pour obtenir des sous-couches γ -Ni + γ' -Ni₃Al enrichies en platine, l'utilisation de divers cycles de température et de pression dans le SPS ont été testés en combinant également différentes épaisseurs de feuilles métalliques de platine et d'aluminium. Nous avons pu obtenir ces sous-couches par deux voies différentes. L'une utilise des feuilles de platine et d'aluminium « épaisses » (respectivement 10 et 12 μ m d'épaisseur). Elle conduit à l'issue du traitement SPS, à la formation d'une sous-couche β -(Ni,Pt)Al, qui peut être transformée en γ - γ' grâce à un traitement thermique isotherme à 1100°C relativement long (>96h). La seconde voie fait intervenir des feuilles plus fines (5 μ m de platine et 2 μ m d'aluminium), permettant l'obtention d'une sous-couche précurseur α - γ' , se transformant en sous-couche γ - γ' au cours d'un trainement thermique isotherme plus court (<15h) à 1100°C. L'utilisation du procédé de pulvérisation cathodique radiofréquence sur les substrats d'AM1, nous a permis d'ajouter (i) des éléments réactifs (Hf, Y), (ii) des éléments qui pourraient permettre de stabiliser la phase γ' par rapport à β (Au, Ag et Cu), (iii) et du Si dans la composition des sous-couches. Les différentes compositions élaborées ont été comparées, notamment sur des critères de cinétique d'oxydation et d'évolution de la rugosité, lors d'essais d'oxydation cyclique. Nous n'avons pas pu dégager de tendance au niveau des effets des différents ajouts sur les critères cités précédemment, même si des améliorations ont été constatées pour certains dopages. Nous avons ainsi montré qu'il était possible de réaliser des ajouts d'éléments ayant de très fortes affinités pour l'oxygène, en quantités contrôlées et à l'état non oxydé, dans les sous-couches réalisées par SPS. Ceci a été rendu possible en conservant les échantillons sous atmosphère peu oxydante (Ar), et en réalisant un décapage ionique avant chaque dépôt.

Les sous-couches fabriquées par SPS sont adhérentes, alumino-formeuses, denses et homogènes en composition et en épaisseur. L'obtention de ces sous-couches de manière reproductible a été rendue possible grâce à une calibration de la température de l'appareillage utilisé, et par l'utilisation de barrières électriques en alumine de part et d'autre des échantillons. Pour favoriser l'adhérence de l'alumine sur les sous-couches, il est nécessaire de limiter leur teneur en soufre et sans doute en carbone. Nous avons pour cela, réalisé un traitement de pré-oxydation des faces non revêtues afin de former une couche d'oxyde protectrice empêchant ainsi la diffusion du carbone dans les échantillons. Nous avons montré que la protection de la face revêtue (sous-couche) est possible grâce à un film mince de BN pulvérisé sur le papier graphite utilisé. Ces protections ont permis d'empêcher la formation de carbures dans les revêtements. Des analyses complémentaires ont cependant montré qu'il existe une pollution spécifique par le bore dans les sous-couches, liée au BN utilisé. Les effets de cette pollution ne sont pas connus, mais les tests en oxydation cyclique ont montré des résultats comparables ou meilleurs que ceux des systèmes EB-PVD existants. La concentration en soufre dans les sous-couches est relativement élevée (30-35 ppma), cependant la quantité globale de soufre introduite dans les revêtements reste modérée. Ce taux correspond à une augmentation de la concentration en soufre de 1 ppma pour un

substrat de 1 mm d'épaisseur. L'utilisation d'un papier en graphite avec un taux de soufre plus faible, pourrait permettre de diminuer encore cette pollution. Les sous-couches élaborées ne présentent pas de carbures ni de phases TCP. Une porosité de type Kirkendall se développe en cours de cyclage thermique, mais n'est pas due au procédé de fabrication utilisé. Des défauts spécifiques au procédé d'élaboration ont tout de même été parfois constatés, comme des problèmes d'adhérence des feuilles métalliques - entre elles ou sur le substrat -, ou des infiltrations de poudres sous les feuilles en bordure d'échantillon. Pour prévenir ces défauts, des feuilles d'alliages de compositions choisies, permettraient de limiter le nombre d'interfaces dans l'assemblage.

Le second objectif de cette étude était la réalisation de systèmes barrière thermique complets en une seule étape de fabrication. Des modifications des programmes de température et de pression ont été nécessaires afin de fabriquer une barrière thermique poreuse et adhérente sur une sous-couche métallique dense. Une sous-couche γ - γ' unique a été choisie pour l'étude des systèmes barrière thermique complets. Le système SPS standard a été réalisé avec une barrière thermique en zircone stabilisée à l'yttrine sur la sous-couche standard. Les barrières thermiques obtenues présentent une porosité non dirigée d'environ 15 à 25% et sont adhérentes à la sous couche. Un proto-TGO d'alumine (amorphe ou cristallisé en phase α) est formé in-situ lors de l'élaboration par SPS et permet l'adhérence de la barrière thermique sur la sous-couche. Ce proto-TGO est transformé en alumine α au cours du traitement thermique qui suit l'étape de SPS. Les constantes paraboliques d'oxydation mesurées lors de tests d'oxydation cyclique longue durée (500 – 1000 cycles d'1h à 1100°C), témoignent du comportement d'alumino-formeurs performants. Les valeurs de k_p se situent entre 2 et $4 \cdot 10^{-7} \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ avec une faible dispersion. Dans tous les cas la sous-couche SPS de référence montre toujours un comportement alumino-formeur après 1025 cycles, et, les meilleurs systèmes présentent un écaillage de la barrière thermique inférieur à 25% pour cette même durée.

D'autres systèmes avec des céramiques de plus faibles conductivités thermiques (LZ, LZ7C3) ou de composition modifiée par rapport à la zircone yttrée utilisée classiquement (2G8YSZ), ont été réalisés. Deux de ces systèmes (LZ7C3 et 2G8YSZ) présentent de bonnes tenues en cyclage thermique (durées de vie comprises entre 500 et 1000 cycles thermiques d'1h à 1100°C sous air), mais le système avec la céramique LZ n'a pas pu être élaboré, sans doute à cause du trop grand écart de coefficient de dilatation entre la céramique et le substrat. Des systèmes multicouches ont également été fabriqués. Généralement, une bonne adhérence des couches les unes aux autres a été observée (ex. le système AM1/SC/2G8YSZ/8YSZ présente une durée de vie excédant les 1000 cycles thermiques d'1h à 1100°C sous air, sans écaillage et pour une épaisseur totale de barrière thermique dépassant les 300 μm). Cependant, des délaminations ont été observées lorsque la différence entre les coefficients de dilatation des deux céramiques est trop importante (8YSZ/LZ).

Les tests d'oxydation cyclique sur ces systèmes ont révélé des mécanismes d'écaillages propres à la microstructure des barrières thermiques élaborées par SPS. De par la géométrie de l'outillage utilisé, le premier écaillage des barrières thermiques se situe en périphérie des échantillons. Pour les systèmes SPS préparés dans cette étude, la différence entre les coefficients de dilatation de la barrière thermique et du substrat semble être la principale cause de l'écaillage. L'écaillage des barrières thermiques SPS se propage progressivement vers le centre de la zone revêtue, et on n'assiste pas à des délaminations à grande échelle comme dans le cas des barrières thermiques EB-PVD. Un modèle numérique élastique simple a été développé afin de rendre compte de

l'intensité et de la direction des contraintes générées dans les systèmes barrière thermique SPS lors de leur refroidissement depuis 1100°C. Ce modèle, calculé par la méthode des éléments finis, appuie l'hypothèse d'un écaillage dû à la différence des coefficients de dilatation entre les différentes couches.

La fabrication de sous-couches d'accroche et de systèmes barrière thermique complets par SPS, est développée depuis seulement 5 ans (3 ans pour les systèmes complets), et déjà, des revêtements présentant des durées de vie prometteuses ont été obtenus. De nombreuses possibilités sont ainsi offertes. Nous avons déjà évoqué la possibilité d'utiliser des feuilles de composition et d'épaisseur adaptées à la fabrication de sous-couches. La fabrication de sous-couches de type MCrAlY grâce à l'utilisation de poudres métalliques a déjà été démontrée et demande des investigations supplémentaires.

Les barrières thermiques multicouches sont aujourd'hui envisagées comme une solution technologique pour pallier aux problèmes d'érosion, de corrosion par les CMAS et d'augmentation de la température de fonctionnement des turbomachines. Le SPS permet la fabrication aisée de tels systèmes, avec une nouvelle microstructure de barrières thermiques à porosité non dirigée. Nous avons vu que la conductivité thermique induite par cette microstructure est suffisamment faible pour être utilisée pour l'application barrière thermique. De plus, elle constitue un frein contre la corrosion par les CMAS par rapport à celle des barrières thermiques EB-PVD. Le comportement de cette microstructure vis à vis de l'érosion reste à caractériser.

L'amélioration continue des techniques de réalisation des assemblages, ainsi que la poursuite d'études amont sur l'effet des différents ajouts métalliques dans les sous-couches (thèse S. Selezneff), devrait permettre dans les années à venir, des améliorations importantes en termes de durée de vie de ces systèmes. D'autres séries d'échantillons, avec un seul, deux, voire trois ajouts maximum dans une même sous-couche, devront être réalisées afin de mieux comprendre, et de quantifier les effets individuels et combinés des éléments d'addition. Le développement de systèmes barrière thermique sur des formes complexes (concaves, convexes, percées...), et l'amélioration de la reproductibilité, constituent les défis technologiques majeurs des prochaines années. La combinaison de plusieurs techniques innovantes de fabrications de barrières thermiques, comme par exemple l'association d'un dépôt d'une suspension (« *slurry* ») et le SPS ^[361], pourrait permettre d'y parvenir. L'adaptation de la granulométrie et de la réactivité de surface des poudres utilisées, pourraient permettre la fabrication de systèmes moins contraints présentant des durées de vie plus importantes.

De plus, la caractérisation des systèmes complets pourra également être poursuivie afin de mieux appréhender les phénomènes de dégradation observés. L'étude de l'évolution microstructurale des barrières thermiques SPS (forme et quantité de la porosité) pourra être envisagée afin de caractériser l'évolution de la conductivité thermique en service ^[362] et la relation porosité-résistance à l'érosion. Pour cela une zircone partiellement stabilisée à l'yttrine en phase t' devra être utilisée.

Le superalliage utilisé lors de cette étude est de première génération. Les résultats obtenus avec ce substrat montrent des durées de vie comparables avec les revêtements existants sur le même superalliage (AM1/sous-couche β -(Ni,Pt)Al/YSZ EB-PVD). Il serait intéressant de mener une étude comparative sur différents substrats, d'autant plus que l'effet du superalliage sur la tenue en cyclage thermique doit être plus importante avec un revêtement γ - γ' qu'avec un revêtement β ^[70].

Enfin, des caractérisations supplémentaires sont également nécessaires afin de mieux comprendre les mécanismes de dégradation des barrières thermiques SPS par les CMAS, tant sur le plan microstructural (interaction du CMAS fondu avec la microstructure particulière des barrières thermiques YSZ notamment) que sur le plan chimique avec les céramiques de type LZ et LZ7C3. L'étude a montré que la zircone yttrée (8YSZ) est la céramique qui augmente le plus la température de fusion du CMAS (et donc sa viscosité et *a fortiori* sa profondeur de pénétration dans la barrière thermique), cependant les zones de réaction entre le CMAS et la céramique sont moins importantes lorsque l'on utilise LZ et LZ7C3. Des essais plus longs (jusqu'à pénétration du CMAS fondu jusqu'au TGO) que ceux entrepris dans cette étude (15 min) pourraient permettre de départager les différentes céramiques étudiées.

Table des illustrations

Figure I - 1-1 : Architecture d'un système barrière thermique. (a) schéma de principe, (b) systèmes fabriqués par SPS (ce travail).	16
Figure I - 1-2 : Moteur M88 (Snecma Moteur)	17
Figure I - 1-3 : Aubes de turbine. De gauche à droite, alliage poly-cristallin, à solidification dirigée, monocristallin.	18
Figure I - 1-4 : Microstructure d'un revêtement γ -Ni + γ' -Ni ₃ Al riche en Pt sur un superalliage N5 ^[70] .	22
Figure I - 1-5 : Efficacité d'une barrière thermique ^[90] .	24
Figure I - 1-6 : Diagrammes d'équilibre du système ZrO ₂ -YO _{1.5} Adapté de ^[92] .	24
Figure I - 2-1 : Températures de fonctionnement des matériaux utilisés dans les parties chaudes des turbomachines ^[94] .	25
Figure I - 2-2 : Nouvelles microstructures de barrières thermiques. a : Microstructure en zigzag pour une plus faible conductivité thermique des barrières thermiques déposées par EB-PVD ^[101] . b : Barrière thermique DVC présentant un réseau de fissures verticales conférant au revêtement une plus grande tolérance à la déformation. ^[20]	26
Figure I - 2-3 : Microstructure d'une barrière thermique à microstructure bimodale ^[105]	26
Figure I - 2-4 : Structure cristallographique de la phase pyrochlore. Les octaèdres sont constitués de ZrO ₆ ^[113] . La complexité de la maille induit une faible conductivité thermique des matériaux présentant cette structure.	28
Figure I - 2-5 : Diagrammes de phases des systèmes binaires ZrO ₂ -REO _{1.5} incluant le système ZrO ₂ -YO _{1.5} pour comparaison. On remarque l'extension du domaine d'existence de la phase fluorite et la déstabilisation de la phase pyrochlore (M ₂ Zr ₂ O ₇) au profit de la phase δ -zirconate (M ₄ Zr ₃ O ₁₂). avec la diminution de la taille du cation (de La à Lu) ^[116, 117]	29
Figure I - 2-6 : Principe des barrières thermiques double couches	29
Figure I - 3-1 : Microstructure caractéristique en gouttelettes étalées d'une sous-couche MCrAlY déposée par projection plasma sous-air. On note la présence d'oxydes internes liée à l'oxydation des particules projetées ^[126] .	30
Figure I - 3-2 : Revêtements commerciaux β -(Ni,Pt)Al. a : RT22 revêtement fabriqué par diffusion de l'aluminium vers le substrat et b : MDC150L fabriqué par diffusion du nickel du substrat vers l'extérieur. ^[16]	31
Figure I - 3-3 : Microstructure lamellaire caractéristique de barrières thermiques déposées par pulvérisation plasma sous air.	32
Figure I - 3-4 : a : Équipement industriel de production de dépôts EB-PVD comportant 4 chambres de dépôts ^[20] . b : Microstructure colonnaire d'une barrière thermique obtenue par EB-PVD ^[20, 94]	33
Figure I - 3-5 : Microstructure d'une barrière thermique déposée par la voie sol-gel ^[156] .	35
Figure I - 3-6 : Microstructure caractéristique d'une barrière thermiques fabriquée par SPS après 300 cycles thermiques d'1h (1h à 1100°C, 15 min à T _{ambiante}).	35
Figure I - 3-7 : Changement de la morphologie poreuse de la zircone EB-PVD en cours de cyclage thermique. a : après déposition de la barrière thermique, b : après 200h à 1100°C ^[143] .	36
Figure I - 3-8 : Microstructure d'une couche d'alumine formée après 100h à 1300°C sur un alliage FeCrAl dopé avec une dispersion d'Al ₂ O ₃ (a) et Y ₂ O ₃ (b) ^[190]	38
Figure I - 3-9: (a) érosion à 800°C d'une barrière thermique EB-PVD ^[209] . (b) modification du mode d'érosion par dopage avec Gd ₂ O ₃ . Les fissures se propagent à travers plusieurs colonnes adjacentes ^[214] .	40
Figure I - 3-10 : Micrographies d'un endommagement par compaction. On remarque l'absence de fissuration. (a) vue de surface, (b) vue en coupe ^[211] .	40

