



HAL
open science

Développement de barrières thermiques anti-CMAS et non mouillantes par projection thermique de suspensions

Alice Dolmaire

► **To cite this version:**

Alice Dolmaire. Développement de barrières thermiques anti-CMAS et non mouillantes par projection thermique de suspensions. Matériaux. Université de Limoges, 2020. Français. ⟨NNT : 2020LIMO0039⟩. ⟨tel-05580286⟩

HAL Id: tel-05580286

<https://theses.hal.science/tel-05580286v1>

Submitted on 4 Apr 2026

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.



HAL Authorization

Université de Limoges

ED 609 - Sciences et Ingénierie des Matériaux, Mécanique,
Énergétique (SIMME)

Institut de Recherche sur les Céramiques (IRCER)

Thèse pour obtenir le grade de
Docteur de l'Université de Limoges
Matériaux céramiques et traitements de surface

Présentée et soutenue par
Alice Dolmaire

Le 19 juin 2020

Développement de barrières thermiques anti-CMAS et non-mouillantes par projection thermique de suspensions

Thèse dirigée par Michel VARDELLE et Pierre-Marie GEFFROY

JURY :

Président du jury

M. Gilles Mariaux, Professeur, IRCER, Université de Limoges

Rapporteurs

M. Frédéric Rousseau, Professeur, IRCP, Chimie ParisTech - PSL ENSCP, Paris

M. Michel Vilasi, Professeur, Institut Jean Lamour, Université de Lorraine

Examineurs

M. Francis Rebillat, Professeur, LCTS, Université de Bordeaux

Mme Marie-Hélène Vidal-Sétif, Ingénieure de recherche, ONERA DMSM, Palaiseau

M. Pierre-Marie Geffroy, Chargé de recherche CNRS-HDR, IRCER, Limoges

M. Michel Vardelle, Professeur, IRCER, Université de Limoges

Invités

M. Aurélien Joulia, Docteur Ingénieur, SAFRAN Tech, Magny-les-Hameaux

Mme Virginie Jaquet, Docteure Ingénieure, SAFRAN Tech, Magny-les-Hameaux

M. Luc Bianchi, Docteur Ingénieur, SAFRAN Aircraft Engines, Châtellerault

Mme Aurélie Quet, Docteure Ingénieure, CEA Le Ripault, Monts

M. Guillaume Pujol, Docteur Ingénieur, DGA Technique Aéronautique, Balma

Mme Emilie Béchade, Maître de conférences, IRCER, Université de Limoges

M. Simon Goutier, Maître de conférences, IRCER, Université de Limoges



Droits d'auteurs

Cette création est mise à disposition selon le Contrat :
« **Attribution-Pas d'Utilisation Commerciale-Pas de modification 3.0 France** »
disponible en ligne : <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/fr/>



« Suppose you came across a woman lying on the street with an elephant sitting on her chest. You notice she is short of breath. Shortness of breath can be a symptom of heart problems. In her case, the much more likely cause is the elephant on her chest. For a long time, society put obstacles in the way of women who wanted to enter the sciences. That is the elephant. »

- Sally Ride, 1^e femme astronaute, en 2006

Continuons les efforts pour réduire la présence de cet éléphant jusqu'à ce que seule reste la brise naturelle du vent sur les poitrines de tous les genres et de toutes les couleurs.

Remerciements

Ces quelques lignes concluent 3 années d'un rythme effréné, variées en émotions et en aventures scientifiques et professionnelles. Elles n'auraient pas pu être écrites sans la détermination à toute épreuve des équipes du laboratoire IRCER et de Safran Tech et sans la validation en amont du projet de thèse par l'ANRT.

Je remercie M. Gilles Mariaux d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse, dans les conditions si particulières liées à la pandémie et au confinement. Merci également à M. Frédéric Rousseau et M. Michel Vilasi d'avoir accepté l'exercice de rapporteur dans ces conditions. Vos rapports ont été riches de questionnements et d'enseignements. Ils ont permis d'alimenter de manière très pertinente et éclairante les discussions lors de la soutenance. En particulier, je remercie M. Vilasi pour l'appui tant en amont qu'en aval de la soutenance, qui a contribué à l'enrichissement de ce manuscrit définitif. Enfin, merci aux membres du jury M. Francis Rebillat, Mme Marie-Hélène Vidal-Sétif, Mme Aurélie Quet, M. Luc Bianchi, Mme Virginie Jaquet et M. Guillaume Pujol d'avoir accepté de juger cette thèse et d'avoir participé aux discussions.

Je tiens à remercier tout particulièrement mes directeurs de thèse Michel Vardelle et Pierre-Marie Geffroy. Merci pour votre accompagnement sans faille, ne comptant jamais vos heures ni mêmes vos jours pour m'épauler, insufflant toute votre passion dans les travaux que j'ai pu entreprendre grâce à vous. J'ai beaucoup appris à vos côtés, tant d'un point de vue professionnel que personnel. Vous avez aussi su trouver les mots ou les attitudes pour apaiser mes inquiétudes lorsque la charge de travail grandissait et que les échéances se succédaient à une vitesse folle. Je vous remercie pour ces attentions particulières. Je n'oublierai pas non plus de sitôt la tradition des petites pauses « thé » de 17h entre deux tirs de projection thermique, chère à Michel et plus globalement aux personnes travaillant (voire, on peut le dire, vivant) dans le « hall techno » du laboratoire IRCER.