Figure I - 3-11 : Micrographies montrant les dommages subits par FOD d'une barrière thermique EB-PVD. (a) FOD de type 1 : 900°C, particules d'alumine sphériques d'environ 1mm à 100 m/s ^[215] . (b) FOD de type 2 à 800°C ^[211] .	41
Figure I - 3-12 : Barrière thermique infiltrée et délaminée après attaque par des CMAS fondus ^[221] .	42
Figure I - 3-13 : Dissolution et perte de microstructure a/ du haut b/ du bas des colonnes d'une barrière thermique EB-PVD après 4h d'exposition à 1300°C à un CMAS modèle ^[222] .	43
Figure I - 3-14 : Changement de composition du CMAS et passage dans le domaine d'existence de l'anorthite facilement cristallisable par dissolution de l'alumine introduite en solution solide dans la barrière thermique ^[233, 236] .	44
Figure I - 4-1 : Dispositif expérimental de frittage résistif présenté dans le brevet de Hoyt en 1927 ^[240] .	45
Figure I - 4-2 : Dispositif expérimental utilisé, et enregistrement des paramètres lors de l'expérimentation	46
Figure I - 4-3 : Vis sans fin pour extrudeuse en acier recouverte d'un revêtement multicouches soudable fabriqué par SPS ^[286] .	49
Figure II - 1-1 : (a) Microstructure de l'AM1 reçu. Mise en évidence de défauts : (b) cavité et (c et d) : défauts de précipitation provenant de la solidification.	53
Figure II - 1-2 : Machine de pulvérisation cathodique radiofréquence	55
Figure II - 1-3 : Morphologie des poudres utilisées pour la fabrication de barrières thermiques.	56
Figure II - 3-1 : Dispositif expérimental « GBOC » de cyclage thermique (a) et cycle thermique subi par les échantillons (b). Le dispositif dans son ensemble a été validé par SNECMA, à l'aide d'échantillons de référence, afin de reproduire les conditions de cyclage proches de celles appliquées en interne.	57
Figure II - 4-1 : Acquisition d'un profil de composition par EDX	59
Figure II - 4-2 : Préparation des lames MET pour observation des coupes transverses.	59
Figure II - 4-3 : Traitement d'une image pour le calcul de la rugosité	60
Figure III - 2-1 : Disposition des thermocouples pour la mesure de température lors du SPS	61
Figure III - 2-2 : Quantification du gradient radial de température dans le SPS.	69
Figure III - 2-3 : (a) Formation de carbures dans le substrat sous les zones non protégées, (b), l'oxyde protecteur formé par pré-oxydation des substrats empêche la carburation.	70
Figure III - 2-4 : Carburation des revêtements (a, c) conduisant à la fissuration durant un cyclage thermique (b). (d) protection de la face revêtue par un dépôt de BN en spray empêchant la formation de carbures dans le revêtement	71
Figure III - 4-1 : Cycles de température et de pression finalisés pour la fabrication de sous-couche d'accroche et systèmes barrière thermique complets.	73
Figure III - 6-1 : Matériel utilisé et échantillons à différentes étapes du processus d'élaboration. (a) échantillons préparés pour le traitement de pré-oxydation (b). (c) : Pulvérisation cathodique des éléments d'addition. (d) : Échantillons préparés et matières premières (feuilles métalliques et poudre céramique). (e) : Matrice, pistons et feuilles de papyex pour le SPS. (f) : Dispositif d'étalement de poudres dans la matrice SPS. (g) : Procédé SPS en cours. (h) : Système barrière thermique complet après traitement thermique de calcination des résidus de papyex et diffusion des éléments de la sous-couche.	76
Figure IV - 2-1 : Modèle de prévision de l'épaisseur des sous-couches en fonction de l'épaisseur de feuilles introduites. En bleu, données utilisées pour le calcul de la courbe de tendance. En rouge les données retirées (problème visible lors de l'élaboration) et en vert les épaisseurs de revêtement réalisés à postériori.)	83
Figure IV - 2-2 : Coupe du diagramme ternaire NiAlPt à 1100°C proposé par Hayashi et al. ^[309] .	84
Figure IV - 2-3 : Sous-couche présentant les phases δ -PtAl ₂ et ε -PtAl et α -NiPt ₂ Al en surface.	85
Figure IV - 2-4 : Présence des phases α et β en équilibre sous les phases de surface. Sur l'image on peut voir les points d'analyse correspondant aux deux profils de composition présentés.	85
Figure IV - 2-5 : Coupe du diagramme ternaire NiAlPt à 1150°C proposé par Hayashi et al. ^[309] .	86

Figure IV - 2-6 : Sous-couche présentant les phases AlPt_3 et Al_3Pt_5 et $\beta\text{-NiAl}$ en surface.	86
Figure IV - 2-7 : Microstructures et composition des sous-couches obtenues après traitement thermique des sous-couches présentant les phases $\delta\text{-PtAl}_2$ et $\varepsilon\text{-PtAl}$ (ou Pt_3Al_2) et $\alpha\text{-NiPt}_2\text{Al}$ ou $\beta\text{-NiAl}$ après élaboration par SPS. a et b : on remarque le comportement identique de deux revêtements présentant des microstructures légèrement différentes en sortie de SPS (voir texte). c et d : lorsque l'on prolonge le traitement thermique après SPS, la phase β se transforme progressivement en phase γ' puis en $\gamma+\gamma'$.	88
Figure IV - 2-8 : Microstructures et composition de sous-couches $\gamma\text{-}\gamma'$ issues d'une sous-couche élaborée par SPS présentant la phase $\alpha\text{-NiPt}_2\text{Al}$ en équilibre avec γ et γ' (a) après 5h (b), 10h (c) et 15h (d) de traitement thermique à 1100°C sous air.	90
Figure IV - 2-9 : Microstructure et composition d'une sous couche de référence $\beta\text{-(Ni,Pt)Al}$ fournie par Snecma ^[84, 310] .	91
Figure IV - 2-10 : Ternaire NiAlPt à 1100°C ^[309] . En bleu, les configurations de phases conduisant au mélange $\gamma\text{-}\gamma'$ après un traitement thermique long (120h, 1100°C sous air). En rouge la configuration que l'on trouve en utilisant des feuilles de platine de $5\text{ }\mu\text{m}$ et d'aluminium de $2\text{ }\mu\text{m}$ conduisant à une microstructure $\gamma\text{-}\gamma'$ après un traitement thermique de seulement 10h à 1100°C sous air. La valeur de gauche correspond à la composition équivalente* du superalliage.	92
Figure IV - 2-11 : Chemins de diffusion à différents stades de la durée de vie d'un même échantillon (après SPS, 5h, 10h et 15h de recuit à 1100°C sous air).	93
Figure IV - 2-12 : Ancienne interface entre les feuilles métalliques et le superalliage visible sous la forme d'un alignement de particules d'alumine. a dans une sous couche avec dépôt de hafnium, précipités de 200 à 300 nm. b : dans une sous-couche sans ajouts. Précipités de taille $< 100\text{nm}$.	94
Figure IV - 2-13 : Différents problèmes d'adhérence des feuilles métalliques. a : Décollement sur le bord chanfreiné et infiltration de poudre céramique. b : arrachement complet de la feuille lié à la présence de céramique entre celle-ci et le substrat (les feuilles ne sont pas garanties sans trous). c : effet de la présence supposée de poussière sur le substrat ou la feuille. d : trace d'un pli dans une feuille de platine.	95
Figure IV - 2-14 : Défauts dans la microstructure des sous-couches élaborées (b) liés aux défauts de précipitation de γ' dans l'AM1 le long des dendrites de solidification (a).	96
Figure IV - 2-15 : Cavités dans l'AM1 et leur influence sur la microstructure des revêtements.	96
Figure IV - 2-16 : Principe d'une analyse GDMS d'une sous-couche par la face arrière	98
Figure IV - 2-17 : Profils de composition des éléments trace dans une sous-couche de diffusion fabriquée par SPS.	99
Figure IV - 2-18 : Rupture d'une barrière thermique SPS sur la périphérie d'un échantillon (vue en coupe au microscope électronique à balayage).	100
Figure IV - 2-19 : Cas marginal d'oxydation interne d'éléments réactifs (Hf, Y) après élaboration par SPS.	102
Figure IV - 2-20 : Microstructure de sous couches dopées en Hf et Si. En (a) dopage faible en Si, la phase γ' est majoritaire. En (b) dopage élevé en Si, la proportion de phase γ augmente. c : Comparaison des profils de diffusion de l'aluminium (traits pleins) et du nickel (pointillés) dans les échantillons faiblement (vert) et fortement (bleu) dopés en silicium.	103
Figure IV - 2-21 : (a) : Présence d'une phase riche en argent dans la barrière thermique lorsque la sous-couche est réalisée avec une faible épaisseur de platine ($2\text{ }\mu\text{m}$). (b) : L'argent est en solution solide lorsque l'épaisseur de platine est plus importante ($10\text{ }\mu\text{m}$).	104
Figure IV - 2-22 : Phénomènes de diffusion lors de l'élaboration par SPS d'une sous-couche contenant de l'argent.	105
Figure IV - 3-1 : Proto-TGO d'alumine, formé sur une sous-couche après un cycle SPS de 10 minutes à 1150°C sous air avec présence de zircone (barrière thermique). La couche d'oxyde apparaît comme amorphe après essai de diffraction électronique au MET.	107
Figure IV - 3-2 : Proto-TGO (alumine alpha) formés sur des sous-couches avec utilisation de nitrure de bore sous différentes atmosphères. a : air 5 Pa, b : argon, 1 atm.	109

Figure IV - 3-3 : Relation d'épitaxie $(001)_{\text{h-BN}}// (001)_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$, $[001]_{\text{h-BN}}// [001]_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$ existante entre le nitrure de bore hexagonal et l'alumine α . Observation selon la direction $[001]$.	109
Figure IV - 4-1 : Morphologie de la porosité d'une barrière thermique en zircone yttrée élaborée par SPS.	110
Figure IV - 4-2 : Évolution de la morphologie poreuse le long de l'axe longitudinal d'une barrière thermique SPS	111
Figure IV - 4-3 : Répartition de l'orientation de la porosité d'une barrière thermique SPS à différents endroits (proche substrat, mi-épaisseur, surface extérieure).	111
Figure IV - 4-4 : Distributions de la taille des pores, à différents endroits d'une barrière thermique SPS	112
Figure IV - 4-5 : Comparatif des conductivités thermiques de barrières thermiques SPS avec de la zircone dense de différentes tailles de grains et de barrière thermique plasma ^[327, 336]	114
Figure IV - 5-1 : Mesure des épaisseurs d'oxyde après différentes durées de traitement thermiques à 1100°C sous air d'une sous-couche α/γ' . (a) : après élaboration, (b) : 5h, (c) : 10h, (d) : 15h.	116
Figure IV - 5-2 : Épaisseurs d'oxydes et constantes paraboliques d'oxydation mesurées pour des sous-couches $\gamma-\gamma'$ obtenues après traitements thermiques d'une sous-couche α/γ' fabriquée par SPS.	117
Figure IV - 5-3 : Constantes paraboliques d'oxydation mesurées après 500 cycles (vert) et 1025 cycles thermiques (rouge) d'1h à 1100°C sous air. Sous couche $\gamma-\gamma'$ non dopée. Les symboles noirs de la figure du bas sont les k_p mesurés pour des systèmes barrière thermique standard SNECMA (AM1/ β -(Ni,Pt)Al/YSZ EB-PVD entre 30 et 100h d'oxydation isotherme à 1100°C par thermogravimétrie ^[342] . Référence des cinétiques d'oxydation : Brumm et al. ^[341] , Hindam et al. ^[66] .	118
Figure IV - 5-4 : Influence des taux de Si, Y, Hf, Ag et Au sur la constante cinétique d'oxydation des sous-couches après 300 cycles thermiques à 1100°C.	120
Figure IV - 5-5 : Influence des taux de Si, Y, Hf et Ag sur la rugosité (Ra) des sous-couches après 300 cycles thermiques à 1100°C.	121
Figure IV - 5-6 : Sous-couches après 300 cycles thermiques. (a) : dopage avec Ag, (b) dopage avec Y.	121
Figure IV - 5-7 : Évolution de la rugosité de l'interface TGO/barrière thermique en cours de cyclage thermique.	123
Figure IV - 5-8 : Coalescence de la porosité à l'interface sous-couche/TGO après 500 cycles d'1h à 1100°C.	123
Figure IV - 5-9 : Décohésion dans la barrière thermique dans les zones proches de l'interface avec le TGO lorsque celui-ci présente une déformation concave (a). Bonne adhérence de la barrière thermique sur le TGO dans les zones peu déformées (b)	124
Figure IV - 5-10 : Cavités se développant dans la zone d'interdiffusion entre la sous-couche et le superalliage. a : après 500 heures à 1100°C pour une sous couche $\gamma-\gamma'$ élaborée par SPS. b : après élaboration par dépôt électrolytique de platine puis aluminisation à 1050°C ^[140] .	124
Figure V - 2-1 : Évolution de la surface d'un échantillon revêtu d'un système barrière thermique SPS de référence (barrière thermique SPS de 8YSZ et sous-couche $\gamma-\gamma'$ non dopée sur AM1).	130
Figure V - 2-2 : Cartographie élémentaire EDX des empreintes périodiques laissées à la surface des échantillons écaillés.	132
Figure V - 2-3 : Observations des étapes de l'écaillage d'une barrière thermique SPS. De petites écailles successives se forment à la périphérie de la barrière thermique. Images MEB en mode électrons rétrodiffusés si non précisé.	133
Figure V - 2-4 : Système barrière thermique élaboré avec une poudre de LZ. Rupture cohésive de la barrière thermique après élaboration, mais bonne adhérence de la barrière thermique sur la sous-couche (MEB – BSE)	134
Figure V - 2-5 : Différence de microstructure des céramiques frittées en rapport avec la granulométrie des poudres utilisées. On remarque le taux de frittage moins important des céramiques LZ et LZ7C3 par rapport aux deux zircons yttrés. On remarque également la rétention de microstructure des poudres originales pour 2G8YSZ, LZ et LZ7C3 dont la granulométrie de départ est grossière.	135

Figure V - 2-6 : Écaillage d'une barrière thermique LZ7C3 en fonction du nombre de cycles à 1100°C.	136
Figure V - 2-7 : Morphologie et composition des précipités marron en surface des barrières thermiques LZ7C3. Les analyses EDX (et DRX, non présentés ici) confirment la présence de la phase LaCrO_3 .	137
Figure V - 2-8 : Microstructure des deux systèmes bicouches élaborés. (a,b) : Bonne adhérence et cohésion du système avec les deux zircons. (c,d) : Écaillage de la couche externe en LZ, mais bonne accroche des deux céramiques.	138
Figure V - 2-9 : Échantillon avec un système barrière thermique complet AM1/SC/2G8YSZ/8YSZ après 1025 cycles thermiques d'1h à 1100°C sous air.	138
Figure V - 2-10 : Géométrie du modèle numérique	139
Figure V - 2-11 : Évolution du module d'Young de l'AM1 et de 8YSZ en fonction de la température.	140
Figure V - 2-12 : Distribution et direction de la contrainte principale maximale prévues par le modèle numérique (ici pour un revêtement de 50 μm d'YSZ sur de l'AM1). La direction des flèches indique la direction de la contrainte principale maximale et leur longueur est proportionnelle à son intensité.	141
Figure V - 2-13 : Maximum de la contrainte principale maximale d'origine thermique dans le substrat (symboles pleins) et dans la barrière thermique (symboles blancs) de différents assemblages après refroidissement simulé de 1100°C à 25°C.	142
Figure V - 3-1 : Microstructure des échantillons corrodés par le CMAS pendant 15 min à 1260°C. (a) : Barrière thermique de référence élaborée par SPS (8YSZ), (b) : barrière thermique de référence élaborée par EB-PVD (8YSZ), (c) : LZ élaboré par SPS (d) : LZ7C3 élaboré par SPS	144
Figure V - 3-2 : Températures de fusion du CMAS lorsqu'il est mis en contact avec les différentes céramiques utilisées. La figure représente les pics de fusion des différents mélanges.	145

Liste des tableaux

Tableau I - 1-1 : Résumé des compositions de revêtements γ -Ni + γ' -Ni ₃ Al trouvées dans la littérature [48, 58, 59, 61, 63, 64, 70]	21
Tableau I - 4-1 : Caractéristiques des grandes familles de procédés de densification assistée par courant électrique.	45
Tableau I - 4-2 : Améliorations apportées par le SPS pour l'élaboration de différents matériaux [241].	46
Tableau II - 1-1 : Composition de l'AM1 reçu (at.%) [296].	53
Tableau II - 1-2 : Composition en éléments minoritaires des deux coulées de l'AM1 utilisé (ppmm).	53
Tableau II - 1-3 : Composition (ppmm) des feuilles d'aluminium utilisées (2 ou 10 μ m d'épaisseur).	54
Tableau II - 1-4 : Composition (ppmm) des feuilles de platine utilisées (2, 5 ou 10 μ m d'épaisseur).	54
Tableau II - 1-5 : Pureté des cibles de pulvérisation cathodique utilisées. Fournisseur : Neyco	54
Tableau II - 1-6 : Paramètres morphologiques et physiques des poudres céramiques utilisées. * : données fournisseur, ** : pour les matériaux massifs. ^a Tosoh corp. ^b Marion Technology.	55
Tableau II - 4-1 : Paramètres cristallographiques des éléments déposés.	63
Tableau III - 7-1 : Tableau récapitulatif de l'ensemble des valeurs des paramètres machine et matériaux ayant varié au cours de l'étude.	77
Tableau IV - 2-1 : Analyses des impuretés du nitrure de bore et du papyex. * GDMS, **IGA	97
Tableau IV - 2-2 : Récapitulatif de tous les échantillons élaborés avec des éléments d'addition.	101
Tableau V - 2-1 : Différents types d'assemblages de barrière thermique réalisés. SC : Sous-couche SPS de référence.* : Système barrière thermique SPS de référence.	134
Tableau V - 2-2 : Propriétés des matériaux rentrées dans le modèle numérique. * 80% de la densité du matériau massif. Le coefficient de Poisson de 8YSZ est calculé en utilisant la loi linéaire proposée par Selçuk et al. [356] à 20% de porosité. ** : Voir texte ci-dessous. ⁽¹⁾ : Voir la liste des abréviations et le § II - 1.4.	140
Tableau V - 3-1: Composition du CMAS fabriqué pour les tests de corrosion [223].	143

Références bibliographiques

- [1] Oquab D., Estournes C. and Monceau D. *Oxidation resistant aluminized MCrAlY coating prepared by spark plasma sintering (SPS)*. Advanced Engineering Materials, 9, 413, **2007**
- [2] Pilling N. and Bedworth R. *The oxidation of metals at high temperatures*. J. Inst. Met., 29, 529, **1923**
- [3] Durand-Charre M. *The microstructure of superalloys*, Gordon and Breach Science Publishers, **1997**.
- [4] Pearcey B.J. and Terkelsen B.E. *The Effect of Unidirectional Solidification on the properties of Cast Nickel-Base Superalloys*. Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 239, 1143, **1967**
- [5] Gell M., Duhal D.N. and Giamei A.F. *The development of single crystal superalloy turbine blades*. Superalloys, **1980**. p.205.
- [6] Caron P. and Khan T. *Evolution of Ni-based superalloys for single crystal gas turbine blade applications*. Aerospace Science and Technology, 3, 513, **1999**
- [7] O'Hara K.S., Walston W.S., Ross E.W. and Darolia R. *Nickel base superalloy and article*, Brevet US005482789A, G.E., **1996**
- [8] Smialek J.L., Jayne D.T., Schaeffer J.C. and Murphy W.H. *Effect of hydrogen annealing, sulfur segregation, and diffusion on the cyclic oxidation resistance of superalloys: a review*. Thin Solid Films, 285, **1994**
- [9] Smialek J.L. *Oxidation resistance and critical sulfur content of single crystal superalloys*. Transactions of the ASME, 120, 370, **1998**
- [10] Haynes J.A., Zhang Y., Lee W.Y., Pint B.A., Wright I.G. and Cooley K.M. *Effects of Platinum additions and sulfur impurities on the microstructure and scale adhesion behavior of single-phase CVD aluminide bond coat*. Elevated Temperature Coatings : Science and Technology III: The Minerals, Metals and Materials Society, **1999**. p.185.
- [11] Gheno T., Monceau D., Oquab D. and Cadoret Y. *Characterization of Sulfur Distribution in Ni-Based Superalloy and Thermal Barrier Coatings After High Temperature Oxidation: A SIMS Analysis*. Oxidation of Metals, **2009**
- [12] Hou P.Y. and Smialek J.L. *Effect of sulfur removal by H₂-annealing on the oxidation behavior of a Ni-25Cr alloy*. Scripta Materialia, 33, 1409, **1995**
- [13] Smialek J.L. *Effect of sulfur removal on Al₂O₃ scale adhesion*. Metallurgical and materials transactions A, 22A, 739, **1991**
- [14] Miller R.A. *Thermal barrier coatings for aircraft engines: History and directions*. Journal of Thermal Spray Technology, 6, 35, **1997**
- [15] Evans A.G., Mumm D.R., Hutchinson J.W., Meier G.H. and Pettit F.S. *Mechanisms controlling the durability of thermal barrier coatings*. Progress in Materials Science, 46, 505, **2001**
- [16] Angenete J. and Stiller K. *Comparison of inward and outward grown Pt modified aluminide diffusion coating on a Ni based single crystal superalloy*. Surface and Coatings Technology, 150, 107, **2001**
- [17] Wood J.H. and Goldman E.H. *Protective Coatings*. In: *Superalloys II*, Sims C.T., Stoloff N.S. and Hagel W.C. editors.: Wiley, **1987**. p.359.
- [18] Rickerby D.S. *Coatings for gas turbines*. Materials & manufacturing processes, 7, 495, **1992**
- [19] Cape A.T. *Method of applying metallic coatings* Brevet US003107175, **1963**
- [20] Feuerstein A., Knapp J., Taylor T., Ashary A., Bolcavage A. and Hitchman N. *Technical and Economical Aspects of Current Thermal Barrier Coating Systems for Gas Turbine Engines by Thermal Spray and EB-PVD: A Review*. Journal of Thermal Spray Technology, 17, 199, **2008**
- [21] Streiff R., Boone D.H. and Purvis L.J. *Aluminide Coatings Modified by Platinum - a New Type of Coating That Protects against Corrosion*. Memoires Et Etudes Scientifiques De La Revue De Metallurgie, 80, 471, **1983**

- [22] Peichl L. and Bettridge D.F. *Overlay and diffusion coatings for aero gas turbines*. Coutsouradis D., Materials for Advanced Power Engineering, Part I. Liege: Kluwer, 1994. p.717.
- [23] Nicholls J.R. *Designing oxidation-resistant coatings*. Jom-Journal of the Minerals Metals & Materials Society, 52, 28, 2000
- [24] Purvis A.L. and Warnes B.M. *The effects of platinum concentration on the oxidation resistance of superalloys coated with single-phase platinum aluminide*. Surface and Coatings Technology, 146-147, 1, 2001
- [25] Tawancy H.M. and Al-Hadhrani L.M. *Role of Platinum in Thermal Barrier Coatings Used in Gas Turbine Blade Applications*. Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, 132, 2010
- [26] Haynes J.A., Pint B.A., More K.L., Zhang Y. and Wright I.G. *Influence of Sulfur, Platinum, and Hafnium on the Oxidation Behavior of CVD NiAl Bond Coatings*. Oxidation of Metals, 58, 513, 2002
- [27] Balmain J. and Huntz A.M. *Improvement of the application of an electrochemical method for the determination of transport properties of an alpha-alumina scale .2. Influence of yttrium and palladium on alumina scales developed on a beta-NiAl alloy*. Oxidation of Metals, 46, 213, 1996
- [28] Alperine S., Steinmetz P., Josso P. and Costantini A. *High temperature-resistant palladium-modified aluminide coatings for nickel-base superalloys*. Materials Science and Engineering A, 120-121, 367, 1989
- [29] Oquab D. and Monceau D. *In-situ SEM study of cavity growth during high temperature oxidation of β -(Ni,Pd)Al*. Scripta Materialia, 44, 2741, 2001
- [30] He D., Guan H., Sun X. and Jiang X. *Manufacturing, structure and high temperature corrosion of palladium-modified aluminide coatings on nickel-base superalloy M38*. Thin Solid Films, 376, 144, 2000
- [31] Durga Prasad B., Sankara N., Wiedemann K.E. and Glass D.E. *Platinum substitutes and two-phase-glass overlayers as a low cost alternatives to platinum aluminide coatings*. Thin Solid Films, 345, 255, 1999
- [32] Li M.J., Sun X., Guan H., Jiang X. and Hu Z.Q. *Cyclic oxidation behavior of palladium-modified aluminide coating*. Surface & Coatings Technology, 167, 106, 2003
- [33] Li M.J., Sun X.F., Guan H.G., Jiang X.X. and Hu Z.Q. *High temperature oxidation behavior of (Ni, Pd)Al coating*. Acta Metallurgica Sinica, 39, 439, 2003
- [34] Ibegazene F., Mevrel R., Rio C. and Aranda L. *Oxidation mechanisms of alumina-forming alloys used as thermal barrier sublayers*. Journal De Physique Iv, 10, 155, 2000
- [35] Monceau D., Boudot-Miquet A., Bouhanek K., Peraldi R., Malie A., Crabos F. and Pieraggi B. *Oxidation and protection of materials for thermal barrier sublayers (NiAlPd, NiAlPt, NiCoCrAlYTt, CoNiCrAlY)*. Journal De Physique Iv, 10, 167, 2000
- [36] Monceau D., Bouhanek K., Peraldi R., Malie A. and Pieraggi B. *Transition in high-temperature oxidation kinetics of Pd-modified aluminide coatings: Role of oxygen partial pressure, heating rate, and surface treatment*. Journal of Materials Research, 15, 665, 2000
- [37] Lamesle P., Steinmetz P., Vilasi M. and Claude J.M. *Influence of palladium on diffusion processes in the B_2 NiAl phase*. In: High Temperature Corrosion and Protection of Materials 4, Pts 1 and 2, vol. 251-2. 1997. p.163.
- [38] Lamesle P., Vilasi M., Claude J.M. and Steinmetz P. *Effect of palladium and chromium additions on the oxidation behaviour of β -NiAl alloys*. In: High Temperature Corrosion and Protection of Materials 4, Pts 1 and 2, vol. 251-2. 1997. p.171.
- [39] Lamesle P., Steinmetz P., Steinmetz J. and Alperine S. *Palladium-Modified Aluminide Coatings - Mechanisms of Formation*. Journal of the Electrochemical Society, 142, 497, 1995
- [40] Li M.J., Sun X.F., Guan H.R., Jiang X.X. and Hu Z.Q. *Oxidation Behavior of Pd-modified aluminide coating at high temperature*. Journal of Materials Science & Technology, 19, 213, 2003
- [41] Yamaguchi A., Murakami H., Kuroda S. and Imai H. *Effect of Hf addition on oxidation properties of Pt-Ir modified aluminide coating*. Materials Transactions, 48, 2422, 2007