C'est ainsi que je me dois de remercier chaleureusement Simon Goutier, un des habitants du hall techno, qui s'est vite retrouvé embarqué dans nos aventures. Ses connaissances solides en physique, ses raisonnements pertinents et ses compétences de « super mécano-électro-plombier » nous ont permis de faire de grands bonds en avant dans la compréhension du procédé de projection thermique de suspensions. Merci Simon pour le temps précieux que tu as consacré à imaginer les montages avec nous, à les mettre en place, puis à « manipuler », à interpréter les résultats et enfin à nous accompagner sur 3 continents différents pour les présenter. Merci pour ton amitié et ton attention à chaque instant.

Je remercie aussi chaleureusement Emilie Béchade, qui dans un tout autre domaine scientifique, celui de la chimie minérale, a été un soutien pérenne et solide dès les premiers instants de ma thèse. Tu as su nous apporter une lumière nouvelle et de grande valeur sur les mécanismes réactionnels que l'on rencontrait. Alors même que tu as déjà à ta charge d'autres doctorants et étudiants, tu as donné sans compter de ton temps pour la relecture et les corrections de ce manuscrit. Je t'en serai toujours redevable. Merci aussi pour ton soutien

personnel, toutes les longues discussions et rires que nous avons pu partager et les petits coups de pouce que tu as pu me donner.

Mes prochains remerciements sont en direction des équipes de Safran Tech, l'entreprise qui a cofinancé cette thèse, et en particulier d'Aurélien Joulia, atout à toute épreuve du pôle Matériaux & Procédés. Merci pour ton soutien sans faille, et pour avoir toujours cru en moi, bien plus que moi-même. Tu as été un sacré bon coach ! Merci de m'avoir si bien introduit dans ton équipe et de m'avoir permis de rencontrer tant d'acteurs différents du domaine des barrières thermiques, de Safran et de l'extérieur lors des congrès ! Je tenais aussi à remercier et faire part de ma reconnaissance envers Martine Monin qui a pris la direction du service en cours de route. Merci pour l'intérêt porté dans la réalisation de ces travaux et pour m'avoir fait sentir partie intégrante de l'équipe, malgré la grande distance physique entre le laboratoire et l'entreprise. Merci pour tes petits mots de soutien. Je remercie aussi Virginie Jaquet d'avoir suivi assidument le projet, ainsi que Luc Bianchi pour en avoir été l'un des instigateurs originels. Merci pour votre pragmatisme, vos expertises et vos retours le long de cette aventure. Je suis aussi très reconnaissante envers Benjamin Bernard pour son apport en début de thèse lors de son passage à Safran. Merci Benjamin pour tous tes conseils et tes astuces que tu as su me transmettre au bon moment ainsi que pour ta thèse qui m'a été d'un grand secours plus d'une fois. Sans le savoir directement, tu m'as permis d'avancer à pas de géant sur certaines expériences, optimisations et analyses. Enfin, merci à Mark Harvey, Dana Cosson et Nicolas Chauzy sans qui les essais de fonctionnalisation décrits dans ce manuscrit n'auraient tout simplement pas pu voir le jour.

Je tiens ensuite à saluer l'ensemble des collègues d'IRCER qui m'ont formée ou accompagnée de près ou de loin dans la réalisation de cette thèse comme Paule & Alain Denoirjean, Sandrine Lucas, Geoffroy Rivaud, Sébastien Quignon, Eloïse Hyvernaud, Yann Launay, Marina Soustre, Nicolas Le Sausse, Sébastien Faure et Mickaël Lacroix. Merci pour votre disponibilité, vos conseils, et votre bonne humeur à tout instant.

Merci aux copains doctorants de projection thermique Vincent, Maxence et Céline, et plus largement aux habitants de passage ou permanent du hall techno comme Aurélie, Geoffroy, Nico, Fanny, Hanna, Sandrine, Paule et Marion. Vous avez toutes et tous été de très belles rencontres humaines, et m'avez permis de décompresser à chaque pause rituelle de 10h. Merci Romain, Dmitrii, Rodion, Victoria, Sofia, Chris et toute la clique pour toutes les soirées mémorables et l'humour décapant qui s'en dégagait. Merci Aliz, Diana, Siham et Justine de m'avoir incrustée –entre autres– dans vos soirées cinéma... quand je n'en loupais pas la séance ! Merci d'avoir su être plus généralement des oreilles attentives et compatissantes. Merci aux amis du théâtre d'improvisation de La Balise, merci pour l'accueil dans votre grande famille, j'ai découvert une nouvelle facette de la ville grâce à vous et pu m'échapper dans une myriade de mondes imaginaires avec vous !

Enfin, je remercie ma famille et Clémence, qui, malgré les grandes distances, ont su me soutenir de bout en bout.

Sommaire

Remerciements	5
Sommaire	8
Abréviations	13
Introduction	16
Chapitre 1 Bibliographie	20
1. Environnement des barrières thermiques.....	20
1.1. Système de barrière thermique conventionnel	20
1.2. Vieillesse programmée de la zircone yttrée.....	23
1.3. Dégradations de la zircone yttrée par les CMAS	23
2. Nouveaux matériaux isolants et anti-CMAS	27
2.1. Candidats pour une meilleure isolation thermique, compatibles avec une application de barrière thermique aéronautique.....	27
2.2. Famille des zircons partiellement dopés ou co-dopés par des terres rares	29
2.3. Famille des zirconates de terre rare pyrochlores : faible conductivité intrinsèque et effet « anti-CMAS ».....	29
2.4. Concept de barrière thermique envisagé	35
2.5. Non mouillabilité aux CMAS de matériaux céramiques non-oxydes ?.....	35
3. Connaissances sur le procédé de projection plasma de suspensions	39
3.1. Principe de la projection plasma conventionnelle	39
3.2. Développement de la projection plasma de suspensions	41
3.3. Potentialité du procédé de projection plasma de suspensions pour produire des barrières thermiques résistantes à faible conductivité thermique	48
3.4. Vers l'industrialisation du procédé SPS, derniers « verrous » cinématiques à lever.....	51
3.5. Vers l'application industrielle de barrière thermique, comment maîtriser en SPS la forme des colonnes en toute confiance ?.....	55
4. Conclusions et positionnement de la thèse	60
Chapitre 2 Méthodes expérimentales	63
1. Matériaux et suspensions.....	63
1.1. Elaboration de la suspension de zircone yttrée	63
1.2. Matériaux sélectionnés pour les revêtements composites.....	64
1.3. Elaboration des suspensions pour les revêtements composites	67
2. Description du banc de projection plasma de suspensions	68
2.1. Torche utilisée et son dispositif de contrôle.....	68

2.2. Dispositif d'injection des suspensions	69
2.3. Cinématiques des cibles et de la torche.....	70
2.4. Contrôle de la température des cibles et refroidissements.....	71
3. Revêtements composites denses soumis aux CMAS.....	72
3.1. Choix et élaboration des substrats plasma-formés	72
3.2. Paramètres de projection des revêtements composites.....	74
3.3. Choix du CMAS et synthèse	75
3.4. Etude de la réactivité sous forme de poudres des phases mises en jeu dans les revêtements avec ou sans CAS.....	77
3.5. Traitement thermique des revêtements composites	78
3.6. Essais d'infiltration des revêtements par le CAS	79
3.7. Banc de mouillabilité au CAS.....	79
4. Effet des propriétés thermodynamiques de l'écoulement plasma sur les morphologies colonnaires obtenues	80
4.1. Matrice des essais et nomenclature.....	80
4.2. Relevés de la longueur de la zone chaude de l'écoulement plasma	82
4.3. Mesures des fluctuations d'arc de la TriplexPro-210	82
4.4. Calculs de l'enthalpie massique moyenne et de la vitesse moyenne de l'écoulement plasma en sortie de tuyère.....	83
4.5. Analyse de la morphologie et de la porosité des revêtements de zircone yttrée.....	84
5. Ecoulement particulaire en vol des gouttelettes de zircone yttrée, du jet plasma jusqu'à l'impact.....	85
5.1. Montage PIV (Particle Image Velocimetry)	85
5.2. Collecte des particules en vol	87
5.3. Etude de l'effet de la forme des cibles sur l'écoulement particulaire.....	88
5.4. Etude de l'écoulement particulaire dans la région de stagnation du jet	91
6. Résistance des barrières thermiques colonnaires et bicouches aux sollicitations environnementales.....	94
6.1. Préparation des substrats métalliques	94
6.2. Banc pour évaluer la fatigue par oxydation cyclique à haute température	96
6.3. Banc d'érosion	97
6.4. Essais de vieillissement et d'infiltration au CAS des bicouches.....	97
Chapitre 3 Etude et développement d'une couche résistante et non-mouillante à l'attaque des CMAS	100
1. Réactivité du zirconate de gadolinium aux particules de CMAS : approche et hypothèses	101
2. Stabilité du revêtement de zirconate de gadolinium à 1250°C.....	105