- [42] Suzuki A., Wu Y.N., Yamaguchi A., Murakami H. and Rae C.M.F. *Oxidation behavior of Pt-Ir modified aluminized coatings on Ni-base single crystal superalloy TMS-82+*. Oxidation of Metals, 68, 53, 2007
- [43] Wu F., Murakami H. and Harada H. *Cyclic oxidation behavior of iridium-modified aluminide coatings for nickel-base single crystal superalloy TMS-75*. Materials Transactions, 44, 1675, 2003
- [44] Wu Y.N., Yamaguchi A., Murakami H. and Kuroda S. *Role of iridium in hot corrosion resistance of Pt-Ir modified aluminide coatings with Na₂SO₄-NaCl salt at 1173 K*. Materials Transactions, 47, 1918, 2006
- [45] Wu Y.N., Yamaguchi A., Murakami H. and Kuroda S. *Hot corrosion behavior of Pt-Ir modified aluminide coatings on the nickel-base single crystal superalloy TMS-82+*. Journal of Materials Research, 22, 206, 2007
- [46] Vialas N. and Monceau D. *Effect of Pt and Al content on the long-term, high temperature oxidation behavior and interdiffusion of a Pt-modified aluminide coating deposited on Ni-base superalloys*. Surface & Coatings Technology, 201, 3846, 2006
- [47] Ogawa K., Ito K., Shoji T., Seo D.W., Tezuka H. and Kato H. *Effects of Ce and Si additions to CoNiCrAlY bond coat materials on oxidation behavior and crack propagation of thermal barrier coatings*. Journal of Thermal Spray Technology, 15, 640, 2006
- [48] Mu N., Izumi T., Zhang L. and Gleeson B. *Compositional Factors Affecting the Oxidation Behavior of Pt-Modified γ -Ni+ γ' -Ni₃Al-Based Alloys and Coatings*. In: High Temperature Corrosion and Protection of Materials 7, Pts 1 and 2, vol. 595-598. Stafa-Zurich: Trans Tech Publications Ltd, 2008. p.239.
- [49] Bouhanek K., Adesanya O.A., Stott F.H., Skeldon P., Lees D.G. and Wood G.C. *High temperature oxidation of thermal barrier coating systems on RR3000 substrates: Pt Aluminide bond coats*. Materials Science Forum, 639, 369, 2001
- [50] Wu R.T., Kawagishi K., Harada H. and Reed R.C. *The retention of thermal barrier coating systems on single-crystal superalloys: Effects of substrate composition*. Acta Materialia, 56, 3622, 2008
- [51] Gleeson B., Sordélet D. and Wang W. *High-temperature coatings with Pt metal modified γ -Ni+ γ' -Ni₃Al alloy compositions*, Brevet US20040229075A1, Foundation I.S.U.R., 2004
- [52] Gleeson B., Li B., Sordélet D. and Brindley W.J. *Methods for making high temperature coatings having Pt modified γ -Ni+ γ' Ni₃Al alloy compositions and a reactive element*, Brevet WO2006/076130, Foundation I.S.U.R., 2006
- [53] Rickerby D.S. and Beverley R.A. *A corrosion protective coating for a metallic article and a method of applying a corrosion protective coating to a metallic article*, Brevet EP1094131A2, R.R., 2000
- [54] Zhang Y., Haynes J.A., Pint B.A., Wright I.G. and Lee W.Y. *Martensitic transformation in CVD NiAl and (Ni,Pt)Al bond coatings*. Surface & Coatings Technology, 163, 19, 2003
- [55] Balint D.S. and Hutchinson J.W. *An analytical model of rumpling in thermal barrier coatings*. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 53, 949, 2005
- [56] Smialek J.L. *Martensite in NiAl Oxidation-Resistant Coatings*. Metallurgical Transactions, 2, 913, 1971
- [57] Tolpygo V.K. and Clarke D.R. *Rumpling induced by thermal cycling of an overlay coating: the effect of coating thickness*. Acta Materialia, 52, 615, 2004
- [58] Gleeson B., Wang W., Hayashi S. and Sordélet D. *Effects of Platinum on the Interdiffusion and oxidation Behavior of Ni-Al-Based Alloys*. Mat. Sci. Forum, 461-464, 213, 2004
- [59] Zhang Y., Pint B.A., Haynes J.A. and Wright I.G. *A platinum-enriched γ + γ' two-phase bond coat on Ni-based superalloys*. Surface & Coatings Technology, 200, 1259, 2005
- [60] Sundman B., Ford S., Lu X.G., Narita T. and Monceau D. *Experimental and Simulation Study of Uphill Diffusion of Al in a Pt-Coated γ -Ni-Al Model Alloy*. Journal of Phase Equilibria and Diffusion, 30, 602, 2009

- [61] Hayashi S., Wang W., Sordet D.J. and Gleeson B. *Interdiffusion behavior of Pt-modified γ -Ni+ γ' -Ni₃Al alloys coupled to Ni-Al based alloys*. Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science, 36A, 1769, 2005
- [62] Qin F., Anderegg J.W., Jenks C.J., Gleeson B., Sordet D.J. and Thiel P.A. *X-ray photoelectron spectroscopy studies of the early-stage oxidation behavior of (Pt, Ni)₃Al(1 1 1) surfaces in air*. Surface Science, 602, 205, 2008
- [63] Jiang C. and Gleeson B. *Site preference of transition metal elements in Ni₃Al*. Scripta Materialia, 55, 433, 2006
- [64] Jiang C., Sordet D.J. and Gleeson B. *Site preference of ternary alloying elements in Ni₃Al: A first-principles study*. Acta Materialia, 54, 1147, 2006
- [65] Haynes J.A., Pint B.A., Zhang Y. and Wright I.G. *Comparison of the oxidation behavior of β and γ - γ' NiPtAl coatings*. Surface & Coatings Technology, 204, 816, 2009
- [66] Hindam H. and Whittle D.P. *Peg formation by short-circuit diffusion in Al₂O₃ scales containing oxide dispersions*. Journal of the Electrochemical Society: Accelerated Brief Communications, 1147, 1982
- [67] Whittle D.P. and Stringer J. *Improvements in high temperature oxidation resistance by additions of reactive elements or oxide dispersions*. Phil. Trans. R. Soc. London, A295, 309, 1980
- [68] Pint B.A. *Experimental Observations in Support of the Dynamic-Segregation Theory to Explain the Reactive-Element Effect*. Oxidation of Metals, 45, 1, 1996
- [69] Pint B.A., Garratt-Reed A.J. and Hobbs L.W. *The Effect of Zr Alloy Addition on the Oxidation Behaviour of beta-NiAl: The Transition from Benefit to Breakdown*. Editors: Newcomb S.B. and Bennett M.J., 2nd International Conference on the Microscopy of Oxidation. Cambridge, U.K., 1993. p.463.
- [70] Haynes J.A., Pint B.A., Zhang Y. and Wright I.G. *Comparison of the cyclic oxidation behavior of β -NiAl, β -NiPtAl and γ - γ' NiPtAl coatings on various superalloys*. Surface & Coatings Technology, 202, 730, 2007
- [71] Tien J.K. and Pettit F.S. *Mechanism of oxide adherence on Fe-25Cr-4Al (Y or Sc) Alloy*. Metallurgical Transactions, 3, 1587, 1972
- [72] Izumi T. and Gleeson B. *Oxidation Behavior of Pt+Hf-modified γ -Ni+ γ' -Ni₃Al Alloys*. Materials Science Forum, 522-523, 221, 2006
- [73] Izumi T., Mu N., Zhang L. and Gleeson B. *Effects of targeted γ -Ni+ γ' -Ni₃Al-based coating compositions on oxidation behavior*. Surface and Coatings Technology, 202, 628, 2007
- [74] Ford S., Kartono R. and Young D.J. *Oxidation resistance of Pt-modified γ - γ' Ni-Al at 1150°C*. Surface and Coatings Technology, vol. 204, 2010. p.2051.
- [75] Deodshmukh V., Mu N., Li B. and Gleeson B. *Hot corrosion and oxidation behavior of a novel Pt + Hf modified γ' -Ni₃Al+ γ -Ni-based coating*. Surface & Coatings Technology, 201, 3836, 2006
- [76] Deodshmukh V. and Gleeson B. *Evaluation of the hot corrosion resistance of commercial β -NiAl and developmental γ' -Ni₃Al+ γ -Ni-based coatings*. Surface and Coatings Technology, 202, 643, 2007
- [77] Vande-Put A. *Etude de l'influence du platine sur le comportement en oxydation d'un système barrière thermique comprenant une sous couche NiCoCrAlYT*. Thèse CIRIMAT. Toulouse: INP, 2009.
- [78] Fritscher K. and Leyens C. *Adhesion and interface problems of EB-PVD thermal barrier coatings*. Materialwissenschaft Und Werkstofftechnik, 28, 384, 1997
- [79] Fritscher K., Schmucker M., Leyens C. and Schulz U. *TEM investigation on the adhesion of YPSZ EB-PVD TBCs*. High Temperature Corrosion and Protection of Materials 4, Pts 1 and 2, 251-2, 965, 1997
- [80] Niewolak L., Naumenko D., Wessel E., Singheiser L. and Quadakkers W.J. *Optical fluorescence spectroscopy for identification of minor oxide phases in alumina scales grown on high temperature alloys*. Materials Characterization, 55, 320, 2005
- [81] Moseley P.T., Hyde K.R., Bellamy B.A. and Tappin G. *The microstructure of the scale formed during the high temperature oxidation of a FeCrAlloy steel*. Corrosion science, 24, 547, 1984

- [82] Schaeffer J.C. *The Effect of Alumina Phase Transformations on Thermal Barrier Coating Durability*. Thermal Barrier Workshop, 1997. p.99.
- [83] Strangman T. *Columnar grain ceramic thermal barrier coatings*, Brevet US4321311A, U.T.C., 1982
- [84] Monceau D., Crabos F., Malie A. and Pieraggi B. *Effects of bond-coat preoxidation and surface finish on isothermal and cyclic oxidation, high temperature corrosion and thermal shock resistance of TBC systems*. In: High Temperature Corrosion and Protection of Materials 5, Pts 1 and 2, vol. 369-372. 2001. p.607.
- [85] Haynes J.A., Lance M.J., Pint B.A. and Wright I.G. *Characterization of commercial EB-PVD TBC systems with CVD (Ni,Pt)Al bond coatings*. Surface and Coatings Technology, 146 –147, 140 –146, 2001
- [86] Goward G.W. *Progress in coating for gas turbine airfoils*. Surface and Coatings Technology, 108-109, 73, 1998
- [87] Lelait L. *Etude microstructurale fine de revêtements céramiques de type barrière thermique : incidence sur la résistance thermomécanique de ces revêtements*. Thèse Paris XI, Orsay, 1991.
- [88] Stecura S. *Effects of compositional changes on the performance of a thermal barrier coating system*. NASA TM-78976, 1978
- [89] Nicholls J.R. *Advances in coating design for high-performance gas turbines*. MRS Bulletin Sept 2003, 659, 2003
- [90] Zhu D.M. and Miller R.A. *Thermal conductivity and sintering behavior of advanced thermal barrier coatings*. Ceram Eng Sci Proc, 23, 457, 2002
- [91] Scott H.G. *Phase Relationships in Zirconia-Yttria System*. Journal of Materials Science, 10, 1527, 1975
- [92] Viazzi C. *Elaboration par le procédé sol-gel de revêtements de zircone yttrée sur substrats métalliques pour l'application barrière thermique*. Thèse CIRIMAT. Toulouse: Université Paul Sabatier, 2007.
- [93] Sakuma T. and Yoshizawa Y.I. *The Microstructure and Mechanical-Properties of Yttria-Stabilized Zirconia Prepared by Arc-Melting*. Journal of Materials Science, 20, 2399, 1985
- [94] Schulz U., Leyens C., Fritscher K., Peters M., Saruhan-Brings B., Lavigne O., Dorvaux J.M., Poulain M., Mevrel R. and Caliez M.L. *Some recent trends in research and technology of advanced thermal barrier coatings*. Aerospace Science and Technology, 7, 73, 2003
- [95] Rigney J.D. and Wortman D.J. *Physical properties of thermal barrier coatings using EB-PVD*, Brevet US20030140855A1, G.E., 2003
- [96] Rigney D.V., Maricocchi A.F., Wortman D.J., Bruce R.W. and Rigney J.D. *Method for forming a thermal barrier coating system*, Brevet US6447854B1, G.E., 2002
- [97] Nicholls J., Lawson K.J., Rickerby D.S. and Morell P. *Advanced Processing of TBC's for Reduced Thermal Conductivity*. Agard Report, 823, 1998
- [98] Jaslier Y., Malié A., Huchin J., Alperine S. and Portal R. *Ceramic heat barrier coating having low thermal conductivity, and process for the deposition of said coating*, SNECMA, 2001
- [99] Wolfe D.E., Singh J., Miller R.A., Eldridge J.I. and Zhu D.M. *Tailored microstructure of EB-PVD 8YSZ thermal barrier coatings with low thermal conductivity and high thermal reflectivity for turbine applications*. Surface & Coatings Technology, 190, 132, 2005
- [100] Gu S., Lu T.J., Hass D.D. and Wadley H.N.G. *Thermal conductivity of zirconia coatings with zig-zag pore microstructures*. Acta Materialia, 49, 2539, 2001
- [101] Hass D.D., Slifka A.J. and Wadley H.N.G. *Low thermal conductivity vapor deposited zirconia microstructures*. Acta Materialia, 49, 973, 2001
- [102] Marijnissen G.H., Van Lieshout A.H.F., Ticheler G.J., Maria Bons H.J. and Leendert Ridder M. *Thermal barrier coating ceramic structure* Brevet US005876860A, 1999