2.1. Stabilité de la phase après traitement thermique à 1250°C.....	105
2.2. Evolution de la microstructure du revêtement après traitement thermique.....	106
2.3. Conclusions.....	107
3. Réactivité du zirconate de gadolinium en présence de diverses sources de silicium.....	107
3.1. Réactivité sous forme de poudre du zirconate de gadolinium avec la silice.....	107
3.2. Réactivité sous forme de poudre du zirconate de gadolinium avec le carbure de silicium.....	113
3.3. Elaboration et réactivité intrinsèque des revêtements composites GZ – SiC par traitement thermique.....	116
3.4. Conclusions sur la réactivité du zirconate de gadolinium en présence de sources de silicium et conséquences sur les barrières thermiques GZ – SiC envisagées.....	121
4. Réactivité du zirconate de gadolinium en présence d’une source de calcium.....	121
4.1. Réactivité sous forme de poudre du zirconate de gadolinium avec le fluorure de calcium.....	122
4.2. Elaboration et réactivité intrinsèque des revêtements composites GZ – CaF ₂ par traitement thermique.....	124
4.3. Conclusions sur la réactivité du zirconate de gadolinium en présence d’une source de calcium et conséquences sur les barrières thermiques GZ – CaF ₂ envisagées.....	129
5. Réactivité du zirconate de gadolinium avec les oxydes du CAS.....	129
5.1. Réactivité sous forme de poudre du zirconate de gadolinium avec un mélange de silice et chaux.....	129
5.2. Bilan de la réactivité sous forme de poudre du zirconate de gadolinium avec le CAS à 1250°C.....	133
5.3. Conclusions générales sur la stabilité de GZ en présence des oxydes du CAS.....	136
6. Résistance à l’infiltration et mouillabilité des revêtements au CAS.....	137
6.1. Infiltration des revêtements.....	137
6.2. Mouillabilité des revêtements.....	149
7. Conclusions.....	152
Chapitre 4 Initiation d’une couche colonnaire par SPS, comportement cinétique de l’écoulement particulaire.....	155
1. Caractérisations du jet plasma et des particules submicroniques dans le voisinage des cibles.....	156
1.1. Température, densité et viscosité du jet plasma au voisinage des cibles.....	156
1.2. Collecte « en vol » des particules fondues submicroniques de zircone yttrée.....	157
2. Ecoulement particulaire en amont d’une cible plane : région de stagnation.....	158
2.1. Influence de la présence d’une cible, positionnée à 60mm de la sortie de tuyère, sur l’écoulement particulaire.....	158
2.2. Evolution de la vitesse particulaire dans la région de stagnation du jet plasma.....	160
2.3. Conclusions.....	162

3. Perturbations de l'écoulement particulaire en présence des air-jets, selon le rayon de courbure de la cible, et selon une inclinaison de la torche.....	163
3.1. Effet des air-jets de la Triplex sur l'écoulement particulaire	163
3.2. Effet du rayon de courbure de la cible.....	165
3.3. Effet de l'inclinaison de la torche face à la cible sur les vitesses particulières au centre du jet plasma.....	168
3.4. Conclusions.....	169
4. Etalement des splats, vitesse d'impact et formation de colonnes en fonction de l'angle d'incidence des particules.....	170
4.1. Etalement des splats et vitesse d'impact en fonction de l'angle d'incidence	170
4.2. Evolution morphologique du dépôt de zircone yttrée sur une cible plane en fonction de l'angle d'incidence des particules	174
4.3. Influence de l'inclinaison de l'écoulement plasma sur la morphologie de cordons	178
4.4. Conclusions.....	179
5. Conclusions sur le comportement des particules submicroniques de zircone yttrée en vol jusqu'à l'impact et sur l'émergence de colonnes à la surface des cibles.....	180
Chapitre 5 Influence des propriétés du plasma sur la formation d'une couche colonnaire par SPS, fonctionnalisation de la barrière thermique.....	183
1. Propriétés thermophysiques du jet plasma sans hydrogène	184
1.1. Tensions et fluctuations d'arc.....	184
1.2. Extension de la zone chaude et cartographie enthalpie – vitesse moyenne du jet plasma	186
1.3. Conclusions.....	188
2. Propriétés thermophysiques du jet plasma en présence d'hydrogène.....	188
2.1. Conductivité thermique du jet plasma	188
2.2. Tensions et fluctuations d'arc.....	190
2.3. Extension de la zone chaude et cartographie enthalpie – vitesse moyenne du jet plasma	192
2.4. Conclusions générales sur les caractéristiques du jet plasma de la TriplexPro-210.....	194
3. Morphologie des revêtements de zircone yttrée sans hydrogène	195
3.1. Effet du courant d'arc	195
3.2. Effet du débit d'argon.....	197
3.3. Effet du débit d'hélium.....	198
3.4. Cartographie enthalpie massique – vitesse moyenne du jet plasma	199
3.5. Conclusions.....	200
4. Morphologie des revêtements en présence d'hydrogène	201
4.1. Influence de la composition plasmagène d'écoulements pourvus d'une enthalpie massique et d'une vitesse moyenne identiques	201
4.2. Effet du courant d'arc en présence d'hydrogène	203

4.3. Influence du pourcentage d'hydrogène.....	204
4.4. Cartographie enthalpie massique – vitesse moyenne du jet plasma	207
4.5. Conclusions.....	208
5. Synthèse de l'influence de l'hydrogène sur les caractéristiques de la torche cascadée et des revêtements SPS de zirconium yttré	209
5.1. Effet de l'hydrogène sur l'extension de la zone chaude du jet plasma	209
5.2. Effet de l'hydrogène sur la largeur des colonnes de zirconium yttré.....	210
5.3. Effet de l'hydrogène sur la porosité micrométrique totale des revêtements.....	212
5.4. Cartographies.....	214
5.5. Conclusions générales sur l'impact de l'hydrogène sur les caractéristiques du plasma de la Triplex et sur les revêtements SPS	216
6. Fonctionnalisation de la barrière thermique.....	217
6.1. Revêtements de zirconium yttré	217
6.2. Revêtements bicouches	224
6.3. Conclusions.....	230
7. Synthèse et conclusions sur le système barrière thermique envisagé.....	231
Conclusion générale	235
Annexes	240
Références	253

Abréviations

AM1 : Superalliage base nickel bas en soufre

APS : Atmospheric/air Plasma Spraying, projection plasma de poudres

APV (VPA) : Aluminisation sous phase vapeur

BI : « Basicity Index », indice de basicité

BMT : Pérovskite complexe de barium, de formule $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$

BT : Barrière thermique

CAS : « Calcium Alumino-Silicate », verre d'aluminosilicate de calcium

CMAS : « Magnesium & Calcium Alumino-Silicate », verre d'aluminosilicate de calcium et magnésium

CTE : « Coefficient of Thermal Expansion », coefficient d'expansion thermique

DRX : Diffraction des rayons X

DVC : « Dense Vertically Cracked », revêtement dense verticalement fissuré

EB-PVD : « Electron Beam-Physical Vapour Deposition », dépôt sous phase vapeur par faisceau d'électrons

EDS : « Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy », spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie

GZ : Zirconate de gadolinium

LAMT : Pérovskite complexe de lanthane, de formule $La(Al_{1/4}Mg_{1/2}Ta_{1/4})O_3$

MEB : Microscope électronique à balayage

PF : Plasma-formé

PIV : « Particle Image Velocimetry », vélocimétrie par image de particules

PS-PVD : « Plasma Spray-Physical Vapour Deposition », projection thermique sous vide

PVD : « Physical Vapour Deposition », dépôt physique par phase vapeur

RE : « Rare-Earth », terre rare

SPS : « Suspension Plasma Spraying », projection plasma de suspensions

SPPS : « Solution Precursor Plasma Spraying », projection plasma de précurseurs en solution

TGO : « Thermally Grown Oxide », oxyde croissant thermiquement

Abréviations

UHTC : « Ultra-High Temperature Ceramics », céramique ultra réfractaire

YAG : « Yttrium-Aluminium Garnet », grenat d'yttrium et d'aluminium

YSZ : « Yttria-Partially Stabilised Zirconia », zircone partiellement stabilisée à l'yttrine

Introduction

Le monde de l'aéronautique est en constante évolution.

Poussés par l'épuisement des ressources en hydrocarbures et les nouvelles restrictions environnementales, en particulier européennes, les motoristes aéronautiques sont amenés à toujours proposer de nouvelles technologies pour réduire la consommation en carburant et limiter les émissions des futurs turboréacteurs dotant les aéronefs. En ce sens, la stratégie adoptée ces 50 dernières années a été d'accroître graduellement la température de fonctionnement des parties dites « chaudes » des moteurs (chambre de combustion, aubes de turbine haute-pression, distributeurs haute-pression) afin d'en améliorer le rendement énergétique global. Cette augmentation a été possible grâce au développement de nouveaux alliages métalliques se déformant peu à haute température et à l'inclusion de circuits de refroidissement judicieux au sein des pièces coulées.

Néanmoins, pour accroître drastiquement le rendement énergétique des turboréacteurs, ces pièces ont besoin d'une protection supplémentaire permettant une isolation thermique adéquate ainsi qu'une bonne résistance à l'oxydation. Cette protection est appelée « barrière thermique ». Elle est constituée de deux couches successives d'abord céramique puis métallique entre lesquelles croît de manière contrôlée une couche d'alumine protectrice au cours du fonctionnement cyclique des turboréacteurs. Aujourd'hui, les revêtements en céramique déployés par l'industrie sont constitués de zircone partiellement stabilisée à l'aide d'yttrine. Nommément, ceux recouvrant les aubes de turbine haute-pression sont mis en forme par dépôt sous vide par phase vapeur, technique particulière qui permet l'obtention de revêtements architecturés en colonnes denses, fines et étroites. Cette morphologie donne lieu à un gain important en durée de vie des revêtements, privilégiée pour ce type de pièces.

Les températures actuelles de fonctionnement des turboréacteurs, dépassant 1200°C, amènent en limite ce système. Elles s'avèrent d'autant plus néfastes à la tenue des barrières thermiques d'aubes à court terme que celles-ci rencontrent des particules siliceuses issues de grains de sable ou de cendres volcaniques piégés dans l'air ambiant. Ces particules appelées « CMAS » (pour aluminosilicate de calcium et magnésium) ont la caractéristique de fondre au-delà de 1000°C. Selon la localisation des aéroports ou les conditions météorologiques pendant le vol, ces particules finissent leur séjour dans le secteur des aubes de turbine haute-pression au moment du décollage ou lors de la croisière, se déposant fondues sur les revêtements céramiques. La nature physico-chimique de ces résidus entraîne inexorablement, au fil des cycles de vol, la dégradation du revêtement jusqu'à sa délamination totale, laissant à nue l'aube métallique sous-jacente.