- [103] Madhwal M., Jordan E.H. and Gell M. *Failure mechanisms of dense vertically-cracked thermal barrier coatings*. Materials Science and Engineering A, 384, 151, **2004**
- [104] Taylor T.A. *Thermal barrier coating for substrates and process for producing it*, Brevet US5073433, **1989**
- [105] Lima R.S. and Marple B.R. *Nanostructured YSZ thermal barrier coatings engineered to counteract sintering effects*. Materials Science and Engineering: A, 485, 182, **2008**
- [106] Cao X.Q., Vaßen R. and Stoeber D. *Ceramic materials for thermal barrier coatings*. Journal of the European Ceramic Society, 24, 1, **2004**
- [107] Nicholls J.R., Lawson K.J., Johnstone A. and Rickerby D.S. *Methods to reduce the thermal conductivity of EB-PVD TBCs*. Surface and Coatings Technology, 151-152, 383, **2002**
- [108] Zhu D.M., Chen G.Q. and Miller R.A. *Defect Clustering and Nanophase Structure Characterization of Multicomponent Rare Earth-Oxide-Doped Zirconia-Yttria Thermal Barrier Coatings*. Ceram Eng Sci Proc, 24, 524, **2003**
- [109] Rigney D.V. and Darolia R. *Yttria stabilized zirconia with reduced thermal conductivity*, Brevet US20020172838A1, **2002**
- [110] Vaßen R., Cao X.Q., Tietz F., Basu D. and Stover D. *Zirconates as new materials for thermal barrier coatings*. Journal of the American Ceramic Society, 83, 2023, **2000**
- [111] Wu J., Wei X.Z., Padture N.P., Klemens P.G., Gell M., Garcia E., Miranzo P. and Osendi M.I. *Low thermal conductivity rare earth zirconates for potential thermal barrier coating applications*. Journal of the American Ceramic Society, 85, 3031, **2002**
- [112] Xu Z., He L., Zhao Y., Mu R., He S. and Cao X. *Composition, structure evolution and cyclic oxidation behavior of $\text{La}_2(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3})_2\text{O}_7$ EB-PVD TBCs*. Journal of Alloys and Compounds, vol. 491. p.729.
- [113] Liu B., Wang J.Y., Zhou Y.C., Liao T. and Li F.Z. *Theoretical elastic stiffness, structure stability and thermal conductivity of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ pyrochlore*. Acta Materialia, 55, 2949, **2007**
- [114] Cao X.Q., Li J., Zhong X.H., Zhang J.F., Zhang Y., Vaßen R. and Stoeber D. *$\text{La}_2(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3})_2\text{O}_7$ - A new oxide ceramic material with high sintering resistance*. Materials Letters, 62, 2667, **2008**
- [115] Xu Z., He L., Zhong X., Mu R., He S. and Cao X. *Thermal barrier coating of lanthanum-zirconium-cerium composite oxide made by EB-PVD*. Journal of Alloys and Compounds, 478, 168, **2009**
- [116] Levi C.G. *Emerging materials and processes for thermal barrier systems*. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 8, 77, **2004**
- [117] Yokokawa H., Sakai N., Kawada T. and Dokiya M. *Chemical-Potential Diagrams for Rare-Earth Transition-Metal Oxygen Systems - I, Ln-V-O and Ln-Mn-O Systems*. Journal of the American Ceramic Society, 73, 649, **1990**
- [118] Vaßen R., Cao X.Q. and Stoeber D. Society T.A.C., The 25th Annual International Conference on Composites, Advanced Ceramic, Materials, and Structures. Westerville, OH, **2001**. p.p 435.
- [119] Dai H., Zhong X., Li J., Zhang Y., Meng J. and Cao X. *Thermal stability of double-ceramic-layer thermal barrier coatings with various coating thickness*. Materials Science and Engineering: A, 433, 1, **2006**
- [120] Cao X.Q., Vaßen R., Tietz F. and Stoeber D. *New double-ceramic-layer thermal barrier coatings based on zirconia-rare earth composite oxides*. Journal of the European Ceramic Society, 26, 247, **2006**
- [121] Ma W., Gong S., Li H. and Xu H. *Novel thermal barrier coatings based on $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7/8\text{YSZ}$ double-ceramic-layer systems deposited by electron beam physical vapor deposition*. Surface and Coatings Technology, 202, 2704, **2008**
- [122] Wei Q., Guo H., Gong S. and Xu H. *Novel microstructure of EB-PVD double ceramic layered thermal barrier coatings*. Thin Solid Films, 516, 5736, **2008**
- [123] Xu Z.H., He L.M., Mu R.D., Zhong X.H., Zhang Y.F., Zhang J.F. and Cao X.Q. *Double-ceramic-layer thermal barrier coatings of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{YSZ}$ deposited by electron beam-physical vapor deposition*. Journal of Alloys and Compounds, 473, 509, **2009**

- [124] Xu Z.H., He L.M., Mu R.D., He S.M., Huang G.H. and Cao X.Q. Double ceramic layer thermal barrier coatings based on $\text{La}_2(\text{Zr}_{0.7}\text{Ce}_{0.3})_2\text{O}_7/\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ deposited by electron beam physical vapor deposition. Applied Surface Science, 256, 3661, 2010
- [125] Rai A.K., Bhattacharaya R.S., Wolfe D.E. and Eden T.J. CMAS-Resistant thermal barrier coating. Journal of applied ceramic technology, in press, 2009
- [126] Mohan P., Yao B., Patterson T. and Sohn Y.H. Electrophoretically deposited alumina as protective overlay for thermal barrier coatings against CMAS degradation. Surface and Coatings Technology, 204, 797, 2009
- [127] Gentleman M.M. and Clarke D.R. Concepts for luminescence sensing of thermal barrier coatings. Surface & Coatings Technology, 188, 93, 2004
- [128] Li J.Q., Zeng X.R., Tang J.N. and Xiao P. Fabrication and thermal properties of a YSZ-NiCr joint with an interlayer of YSZ-NiCr functionally graded material. Journal of the European Ceramic Society, 23, 1847, 2003
- [129] Hu W., Guan H., Sun X. and Li S. Graded coatings prepared by plasma spraying with Ni-coated ZrO_2 powders. Surface & Coatings Technology, 105, 102, 1998
- [130] Sharafat S., Kobayashi A., Chen Y. and Ghoniem N.M. Plasma spraying of micro-composite thermal barrier coatings. Vacuum, 65, 415, 2002
- [131] Kim J.H., Kim M.C. and Park C.G. Evaluation of functionally graded thermal barrier coatings fabricated by detonation gun spray technique. Surface & Coatings Technology, 168, 275, 2003
- [132] Movchan B.A. and Yakovchuk K.Y. Graded thermal barrier coatings, deposited by EB-PVD. Surface & Coatings Technology, 188, 85, 2004
- [133] Das S., Datta S., Basu D. and Das G.C. Glass-ceramics as oxidation resistant bond coat in thermal barrier coating system. Ceramics International, 35, 1403, 2009
- [134] Mattox D.M. *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) processing, Film Formation, Adhesion, Surface Preparation and Contamination Control*. Westwood, New Jersey, USA, Noyes Publication, 1998.
- [135] Coad J.P. and Restall J.E. Sputter-ion plating of coatings for protection of gas-turbine blades against high-temperature oxidation and corrosion. Metals Technology, 9, 499, 1982
- [136] Singh H., Sidhu B.S., D. Puri and Prakash S. Use of plasma spray technology for deposition of high temperature oxidation/corrosion resistant coatings - a review. Materials and Corrosion, 58, 92, 2007
- [137] Fauchais P., Vardelle A. and Dussoubs B. Quo vadis thermal spraying? Journal of Thermal Spray Technology, 10, 44, 2001
- [138] Fritscher K., Leyens C. and Schulz U. Why do EB-PVD NiCoCrAlY Coatings Oxidize Faster than their LPPS Counterparts? Materials Science Forum, 369-372, 703, 2001
- [139] Lee J.-H., Tsai P.-C. and Lee J.-W. Cyclic oxidation behavior and microstructure evolution of aluminized, Pt-aluminized high velocity oxygen fuel sprayed CoNiCrAlY coatings. Thin Solid Films, 517, 5253, 2009
- [140] Stacy J.P., Zhang Y., Pint B.A., Haynes J.A., Hazel B.T. and Nagaraj B.A. Synthesis and oxidation performance of Al-enriched $\gamma+\gamma'$ coatings on Ni-based superalloys via secondary aluminizing. Surface & Coatings Technology, 202, 632, 2007
- [141] Lavigne O., Renollet Y., Poulain M., Rio C., Moretto P., Brännvall P. and Wigren J. Microstructural characterisation of plasma sprayed thermal barrier coatings by quantitative image analysis. Strang A. and Cawley J., Quantitative Microscopy of High Temperature Materials. Cambridge, 2001. p.131.
- [142] Duvall D.S. *Processing Technology for Advanced Metallic and Ceramic Turbine Airfoil Coatings*. E.P.R.I., 2nd conference on Advanced Materials for Alternative-Fuel-Capable Heat Engines, 1981. p.6 102 to 6 117.
- [143] Manara J., Arduini-Schuster M., Ratzer-Scheibe H.J. and Schulz U. Infrared-optical properties and heat transfer coefficients of semitransparent thermal barrier coatings. Surface & Coatings Technology, 203, 1059, 2009

- [144] **Préaucht B. and Drawin S.** *Isothermal and cycling properties of zirconia-based thermal barrier coatings deposited by PE-CVD.* *Surface and Coatings Technology*, vol. 146-147, **2001**. p.94.
- [145] **Samoilenkov S.V., Stefan M.A. and Wahl G.** *MOCVD of thick YSZ coatings using acetylacetonates.* *Surface & Coatings Technology*, 192, 117, **2005**
- [146] **Choy K.L. and Vyas J.D.** *Processing and structural characterisation of Y_2O_3 - ZrO_2 films deposited using flame assisted vapour deposition technique.* *Science of Engineering Ceramics* *Li*, 2, 653, **1999**
- [147] **Vyas J.D. and Choy K.L.** *Structural characterisation of thermal barrier coatings deposited using electrostatic spray assisted vapour deposition method.* *Materials Science and Engineering A*, 277, 206, **2000**
- [148] **Pawlowski L.** *Suspension and solution thermal spray coatings.* *Surface & Coatings Technology*, 203, 2807, **2009**
- [149] **Padture N.P., Schlichting K.W., Bhatia T., Ozturk A., Cetegen B., Jordan E.H., Gell M., Jiang S., Xiao T.D., Strutt P.R., García E., Miranzo P. and Osendi M.I.** *Towards durable thermal barrier coatings with novel microstructures deposited by solution-precursor plasma spray.* *Acta Materialia*, 49, 2251, **2001**
- [150] **Tarasi F., Medraj M., Dolatabadi A., Oberste-Berghaus J. and Moreau C.** *Phase Formation and Transformation in Alumina/YSZ Nanocomposite Coating Deposited by Suspension Plasma Spray Process.* *Journal of Thermal Spray Technology*, 19, 787,
- [151] **Gell M., Xie L., Ma X., Jordan E.H. and Padture N.P.** *Highly durable thermal barrier coatings made by the solution precursor plasma spray process.* *Surface and Coatings Technology*, 177-178, 97, **2004**
- [152] **Rousseau F., Awamat S., Morvan D., Prima F. and Mevrel R.** *Yttria-stabilized zirconia thick coatings deposited from aqueous solution in a low pressure plasma reactor.* *Surface & Coatings Technology*, 203, 442, **2008**
- [153] **Troczyński T. and Yang Q.** *Process for making chemically bonded sol-gel ceramics*, Brevet US6284682, **2001**
- [154] **Fenech J., Viazzi C., Bonino J.P., Ansart F. and Barnabe A.** *Morphology and structure of YSZ powders: Comparison between xerogel and aerogel.* *Ceramics International*, 35, 3427, **2009**
- [155] **Bekale V.M., Monceau D., Oquab D., Ansart F., Bonino J.-P. and Fenech J.** *Effect of pre-oxidation and surface morphology of Pt-modified aluminide bond coat on the durability of sol-gel TBC.* *Eurocorr. Nice, France*, **2009**.
- [156] **Viazz C., Wellman R., Oquab D., Nicholls J., Monceau D., Bonino J.P. and Ansart F.** *Erosion and high temperature oxidation resistance of new coatings fabricated by a sol-gel route for a TBC application.* *High Temperature Corrosion and Protection of Materials* 7, Pts 1 and 2, 595-598, 3, **2008**
- [157] **Oquab D., Monceau D., Thébault Y. and Estournes C.** *Preliminary Results of the Isothermal Oxidation Study of Pt-Al-NiCoCrAlYTa multi-layered coatings prepared by Sparks Plasma Sintering.* *Materials Science Forum*, 595-598, 143, **2008**
- [158] **Monceau D., Oquab D., Estournes C., Boidot M., Selezneff S., Thebault Y. and Cadoret Y.** *Pt-modified Ni aluminides, MCrAlY-base multilayer coatings and TBC systems fabricated by Spark Plasma Sintering for the protection of Ni-base superalloys.* *Surface and Coatings Technology*, 204, 771, **2009**
- [159] **Wellman R.G. and Nicholls J.R.** *Erosion, corrosion and erosion-corrosion of EB PVD thermal barrier coatings.* *Tribology International*, 41, 657, **2008**
- [160] **Lipkin D.M., Clarke D.R., Hollatz M., Bobeth M. and Pompe W.** *Stress developmet in alumina scales formes upon oxidation of (111) NiAl single crystals.* *Corrosion Science*, 39, 231, **1997**
- [161] **Reddy A., Hovis D.B., Heuer A.H., Paulikas A.P. and Veal B.W.** *In Situ Study of Oxidation-Induced Growth Strains In a Model NiCrAlY Bond-Coat Alloy.* *Oxidation of Metals*, 67, 153, **2007**
- [162] **Tolpygo V.K. and Clarke D.R.** *Microstructural study of the theta-alpha transformation in alumina scales.* *Materials at High Temperatures*, 17, 59, **2000**