De nouveaux matériaux et de nouvelles architectures de revêtement céramique font depuis l'objet de nombreuses attentions, pour le développement de barrières thermiques capables de protéger efficacement et durablement les parties chaudes, à la fois de ces menaces extérieures et de la température élevée de fonctionnement des turboréacteurs. En réponse, la technique

de projection plasma de suspensions (SPS) témoigne d'un certain nombre d'avantages techniques et économiques. Elle permet de traiter thermiquement de nombreux matériaux, à partir de poudres submicroniques ou nanométriques, et d'élaborer une grande variété d'architectures de revêtement à l'air ambiant, à l'aide d'une petite torche à plasma mobile. Les revêtements produits par cette technologie émergente offrent des propriétés en isolation thermique très intéressantes pour l'industrie aéronautique. Cependant, quelques verrous scientifiques restent encore à lever dans la maîtrise industrielle de ce procédé. Les ambitions mutuelles du monde de la projection thermique et des industries aéronautiques sont de porter ce traitement de surface à maturation.

Aussi, l'objectif de cette thèse est-il de proposer un système céramique robuste faisant office de barrière thermique et de barrière environnementale aux particules de sable, par la mise en œuvre de la technologie de projection plasma de suspensions.

Le premier chapitre de ce manuscrit permet de dresser l'horizon des données sur les barrières thermiques et des développements en cours pour améliorer leur résistance aux CMAS. Un certain nombre de matériaux sera sélectionné à l'issue de cette prospection pour étudier leurs propriétés sous forme de revêtement SPS face à un CMAS modèle. Le développement de la projection plasma de suspensions, en particulier les connaissances et les dernières interrogations liées à l'origine des variétés d'architectures possibles puis à la construction reproductible de revêtements sont abordées. L'utilisation d'un outil de diagnostic bien spécifique et d'un certain type de torche à plasma est justifiée dans ce chapitre. Une architecture de barrière thermique sera proposée et sera le fil conducteur des travaux de cette thèse.

Le second chapitre dévoile l'ensemble des techniques expérimentales et des protocoles mis en place lors de cette thèse. Le banc de projection thermique, l'outil de diagnostic pour visualiser l'écoulement de particules en vol, les divers calculs et méthodes expérimentales pour juger des caractéristiques thermophysiques du jet plasma sont décrits dans ce chapitre. Les matériaux, l'élaboration des suspensions, les substrats ou cibles employés aux diverses études menées y sont de même détaillés. Les revêtements ont aussi fait l'objet d'essais de fonctionnalisation et les bancs de fatigue par oxydation cyclique et d'érosion utilisés à cet effet sont présentés également.

Le troisième chapitre a pour objet l'étude de la réactivité des matériaux sélectionnés avec diverses sources d'oxydes composant les CMAS. Le but est de pouvoir mieux cerner le rôle de différents silicates de terre rare et autres produits de réaction dans la formation d'une barrière de diffusion aux CMAS. Les revêtements élaborés par SPS sont caractérisés et soumis à des tests environnementaux, d'infiltration et de mouillabilité, afin d'identifier le meilleur candidat résistant aux CMAS.

Le quatrième chapitre se concentre sur le diagnostic expérimental du procédé SPS par la caractérisation de l'écoulement de particules submicroniques en vol dans le jet plasma jusqu'à l'impact sur des cibles à géométries différentes et en présence d'écoulements secondaires d'air de refroidissement. L'étude de l'étalement de lamelles appelées « splats » couplée à l'observation des premières couches de dépôt permettent de compléter les données de

diagnostic et de tracer l'historique cinétique des particules dans le jet de plasma ainsi que lors de leur empilement en surface des cibles. L'objectif est de permettre de mieux appréhender la construction de revêtements colonnaires par SPS sur des surfaces à géométrie complexe et dans des environnements de projection variés.

Le cinquième et dernier chapitre aborde l'influence des propriétés thermophysiques du jet plasma sur le traitement thermocinétique des particules et la morphologie des revêtements obtenus. Une partie de l'étude est focalisée sur l'utilisation du dihydrogène en gaz plasmagène et ses conséquences sur les caractéristiques de fonctionnement de la torche puis sur la microstructure des revêtements. L'objectif de cette étude est de fournir des cartographies propriétés plasma – microstructure afin d'approfondir les connaissances sur le ou les origines de la variabilité des morphologies obtenues par SPS. La fonctionnalisation des revêtements fait aussi l'objet de ce chapitre. Ils sont soumis à des tests sévères de fatigue par oxydation cyclique à haute température puis à des tests d'érosion. Un système céramique comprenant le revêtement identifié pour sa résistance aux CMAS est aussi soumis à ces tests ainsi qu'à un test de vieillissement thermique et d'infiltration au CMAS modèle. Le but est de discriminer un ensemble de morphologies de revêtements lié à des conditions plasmagènes particulières, puis d'évaluer la viabilité de la solution « matériaux et architecturale » proposée lors de cette thèse.

L'ensemble des résultats est synthétisé lors de la conclusion générale. Diverses perspectives de recherche seront ensuite énoncées afin de proposer plusieurs nouveaux champs d'études et de consolider les données sur le système de barrière thermique envisagée lors de ces travaux.

Chapitre 1 Bibliographie

Ce chapitre s'attache à décrire les problématiques ou limitations actuelles liées à la nature des matériaux mis en jeu, l'architecture des revêtements céramiques et l'environnement thermique des barrières thermiques employées dans les turboréacteurs. Une attention particulière sera portée sur l'effet « anti-CMAS » et de non-mouillabilité aux CMAS, de matériaux identifiés.

La mise en œuvre de la projection plasma de suspensions suppose la maîtrise de la chaîne du procédé : des caractéristiques et limitations de la torche plasma employée à l'étude des mécanismes de croissance de dépôt par SPS en passant par le diagnostic en vol des particules de suspension fondues. Ce chapitre énumère les connaissances sur le procédé SPS et les influences de certains de ces paramètres sur la mise en forme du revêtement ou dépôt.

1. Environnement des barrières thermiques

1.1. Système de barrière thermique conventionnel

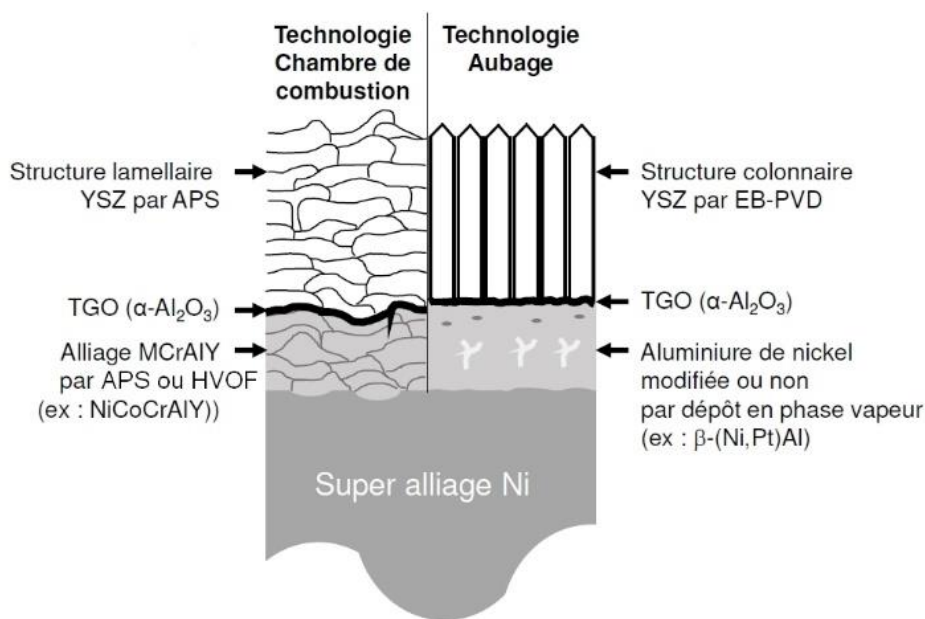


Fig. 1.1 Schéma du système de barrière thermique selon l'usage technologique et les techniques de traitement de surface employées, adapté de [1]

Le système de barrière thermique couramment employé en aéronautique est une succession de couche de dépôts qui revêt une pièce métallique, généralement en superalliage base nickel tel que le superalliage AM1¹. Il a pour but d'isoler thermiquement cette pièce métallique sous-jacente et de protéger contre la corrosion des gaz chauds présents dans le moteur. Ce système,

¹ Composition AM1 : 65,2% Ni – 8% Ta – 7,5% Cr – 6,5% Co – 5,5% W – 5,3% Al – 2% Mo – 0,01% C et S < 0,4ppm (%m.)

illustré **Fig. 1.1**, est composé d'une sous-couche de liaison intermétallique et d'une couche supérieure poreuse en céramique réfractaire.

Le but primordial de la sous-couche de liaison est de protéger durablement contre l'oxydation et la corrosion le superalliage exposé aux fortes températures environnantes dans le moteur. De même cette sous-couche apporte une compatibilité mécanique et chimique durable entre la pièce en superalliage et la couche supérieure en céramique en accommodant les contraintes thermiques, en pourvoyant une adhésion chimique et en limitant la diffusion des espèces du superalliage. Pour ce faire, la sous-couche de liaison est un alliage comportant un fort taux en aluminium, pouvant osciller entre 10%*m.* et 30%*m.* selon son type, dont les deux grandes catégories sont les aluminures MCrAlY (où M=Ni,Co) et β -(Ni,Pt)Al [2,3]. Sa nature chimique contrôle la vitesse de croissance à haute température, au-delà de 900°C, d'un film passivant d'alumine (α -Al₂O₃) dit « TGO » (pour « thermally grown oxide ») [4]. Ce film permet de protéger le superalliage de l'oxydation et de la corrosion néfastes aux températures de service du moteur. Il se forme à l'interface entre la sous-couche et la céramique comme illustré **Fig. 1.1**. Différentes techniques de dépôt de cette sous-couche existent et sont discriminées selon l'aluminure envisagée, l'usage et l'environnement futurs de la pièce recouverte [2,5]. Dans le cadre d'une technologie d'aubage, la technique actuellement favorisée dans l'industrie aéronautique est l'aluminisation sous phase vapeur (APV ou VPA en anglais) de l'alliage β -(Ni,Pt)Al.