- [163] Clarke D.R., Christensen R.J. and Tolpygo V. *The evolution of oxidation stresses in zirconia thermal barrier coated superalloy leading to spalling failure*. Surface and Coatings Technology, 94-95, 89, 1997
- [164] Christensen R.J., Lipkin D.M., Clarke D.R. and Murphy K. *Nondestructive evaluation of the oxidation stresses through thermal barrier coatings using Cr^{3+} piezospectroscopy*. Appl. Phys. Lett., 69, 3754, 1996
- [165] Tolpygo V.K. and Clarke D.R. *Morphological evolution of thermal barrier coatings induced by cyclic oxidation*. Surface & Coatings Technology, 163-164, 81, 2003
- [166] Tolpygo V.K. and Clarke D.R. *On the rumpling mechanism in nickel-aluminide coatings, Part I: an experimental assessment*. Acta Materialia, 52, 5115, 2004
- [167] Tolpygo V.K. and Clarke D.R. *On the rumpling mechanism in nickel-aluminide coatings. Part II: characterization of surface undulations and bond coat swelling*. Acta Materialia, 52, 5129, 2004
- [168] Tolpygo V.K. and Clarke D.R. *Surface rumpling of a (Ni,Pt)Al bond coat induced by cyclic oxidation*. Acta Materialia, 48, 3283, 2000
- [169] Tolpygo V.K. and Clarke D.R. *Temperature and cycle-time dependence of rumpling in platinum-modified diffusion aluminide coatings*. Scripta Materialia, 57, 563, 2007
- [170] Tolpygo V.K., Murphy K.S. and Clarke D.R. *Effect of Hf, Y and C in the underlying superalloy on the rumpling of diffusion aluminide coatings*. Acta Materialia, 56, 489, 2008
- [171] Tolpygo V.K. and Clarke D.R. *Rumpling of CVD (Ni,Pt)Al diffusion coatings under intermediate temperature cycling*. Surface & Coatings Technology, 203, 3278, 2009
- [172] Kennard Wright P. *Influence of cyclic strain on life of a PVD TBC*. Materials Science and Engineering A, 245, 191, 1998
- [173] Evans A.G., He M.Y. and Hutchinson J.W. *Effect of interface undulations on the thermal fatigue of thin films and scales on metal substrates*. Acta Materialia, 45, 3543, 1997
- [174] Evans A.G., Hutchinson J.W. and Wei Y. *Interface adhesion: effects of plasticity and segregation*. Acta Materialia, 47, pp 4093, 1999
- [175] Gell M., Vaidyanathan K., Barber B., Cheng J. and Jordan E. *Mechanisms of spallation in platinum aluminide/electron beam physical vapor deposited thermal barrier coatings*. Metallurgical and Materials Transactions A, vol. 30A, 1999. p.427.
- [176] Hille T.S., Nijdam T.J., Suiker A.S.J., Turteltaub S. and Sloof W.G. *Damage growth triggered by interface irregularities in thermal barrier coatings*. Acta Materialia, 57, 2624, 2009
- [177] Mumm D.R., Evans A.G. and Spitsberg I.T. *Characterization of a cyclic displacement instability for a thermally grown oxide in a thermal barrier system*. Acta Materialia, 49, 2329, 2001
- [178] Niranatumpom P., Ponton C.B. and Evans H.E. *The spallation of porous oxides from plasma-sprayed NiCrAlY overlay coatings*. High Temperature Surface Engineering, 213, 2000
- [179] Wang X., Wu R.T. and Atkinson A. *Characterisation of residual stress and interface degradation in TBCs by photo-luminescence piezo-spectroscopy*. Surface and Coatings Technology, 204, 2472, 2010
- [180] Wang X. and Xiao P. *Characterisation of ceramic coatings sintering using residual stress measurements*. Journal of the European Ceramic Society, 24, 283, 2004
- [181] Hou P.Y., Izumi T. and Gleeson B. *Sulfur Segregation at $\text{Al}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Ni}$ plus $\gamma'\text{-Ni}_3\text{Al}$ Interfaces: Effects of Pt, Cr and Hf Additions*. Oxidation of Metals, vol. 72, 2009. p.109.
- [182] Smialek J.L. and Pint B.A. *Optimizing scale adhesion on single cristal superalloys*. Materials Science Forum, 369-372, 459, 2001
- [183] Rivoaland L., Maurice V., Josso P., Bacos M.-P. and Marcus P. *The effect of sulfur segregation on the adherence of the thermally grown oxide on NiAl. I : Sulfur segregation on the metallic surface of NiAl(001) single-crystals at NiAl(001) / Al_2O_3 interface*. Oxidation of Metals, 60, 137, 2003
- [184] Griffiths W.T. and Pfeil L.B. *Improvements in heat resistant alloys*, Brevet GB459848 A, 1937
- [185] Moon D.P. *The reactive element effect on the growth rate of nickel oxide scales at high temperature*. Oxidation of Metals, 32, 47, 1989

- [186] Moon D.P. *Role of Reactive Elements in alloy Protection*. Mat. Sci. Technol., A120, 754, 1989
- [187] Pint B.A. *Experimental observations in support of the Dynamic segregation theory to explain the reactive element effect*. Oxidation of Metals, 45, 1, 1995
- [188] Prescott R. and Graham M.J. *The formation of aluminum oxide scales on high-temperature alloys*. Oxidation of Metals, 38, 233, 1992
- [189] Stringer J. *The reactive element effect in high-temperature corrosion*. Materials Science and Engineering A, 120-121, 129, 1989
- [190] Pint B.A. and Alexander K.B. *Grain Boundary Segregation of Cation Dopants in α -Al₂O₃ Scales*. J. Electrochem. Soc., 145, 1819, 1998
- [191] Stringer J., Wilcox B.A. and Jaffee R.I. *The high-temperature oxidation of Ni-20 wt. % Cr alloys containing dispersed oxide phases*. Oxidation of Metals, 5, 11, 1972
- [192] Pint B.A. *Progress in Understanding the Reactive Element Effect Since the Whittle and Stringer Literature Review*. Proc. of the J. Stringer Symposium, 2001.
- [193] Pint B.A. *The Oxidation Behavior of Oxide-Dispersed b-NiAl : I. Short-Term Performance at 1200°C*. Oxidation of Metals, 49, 531, 1998
- [194] Ecer G.M. and Meier G.H. *The effect of cerium on the oxidation of Ni-50Cr alloys* Oxidation of Metals, 13, 159, 1979
- [195] Pint B.A., Leibowitz J. and DeVan J.H. *The Effect of an Oxide Dispersion on the Critical Al Content in Fe-Al Alloys*. Oxidation of Metals, 51, 181, 1999
- [196] Wagner C. *Passivity and inhibition during the oxidation of metals at elevated temperatures*. Corrosion Science, 5, 751, 1965
- [197] Hou P.Y., Shui Z.R., Chuang G.Y. and Stringer J. *Effect of Reactive Element Oxide Coatings on the High-Temperature Oxidation Behavior of a FeCrAl Alloy*. Journal of the Electrochemical Society, 139, 1119, 1992
- [198] Mendis B.G., Livi K.J.T. and Hemkera K.J. *Observations of reactive element gettering of sulfur in thermally grown oxide pgs*. Scripta Materialia, 589, 2006
- [199] Smeggil J.G., Funkenbusch A.W. and Bornstein N.S. *A Relationship between Indigenous Impurity Elements and Protective Oxide Scale Adherence Characteristics*. Metallurgical Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science, 17, 923, 1986
- [200] Wu B.C., Chang E., Chang S.F. and Chao C.H. *Thermal cyclic response of yttria-stabilized zirconia/CoNiCrAlY thermal barrier coatings*. Thin Solid Films, 172, 185, 1989
- [201] Lih W., Wu B.C., Peng A., Chang E. and Chao C.H. *Effect of bond-coat pre-aluminization and pre-oxidation duplex pretreatment on the performance of ZrO₂-8 wt.% Y₂O₃ / 29Co-6Cr-1Al-Y thermal-barrier coatings*. Oxidation of Metals, 40, 229, 1993
- [202] Cruse T.A., Stewart S.E. and Ortiz M. *Thermal Barrier Coating Life Prediction Model Development*. Journal of Engineering for Gas Turbines and Power-Transactions of the Asme, 110, 610, 1988
- [203] Sun J.H., Chang E., Chao C.H. and Cheng M.J. *The Spalling Modes and Degradation Mechanism of ZrO₂-8 wt.% Y₂O₃ / CVD-Al₂O₃ / Ni-22Cr-10Al-1Y Thermal-Barrier Coatings*. Oxidation of Metals, 40, 465, 1993
- [204] Sun J.H., Chang E., Wu B.C. and Tsai C.H. *The Properties and Performance of (ZrO₂-8 wt.% Y₂O₃) / (CVD-Al₂O₃) / (22 wt.% Ni, 10 wt.% Cr, 1 wt.% Al, Y) Thermal Barrier Coatings*. Surface & Coatings Technology, 58, 93, 1993
- [205] Davis A.G., Boone D.H. and Levy A.V. *Erosion of Ceramic Thermal Barrier Coatings*. Wear, 110, 101, 1986
- [206] Tabakoff W. *Investigation of Coatings at High-Temperature for Use in Turbomachinery*. Surface & Coatings Technology, 39, 97, 1989
- [207] Rhysjones T.N. and Toriz F.C. *Thermal Barrier Coatings for Turbine Applications in Aero Engines*. High Temperature Technology, 7, 73, 1989

- [208] Nicholls J.R., Jaslier Y. and Rickerby D.S. *Erosion of EB-PVD thermal barrier coatings. Materials at High Temperatures*, 15, 15, 1998
- [209] Wellman R.G. and Nicholls J.R. *Some observations on erosion mechanisms of EB PVD TBCs. Wear*, 242, 89, 2000
- [210] Chen X., He M.Y., Spitsberg I., Fleck N.A., Hutchinson J.W. and Evans A.G. *Mechanisms governing the high temperature erosion of thermal barrier coatings. Wear*, 256, 735, 2004
- [211] Wellman R.G., Deakin M.J. and Nicholls J.R. *The effect of TBC morphology on the erosion rate of EB PVD TBCs. Wear*, 258, 349, 2005
- [212] Wellman R.G. and Nicholls J.R. *A Monte Carlo model for predicting the erosion rate of EB PVD TBCs. Wear*, 256, 889, 2004
- [213] Wellman R.G. and Nicholls J.R. *A review of the erosion of thermal barrier coatings. Journal of Physics D-Applied Physics*, 40, R293, 2007
- [214] Steenbakker R.J.L., Wellman R.G. and Nicholls J.R. *Erosion of gadolinia doped EB-PVD TBCs. Surface and Coatings Technology*, 201, 2140, 2006
- [215] Morell P. and Rickerby D.S. *Advantages/disadvantages of various TBC systems, perceived by the engine manufacturer in : Neuilly-sur-Seine, France. Thermal barrier coatings : AGARD Report 823*, 20, 1998
- [216] Nicholls J.R., Deakin M.J. and Rickerby D.S. *A comparison between the erosion behaviour of thermal spray and electron beam physical vapour deposition thermal barrier coatings. Wear*, 233, 352, 1999
- [217] Chen X., Wang R., Yao N., Evans A.G., Hutchinson J.W. and Bruce R.W. *Foreign object damage in a thermal barrier system: mechanisms and simulations. Materials Science and Engineering A*, 352, 221, 2003
- [218] Toriz F.C., Thakker A.B. and Gupta S.K. *Gas turbine and aeroengine congress. Amsterdam: j. ASME*, 1988.
- [219] Kim J.H., Dunn M.G., Baran A.J., Wade D.P. and Tremba E.L. *Deposition of Volcanic Materials in the Hot Sections of Two Gas Turbine Engines. Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 115, 641, 1993
- [220] Stott F.H., de Wet D.J., Taylor R. and Froes F.H. In: *The effect of molten silicate deposition the stability of thermal barrier coatings for turbine application at very high temperature*, Advances in synthesis and processes. SAMPE, 1992.
- [221] Mercer C., Faulhaber S., Evans A.G. and Darolia R. *A delamination mechanism for thermal barrier coatings subject to calcium-magnesium-alumino-silicate (CMAS) infiltration. Acta Materialia*, 53, 1029, 2005
- [222] Krämer S., yang J., Levi C.G. and Johnson C.A. *Thermochemical Interaction of Thermal Barrier Coatings with Molten CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂ (CMAS) Deposits. journal of american ceramic society*, 89, 3167, 2006
- [223] Borom M.P., Johnson C.A. and Peluso L.A. *Role of environment deposits and operating surface temperature in spallation of air plasma sprayed thermal barrier coatings. Surface and Coatings Technology*, 86-87, 116, 1996
- [224] Strangman T., Raybould D., Jameel A. and Baker W. *Damage mechanisms, life prediction, and development of EB-PVD thermal barrier coatings for turbine airfoils. Surface and Coatings Technology*, 202, 658, 2007
- [225] Krämer S., Faulhaber S., Chambers M., Clarke D.R., Levi C.G., Hutchinson J.W. and Evans A.G. *Mechanisms of cracking and delamination within thick thermal barrier systems in aero-engines subject to calcium-magnesium-alumino-silicate (CMAS) penetration. Materials Science and Engineering: A*, 490, 26, 2008
- [226] Wellman R., Whitman G. and Nicholls J.R. *CMAS corrosion of EB PVD TBCs: Identifying the minimum level to initiate damage. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 28, 124,

- [227] **Chen X.** *Calcium-magnesium-alumina-silicate (CMAS) delamination mechanisms in EB-PVD thermal barrier coatings.* Surface & Coatings Technology, 200, 3418, **2006**
- [228] **Mohan P., Yuan B.A., Patterson T., Desai V. and Sohn Y.H.** *Degradation of Yttria Stabilized Zirconia Thermal Barrier Coatings by Molten CMAS (CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂) Deposits.* High Temperature Corrosion and Protection of Materials 7, Pts 1 and 2, 595-598, 207, **2008**
- [229] **Wellman R., Whitman G. and Nicholls J.R.** *CMAS corrosion of EB PVD TBCs: Identifying the minimum level to initiate damage.* International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, In Press, Corrected Proof, **2009**
- [230] **Grant K.M., Krämer S., Löfvander J.P.A. and Levi C.G.** *CMAS degradation of environmental barrier coatings.* Surface and Coatings Technology, 202, 653, **2007**
- [231] **Hasz W.C., Borom M.P. and Johnson C.A.** *Protected thermal barrier coating composite with multiple coatings* Brevet US00591189A, G.E., **1999**
- [232] **Darolia R. and Nagaraj A.** *Method of forming a coating resistant to deposits and coating formed thereby,* Brevet US20030152797A1, G.E., **2003**
- [233] **Aygun A., Vasiliev A.L., Padture N.P. and Ma X.** *Novel thermal barrier coatings that are resistant to high-temperature attack by glassy deposits.* Acta Materialia, 55, 6734, **2007**
- [234] **Drexler J.M., Aygun A., Li D.S., Vassen R., Steinke T. and Padture N.P.** *Thermal-gradient testing of thermal barrier coatings under simultaneous attack by molten glassy deposits and its mitigation.* Surface & Coatings Technology, 204, 2683, **2010**
- [235] **Krämer S., Yang J. and Levi C.G.** *Infiltration-inhibiting reaction of gadolinium zirconate thermal barrier coatings with CMAS melts.* Journal of the American Ceramic Society, 91, 576, **2008**
- [236] *Phase diagrams for ceramists.* In: Levin E.M., Robbins C.R. and McMurdie H.F. editors, vol. I. Columbus (OH): The American Ceramic Society, **1964**.
- [237] **Bloxam A.G.** *Improved manufacture of electric incandescence lamp filaments from tungsten or molybdenum or an alloy thereof,* Brevet GB 27002, **1906**
- [238] **Bloxam A.G.** *Improved manufacture of filaments of tungsten or molybdenum for electric incandescence lamps,* Brevet GB 9020, **1906**
- [239] **Duval d'Adrian A.L.** *Article of fused metallic oxide and process of producing the same,* Brevet US1430724A, **1922**
- [240] **Hoyt S.L.** *Hard metal composition and method of making the same,* Brevet US1843768, G.E., **1932**
- [241] **Orru R., Licheri R., Locci A.M., Cincotti A. and Cao G.** *Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering.* Materials Science and Engineering R, 127, **2009**
- [242] **Grasso S., Sakka Y. and Maizza G.** *Electric current activated/assisted sintering (ECAS): a review of patents 1906-2008.* Science and Technology of Advanced Materials, 10, **2009**
- [243] **Inoue K.** *Method of producing semiconductors and semiconductors elements utilizing electric spark discharge,* Brevet US3061712, **1962**
- [244] **Inoue K.** *Apparatus for electrically sintering discrete bodies,* Brevet US3250892, **1966**
- [245] **Inoue K.** *Electric-discharge Sintering,* Brevet US3241956, **1966**
- [246] **Taylor G.F.** *Apparatus for making hard metal compositions,* Brevet US1896854A, G.E., **1933**
- [247] **Taylor G.F.** *Welding process,* Brevet US1896853A, GE, **1933**
- [248] **Taylor G.F.** *Improvements in and relating to methods of and apparatus for producing hard metal compositions,* Brevet GB385629A, BTHC, **1932**
- [249] **Estournès C.** *Mise en forme des matériaux par frittage flash.* Les techniques de l'ingénieur IN-56, **2006**
- [250] **Li X., Chiba A., Sato M. and Takashashi S.** *Strength and superconductivity of Nb₃Al prepared by spark plasma sintering.* Journal of Alloys and Compounds, 336, 232, **2002**

- [251] Wu W.-W., Zhang G.-J., Kan Y.-M., Wang P.-L., Vanmeensel K., Vleugels J. and Van der Biest O. *Synthesis and microstructural features of ZrB₂-SiC-based composites by reactive spark plasma sintering and reactive hot pressing*. Scripta Materialia, 57, 317, 2007
- [252] Tian W., Vanmeensel K., Wang P., Zhang G., Li Y., Vleugels J. and Van der Biest O. *Synthesis and characterization of Cr₂AlC ceramics prepared by spark plasma sintering*. Materials Letters, 61, 4442, 2007
- [253] Xu X., Nishimura T., Hirosaki N., Xie R.J. and Yamamoto Y. *Fabrication of silicon nitride nano-ceramics by high-energy mechanical milling and spark plasma sintering*. Advanced Si-Based Ceramics and Composites, 287, 166, 2005
- [254] Perera D.S., Tokita M. and Moricca S. *Comparative study of fabrication of Si₃N₄/SiC composites by spark plasma sintering and hot isostatic pressing*. Journal of the European Ceramic Society, 18, 401, 1998
- [255] Gao L., Shen Z.J., Miyamoto H. and Nygren M. *Superfast densification of oxide/oxide ceramic composites*. Journal of the American Ceramic Society, 82, 1061, 1999
- [256] Radwan M., Kashiwagi T. and Miyamoto Y. *New synthesis route for Si₂N₂O ceramics based on desert sand*. Journal of the European Ceramic Society, 23, 2337, 2003
- [257] Bellosi A., Monteverde F.D. and Sciti D. *Fast densification of ultra-high-temperature ceramics by spark plasma sintering*. International Journal of Applied Ceramic Technology, 3, 32, 2006
- [258] Basu B., Venkateswaran T. and Kim D.Y. *Microstructure and properties of spark plasma-sintered ZrO₂-ZrB₂ nanoceramic composites*. Journal of the American Ceramic Society, 89, 2405, 2006
- [259] Shi X.L., Shao G.Q., Duan X.L., Yuan R.Z. and Lin H.H. *Mechanical properties, phases and microstructure of ultrafine hardmetals prepared by WC-6.29Co nanocrystalline composite powder*. Materials Science and Engineering: A, 392, 335, 2005
- [260] Shon I.J., Kim H.C., Rho D.H. and Munir Z.A. *Simultaneous synthesis and densification of Ti₅Si₃ and Ti₅Si₃-20 vol% ZrO₂ composites by field-activated and pressure-assisted combustion*. Materials Science and Engineering: A, 269, 129, 1999
- [261] Elissalde C., Maglione M. and Estournès C. *Tailoring Dielectric Properties of Multilayer Composites Using Spark Plasma Sintering*. Journal of american ceramic society, 90, 973, 2007
- [262] Wu Y.J., Uekawa N. and Kakegawa K. *Sandwiched BaNd₂Ti₄O₁₂/Bi₄Ti₃O₁₂/BaNd₂Ti₄O₁₂ ceramics prepared by spark plasma sintering*. Materials Letters, 57, 4088, 2003
- [263] Mizuuchi K., Inoue K., Sugioka M., Itami M., Lee J.H. and Kawahara M. *Properties of Ni-aluminides-reinforced Ni-matrix laminates synthesized by pulsed-current hot pressing (PCHP)*. Mater. Sci. Eng. A-Struct. Mater. Prop. Microstruct. Process., 428, 169, 2006
- [264] Mizuuchi K., Inoue K., Sugioka M., Itami M. and Kawahara M. *Microstructure and mechanical properties of Ti-aluminides reinforced Ti matrix composites synthesized by pulsed current hot pressing*. Mater. Sci. Eng. A-Struct. Mater. Prop. Microstruct. Process., 368, 260, 2004
- [265] Zuo K.H., Jiang D.L. and Lin Q.L. *Al₂O₃/Ni Laminar ceramics shaped by tape casting and electroless plating*. Journal of the American Ceramic Society, 88, 2659, 2005
- [266] Kimura H. and Toda K. *Design and development of graded materials by pulse discharge resistance consolidation*. Metal Powder Report, 51, 34, 1997
- [267] Heian E.M., Gibeling J.C. and Munir Z.A. *Synthesis and characterization of Nb₅Si₃/Nb functionally graded composites*. Materials Science and Engineering A, 368, 168, 2004
- [268] Feng H., Meng Q., Zhou Y. and Jia D. *Spark plasma sintering of functionally graded material in the Ti-TiB₂-B system*. Materials Science and Engineering A, 397, 92, 2005
- [269] Cremer G.D. *Powder metallurgy*, Brevet US2355954A, 1944
- [270] Lenel F.V. *Resistance Sintering under Pressure*. Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, 203, 158, 1955
- [271] Degroat G. Am. Mach., 110, 135, 1966
- [272] Degroat G. Am. Mach., 109, 107, 1965

- [273] Hulbert D., Anders A., Dudina D., Andersson J., Jiang D., Unuvar C., Anselmi-Tamburini U., Lavernia E.J. and Mukherjee A. *The Absence of Plasma in "Spark Plasma Sintering"*. Journal of Applied Physics, 104, 2008
- [274] Hulbert D.M., Anders A., Andersson J., Lavernia E.J. and Mukherjee A.K. *A discussion on the absence of plasma in spark plasma sintering*. Scripta Materialia, 60, 835, 2009
- [275] Yucheng W. and Zhengyi F. *Study of temperature field in spark plasma sintering*. Materials Science and Engineering B, 90, 34, 2002
- [276] Matsugi K., Kuramoto H., Hatayama T. and Yanagisawa O. *Temperature distribution at steady state under constant current discharge in spark sintering process of Ti and Al_2O_3 powders*. Journal of Materials Processing Technology, 134, 225, 2003
- [277] Zavaliangos A., Zhang J., Krammer M. and Groza J.R. *Temperature evolution during field activated sintering*. Materials Science and Engineering: A, 379, 218, 2004
- [278] Yu L., K. Das P. and Zheng Y. *Stepwise Response Surface Method and its Application in Reliability Analysis of Ship Hull Structure*. Journal of Offshore Mechanics and Arctic Engineering, 124, 226, 2002
- [279] Yu L.G., Khor K.A. and Sundararajan G. *Boride layer growth kinetics during boriding of molybdenum by the Spark Plasma Sintering (SPS) technology*. Surface and Coatings Technology, 201, 2849, 2006
- [280] Khor K.A., Yu L.G. and Sundararajan G. *Formation of hard tungsten boride layer by spark plasma sintering boriding*. Thin Solid Films, 478, 232, 2005
- [281] Singh A., Bakshi S.R., Agarwal A. and Harimkar S.P. *Microstructure and tribological behavior of spark plasma sintered iron-based amorphous coatings*. Mater. Sci. Eng. A-Struct. Mater. Prop. Microstruct. Process., 527, 5000,
- [282] Prawara B., Yara H., Miyagi Y. and Fukushima T. *Spark plasma sintering as a post-spray treatment for thermally-sprayed coatings*. Surface and Coatings Technology, 162, 234, 2003
- [283] Khor K.A., Chen X.J., Chan S.H. and Yu L.G. *Microstructure-property modifications in plasma sprayed 20 wt.% yttria stabilized zirconia electrolyte by spark plasma sintering (SPS) technique*. Mater. Sci. Eng. A-Struct. Mater. Prop. Microstruct. Process., 366, 120, 2004
- [284] Monceau D., Oquab D., Estournes C., Boidot M., Selezneff S. and Ratel-Ramond N. *Thermal Barrier Systems and Multi-Layered Coatings Fabricated by Spark Plasma Sintering for the Protection of Ni-Base Superalloys*. Materials Science Forum, 654-656, 1826, 2010
- [285] Yongming L., Wei P., Shuqin L., Ruigang W. and Jianqiang L. *A novel functionally graded material in the Ti-Si-C system*. Materials Science and Engineering A, 345, 99, 2003
- [286] Tokita M. *Development of Square-shaped Large-size WC/Co/Ni system FGM Fabricated by Spark Plasma Sintering (SPS) Method and Its Industrial Applications*. Materials Science Forum, 492-493, 711, 2005
- [287] Nishimoto A. and Akamatsu K. *Microstructure and Oxidation Resistance of Fe_3Al Coatings on Austenitic Stainless Steel by Spark Plasma Sintering*. Plasma Processes and Polymers, 6, S941, 2009
- [288] Murakami T., Sasaki S., Ito K., Inui H. and Yamaguchi M. *Microstructure of Nb substrates coated with $Mo(Si,Al)_2-Al_2O_3$ composite and B-doped Mo_5Si_3 layers by spark plasma sintering*. Intermetallics, 12, 749, 2004
- [289] Boidot M., Cadoret Y., Estournes C., Monceau D. and Oquab D. *Revêtement nouvelle génération à durée de vie améliorée pour protection superalliage haute température et système barrière thermique*, Brevet FR0958409, CNRS-SNECMA, 2009
- [290] Song J., Ma K., Zhang L. and Schoenung J.M. *Simultaneous synthesis by spark plasma sintering of a thermal barrier coating system with a NiCrAlY bond coat*. Surface and Coatings Technology, In Press, Accepted Manuscript, 2010
- [291] Boidot M., Selezneff S., Monceau D., Oquab D. and Estournès C. *Proto-TGO formation in TBC systems fabricated by Spark Plasma Sintering*. Surface and Coatings Technology, In Press, Accepted Manuscript,

- [292] Omori M. *Sintering, consolidation, reaction and crystal growth by the spark plasma system (SPS)*. Materials Science and Engineering, A, 183, **2000**
- [293] Kamitsuma Y., Nakagawa Y., Kobayashi Y., Nakashiwa S., Iizuka T., Nakamura K. and Shikata H. *Method of manufacturing sintered aluminum alloy parts*, Brevet US5346667A, Metals H.P., **1994**
- [294] Ward M. *Method and apparatus for producing a friction element for a disc brake*, Brevet US4456578A, LTD L.I., **1984**
- [295] Wada S., Brevet JP5279711, **1998**
- [296] Royer A., Bastie P. and Veron M. *In situ determination of γ' phase volume fraction and of relations between lattice parameters and precipitate morphology in Ni-based single crystal superalloy*. Acta Materialia, 46, 5357, **1998**
- [297] Mevrel R., Laizet J.C., Azzopardi A., Leclercq B., Poulain M., Lavigne O. and Demange D. *Thermal diffusivity and conductivity of $Zr_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$ ($x=0, 0.084$ and 0.179) single crystals*. Journal of the European Ceramic Society, 24, 3081, **2004**
- [298] Karlsson A.M. and Evans A.G. *A numerical model for the cyclic instability of thermally grown oxides in thermal barrier systems*. Acta Materialia, 49, 1793, **2001**
- [299] Zhou Z.J. and Kwon Y.S. *Fabrication of W-Cu composite by resistance sintering under ultra-high pressure*. Journal of Materials Processing Technology, 168, 107, **2005**
- [300] Song Z., Kishimoto S. and Shinya N. *A novel pulse-current-assisted sintering method for fabrication of metallic cellular structures*. Advanced Engineering Materials, 6, 211, **2004**
- [301] Wang X., Casolco S.R., Xu G. and Garay J.E. *Finite element modeling of electric current-activated sintering: The effect of coupled electrical potential, temperature and stress*. Acta Materialia, 55, 3611, **2007**
- [302] Vanmeensel K., Laptev A., Van der Biest O. and Vleugels J. *Field assisted sintering of electro-conductive ZrO_2 -based composites*. Journal of the European Ceramic Society, 27, 979, **2007**
- [303] Ode M., Murakami H. and Onodera H. *Self-propagating high-temperature synthesis of IrAl and its application to coating process*. Scripta Materialia, 52, 1057, **2005**
- [304] Topic M., Pineda-Vargas C.A., Bucher R., du Plessis H.E., Breedts B., Pischedda V., Nxumalo S. and Lang C.I. *High temperature study on thin aluminium coatings deposited onto thick platinum substrates*. Surface & Coatings Technology, 203, 3044, **2009**
- [305] Cormier J. *Comportement en fluage anisotherme en haute et très haute température du superalliage monocristallin MC2*. Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique et Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées: Thèse, Poitiers, **2006**. p.219.
- [306] Pascal C., Marin-Ayral R.M., Tedenac J.C. and Merlet C. *Combustion synthesis: a new route for repair of gas turbine components - principles and metallurgical structure in the NiAl/RBD61/superalloy junction*. Mater. Sci. Eng. A-Struct. Mater. Prop. Microstruct. Process., 341, 144, **2003**
- [307] Gleeson B. and Sordélet D. *High-temperature coatings and bulk alloys with Pt metal modified γ -Ni+ γ' -Ni₃Al alloys having hot corrosion resistance*., Brevet US20060210825A1, Foundation I.S.U.R., **2006**
- [308] Jia C.C., Ishida K. and Nishizawa T. *Partition of alloying elements between γ (Al), γ (L1₂), and β (B2) phases in NiAl base systems*. Metallurgical and Materials Transactions A, 25A, 173, **1994**
- [309] Hayashi S., Ford S.I., Young D.J., Sordélet D.J., Besser M.F. and Gleeson B. *alpha-NiPt(Al) and phase equilibria in the Ni-Al-Pt system at 1150 °C*. Acta Materialia, 53, 3319, **2005**
- [310] Birks N., Meier G.H. and Pettit S. *Introduction to the High-Temperature Oxidation of Metals*, Cambridge University Press, **2006**.
- [311] Vialas N. *Etude de la détérioration par oxydation haute température et interdiffusion de systèmes revêtements/superalloy à base de nickel. Prévision de durée de vie*. Toulouse: Thèse INPT, CIRIMAT, **2004**.

- [312] Simonetti M. and Caron P. *Role and behaviour of μ phase during deformation of a nickel-based single crystal superalloy*. Materials Science and Engineering: A, 254, 1, 1998
- [313] Masahashi N. *Physical and mechanical properties in Ni_3Al with and without boron*. Materials Science and Engineering: A, 223, 42, 1997
- [314] Weber E.R. *Transition Metals in Silicon*. Journal of applied physics A, 30, 1, 1983
- [315] Leray C., Bourree J.E. and Rodot M. *Diffusion de l'aluminium dans le silicium cristallin par recuit laser semi-continu*. Journal de physique, 10, 1983
- [316] Schulz U., Fritscher K., Leyens C. and Peters M. *Influence of Processing on Microstructure and Performance of EB-PVD Thermal Barrier Coatings*. Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, 124, 229–234, 2002
- [317] Xue J. and Dieckmann R. *Zirconia - a Noninert Material Reacting with Platinum and Oxygen Containing Gases*. Solid State Ionics, 53-6, 209, 1992
- [318] Stiger M.J., Yanar N.M., Pettit F.S. and Meier G.H. *Mechanisms for the failure of electron beam physical vapor deposited thermal barrier coatings induced by high temperature oxidation*. TMS, 1999.
- [319] Levi C.G., Sommer E., Terry S.G., Catanoiu A. and Rühle M. *Alumina Grown during Deposition of Thermal Barrier Coatings on NiCrAlY*. Journal of the American Ceramic Society, 86, 676, 2003
- [320] Stiger M.J., Yanar N.M., Jackson R.W., Laney S.J., Pettit F.S., Meier G.H., Gandhi A.S. and Levi C.G. *Development of Intermixed Zones of Alumina/Zirconia in Thermal Barrier Coatings Systems*. Metallurgical and Materials Transactions A, 38A, 848, 2007
- [321] Ishizawa N., Miyata T., Minato I., Marumo F. and Iwai S. *Structural Investigation of Alpha- Al_2O_3 at 2170K*. Acta Crystallogr. Sect. B-Struct. Commun., 36, 228, 1980
- [322] Danilenko V.M., Kurdyumov A.V. and Meike A.V. Sov. Phys. Crystallogr, 26, 191, 1981
- [323] Jang B.-K. and Matsubara H. *Microstructure of nanoporous yttria-stabilized zirconia films fabricated by EB-PVD*. Journal of the European Ceramic Society, 26, 1585, 2006
- [324] Jang B.-K. and Matsubara H. *Influence of porosity on hardness and Young's modulus of nanoporous EB-PVD TBCs by nanoindentation*. Materials Letters, 59, 3462, 2005
- [325] Green D.J., Guillon O. and Rodel J. *Constrained sintering: A delicate balance of scales*. Journal of the European Ceramic Society, 28, 1451, 2008
- [326] Gendron D. *Etude numérique et expérimentale du frittage à l'échelle du grain*. Bordeaux: Thèse Université Bordeaux 1, 2001.
- [327] Poulain M. *Etude de la conductivité thermique de revêtements céramiques à base de zircone - relation avec la composition, la microstructure et la morphologie*. Thèse Université Paris Sud - Orsay, 1999.
- [328] Youngblood G.E., Rice R.W. and Ingel R.P. *Thermal-Diffusivity of Partially and Fully Stabilized (Yttria) Zirconia Single-Crystals*. Journal of the American Ceramic Society, 71, 255, 1988
- [329] Slifka A.J., Filla B.J., Phelps J.M., Bancke G. and Berndt C.C. *Thermal conductivity of a zirconia thermal barrier coating*. Journal of Thermal Spray Technology, 7, 43, 1998
- [330] Cabannes F. *Thermal conductivity and emissivity of oxide ceramics at high temperature*. High Temperatures - High Pressures, 8, 155, 1976
- [331] Schwingel D., Taylor R. and Wigren J. *Thermophysical properties of thick thermal barrier coatings*. High Temperatures-High Pressures, 30, 253, 1998
- [332] Klemens P.G. and Gell M. *Thermal conductivity of thermal barrier coatings*. Materials Science and Engineering A, 245, 143, 1998
- [333] Leclercq B. *Étude de la conductivité thermique de matériaux à base de zircone*. Limoges: Thèse Université de Limoges, 2002.
- [334] Kisi E.H. and Howard C.J. *Crystal structures of zirconia phases and their inter-relation*. Key Engineering Materials, 153-154, 1, 1998

- [335] Schubert H. *Anisotropic Thermal-Expansion Coefficients of Y_2O_3 -Stabilized Tetragonal Zirconia*. Journal of the American Ceramic Society, 69, 270, 1986
- [336] Azzopardi A., Mevrel R., Saint-Ramond B., Olson E. and Stiller K. *Influence of aging on structure and thermal conductivity of Y-PSZ and Y-FSZ EB-PVD coatings*. Surface & Coatings Technology, 177, 131, 2004
- [337] Adesanya O.A., Bouhanek K., Stott F.H., Skeldon P., Lees D.G. and Wood G.C. *Cyclic oxidation of two bond coats in thermal barrier coating systems on CMSX-4 substrates*. High Temperature Corrosion and Protection of Materials 5, Pts 1 and 2, 369-3, 639, 2001
- [338] Hayashi S. and Gleeson B. *Early-Stage Oxidation Behavior of Pt-Modified γ' -Ni₃Al-Based Alloys with and without Hf Addition*. *Oxidation of Metals*, vol. 71, 2009 p.5.
- [339] Sarioglu C., Blachere J.R., Pettit F.S. and Meier G.H. *Room temperature and "in-situ" high temperature strain or stress measurements by XRD techniques*. Oxidation of Metals, 3, 21, 1997
- [340] Monceau D. and Pieraggi B. *Determination of Parabolic Rate Constants from a Local Analysis of Mass-Gain Curves*. Oxidation of Metals, 50, 477, 1998
- [341] Brumm M.W. and Grabke H.J. *The oxidation behaviour of NiAl. I-Phase transformations in the alumina scale during oxidation of NiAl and NiAl-Cr alloys*. Corrosion Science, 33, 1677, 1992
- [342] Abikchi M., Vande Put A. and Monceau D. *unpublished results*. 2010.
- [343] Lugh V., Tolpygo V.K. and Clarke D.R. *Microstructural aspects of the sintering of thermal barrier coatings*. Mater. Sci. Eng. A-Struct. Mater. Prop. Microstruct. Process., 368, 212, 2004
- [344] Martena M., Botto D., Fino P., Sabbadini S., Gola M.M. and Badini C. *Modelling of TBC system failure: Stress distribution as a function of TGO thickness and thermal expansion mismatch*. Engineering Failure Analysis, 13, 409, 2006
- [345] Rabiei A. and Evans A.G. *Failure mechanisms associated with the thermally grown oxide in plasma-sprayed thermal barrier coatings*. Acta Materialia, 48, 3963, 2000
- [346] Spitsberg I.T., Mumm D.R. and Evans A.G. *On the failure mechanisms of thermal barrier coatings with diffusion aluminide bond coatings*. Materials Science and Engineering A, 394, 176, 2005
- [347] Watanabe M., Mumm D.R., Chiras S. and Evans A.G. *Measurement of the residual stress in a Pt-aluminide bond coat*. Scripta Materialia, 46, 67, 2002
- [348] Shi J., Darzens S. and Karlsson A.M. *Aspects of the morphological evolution in thermal barrier coatings and the intrinsic thermal mismatch therein*. Materials Science and Engineering A, 392, 301, 2005
- [349] Haynes J.A., Pint B.A., Porter W.D. and Wright I.G. *Comparison of Thermal Expansion and Oxidation Behavior of Various High-Temperature Coating Materials and Superalloys*. Materials at High Temperature, 21, 2004
- [350] Balint D.S., Xu T., Hutchinson J.W. and Evans A.G. *Influence of bond coat thickness on the cyclic rumpling of thermally grown oxides*. Acta Materialia, 54, 1815, 2006
- [351] Veal B.W., Paulikas A.P., Gleeson B. and Hou P.Y. *Creep in α -Al₂O₃ thermally grown on β -NiAl and NiAlPt alloys*. Surface & Coatings Technology, 202, 608, 2007
- [352] Urkainczyk L. *Ultrasonic induced crack propagation in brittle materials*, Brevet WO2006/121756 A2, Inc. C., 2006
- [353] V. Déneux, Y. Cadoret, S. Hervier and Monceau D. *Effect of Water Vapor on the Spallation of Thermal Barrier Coating Systems During Laboratory Cyclic Oxidation Testing*. Oxidation of Metals, 73, 83, 2010
- [354] Perez P. *Influence of the alloy grain size on the oxidation behaviour of PM2000 alloy*. Corrosion Science, 44, 1793, 2002
- [355] Kuznetsov M.V. and Parkin I.P. *Convenient, rapid synthesis of rare earth orthochromites LnCrO₃ by self-propagating high-temperature synthesis*. Polyhedron, 17, 4443, 1998
- [356] Selçuk A. and Atkinson A. *Elastic properties of ceramic oxides used in solid oxide fuel cells (SOFC)*. Journal of the European Ceramic Society, 17, 1523, 1997

[357] Xu Z., He L., Zhong X., Zhang J., Chen X., Ma H. and Cao X. *Effects of Y_2O_3 addition on the phase evolution and thermophysical properties of lanthanum zirconate.* Journal of Alloys and Compounds, 480, 220, **2009**

[358] Xu Z., He L., Mu R., He S. and Cao X. *Preparation and characterization of $La_2Zr_2O_7$ coating with the addition of Y_2O_3 by EB-PVD.* Journal of Alloys and Compounds, 492, 701, **2010**

[359] Adams, J W., Ruh, R, Mazdidasni and K S. *Young's modulus, flexural strength, and fracture of yttria-stabilized zirconia versus temperature.* Journal of the American Ceramic Society, 80, 903, **1997**

[360] Clarke D.R. and Levi C.G. *Materials design for the next generation thermal barrier coatings.* Annual Review of Materials Research, 33, 383, **2003**

[361] Cadoret Y., Estournes C., Monceau D. and Oquab D. *Procédé de dépôt d'une barrière thermique*, Brevet FR2932496, SNECMA-INPT-CNRS-UPS, **2009**

[362] Kakuda T.R., Limarga A.M., Bennett T.D. and Clarke D.R. *Evolution of thermal properties of EB-PVD 7YSZ thermal barrier coatings with thermal cycling.* Acta Materialia, 57, 2583, **2009**

Résumé

Les procédés existant pour la fabrication de sous-couches et de systèmes barrière thermique pour les aubes mobiles des turbomachines sont complexes, onéreux, et, de leur reproductibilité dépend la durée de vie de ces systèmes. Cette étude montre la faisabilité d'obtention de sous-couches γ -Ni + γ' -Ni₃Al enrichies en platine et de systèmes barrière thermique complets, par l'utilisation du procédé de *Spark Plasma Sintering* (SPS). Les paramètres du procédé SPS (pression, durée, température et nombre de paliers) ont été ajustés afin de fabriquer les différents types de systèmes. Des améliorations ont été apportées à l'outillage, en vue notamment de mieux appréhender la température de la pièce lors du cycle thermique et, d'empêcher la formation de carbures. Les propriétés microstructurales des revêtements obtenus sont caractérisées et mises en relation avec les paramètres d'élaboration. De plus, les propriétés d'usage (cinétique d'oxydation, résistance au cyclage thermique et à la corrosion par les aluminosilicates fondus, CMAS, conductivité thermique) ont été évaluées. Un large domaine de composition de sous-couches a pu être exploré, notamment par l'addition, par pulvérisation cathodique, d'éléments réactifs (Hf, Y, Si) et d'autres éléments (Ag, Au, Cu) ayant un effet sur le domaine de stabilité de la phase γ' . La possibilité de réaliser des systèmes barrière thermique mono et bi-couches céramiques en une seule étape par le procédé SPS est également démontrée. Un mode d'endommagement spécifique des systèmes barrière thermique élaborés par SPS a été mis en évidence lors d'essais de cyclage thermique et interprété avec l'aide de simulations numériques par éléments finis. Les nombreuses compositions et architectures réalisées au cours de cette étude, sont un encouragement à poursuivre les améliorations apportées au procédé pour l'obtention de systèmes plus complexes et plus fiables.

Abstract

Fabrication of bond coatings and thermal barrier coating systems for aircraft engine turbine blades and vanes, rely on complex and costly processes, and the lifetime of the systems highly depends on their reproducibility. This work demonstrates the feasibility of platinum rich γ -Ni + γ' -Ni₃Al bond coatings and complete thermal barrier coating systems using the Spark Plasma Sintering (SPS) process. Processing parameters (pressure, number, temperature and duration of dwells) have been finely tuned to fabricate the different types of systems. Some necessary adjustments to the equipments have been made to prevent the specimens from pollution, and to better control the samples temperature, and are discussed. The microstructure characteristics and their relation with process parameters have been investigated. Properties such as oxidation kinetics, thermal cycling resistance and CMAS (molten aluminosilicate) corrosion are evaluated. Physical vapor deposition have been used for bond coat doping with reactive elements (Hf, Y, Si) and elements that extend the γ' phase stability domain (Au, Ag, Cu). The possibility to fabricate complete thermal barrier coating systems with a mono or a bi-ceramic top coat layer in a single step is demonstrated. SPS thermal barrier coating systems exhibit a singular spalling behavior during thermal cycling. A finite-element numerical model has been developed and allows its understanding. The versatility of the SPS process has allowed the fabrication of a large number of bond coat compositions and thermal barrier coatings architectures. There is a strong incentive in developing this process for fabricating more reliable and competitive systems.