Le rôle de la couche poreuse en céramique réfractaire est d'isoler thermiquement des gaz chauds les couches inférieures. Pour cela, un matériau ne se dégradant pas aux températures de fonctionnement du moteur (au-delà de 1100°C), présentant une faible conductivité thermique dans cette gamme, et pourvu d'un coefficient de dilatation thermique (CTE) compatible avec les taux de dilatation des couches inférieures, est nécessaire. La zirconite ZrO₂ partiellement stabilisée par l'oxyde yttrine Y₂O₃ à un taux avoisinant les 6 à 8%*massique* (7-8%*mol.*) remplit toutes ces exigences avec une conductivité thermique aux alentours de 2,5W·m⁻¹·K⁻¹ et une dilatation thermique de 10,9·10⁻⁶K⁻¹ pour un monocristal [6,7]. Elle sera désignée par la formulation « zirconite yttrée » ou « YSZ » dans la suite du manuscrit. Cette concentration particulière en yttrine au sein de la zirconite donne lieu, lorsque le matériau est mis en forme par traitement de surface, à l'obtention d'une variété cristalline particulière : la phase quadratique métastable t' [2]. Cette phase métastable a l'avantage de ne pas évoluer en phase monoclinique m à basse température (en-deçà de 400°C, voir **Fig. 1.2** (A)) comme le ferait normalement la phase quadratique stable t présentant des concentrations analogues en yttrine [8]. Cette particularité empêche la formation de fissures indésirables dans la couche céramique à basse température par changement de volume des mailles cristallines. Ce taux optimal garantit aussi la meilleure durabilité connue à ce jour du système de BT à haute température avec une sous-couche en aluminure [9–12] (voir **Fig. 1.2** (B)).

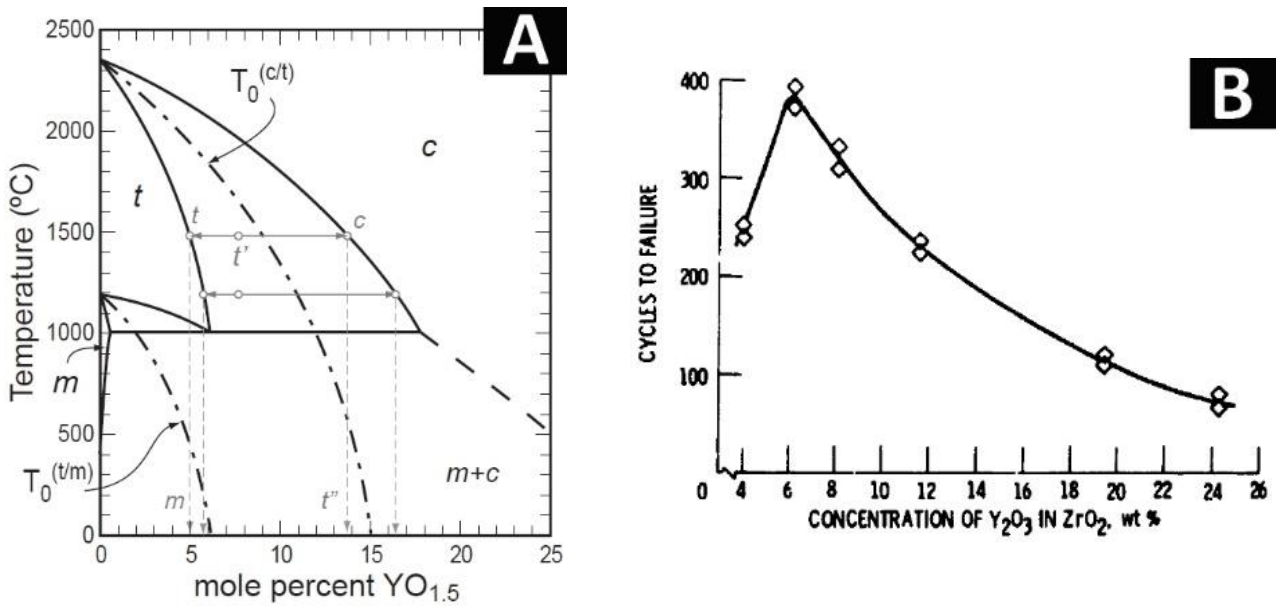


Fig. 1.2 (A) Diagramme de phase parcellaire ZrO₂-Y₂O₃ issu de [13]. Les lignes pointillées représentent les limites de la phase métastable t' appelée T₀. (B) Graphique représentant le nombre de cycles à rupture à 1100°C de dépôts de zircone partiellement stabilisée selon la concentration d'yttrine (%massique) et reposant sur une sous-couche NiCrAlY, tiré de [9]

De la même façon que pour les sous-couches de liaison, plusieurs techniques de traitements de surface existent pour déposer cette céramique (**Fig. 1.1**). La technique industrielle privilégiée pour recouvrir les aubes de turbine haute-pression est le dépôt sous phase vapeur par faisceau d'électrons, dite « EB-PVD » (pour « Electron Beam-Physical Vapour Deposition») [2]. Les revêtements obtenus par cette technique présentent une morphologie très spécifique formée de colonnes micrométriques nanotexturées (**Fig. 1.3**). Ce type d'architecture permet d'abaisser la conductivité thermique de la zircone aux alentours de 1,5W·m⁻¹·K⁻¹ [14,15]. Elle permet aussi de réduire la propagation de fissures en augmentant la tolérance aux déformations dans l'environnement immédiat des aubes de turbine qui sont fortement contraintes thermo-mécaniquement [16,17].

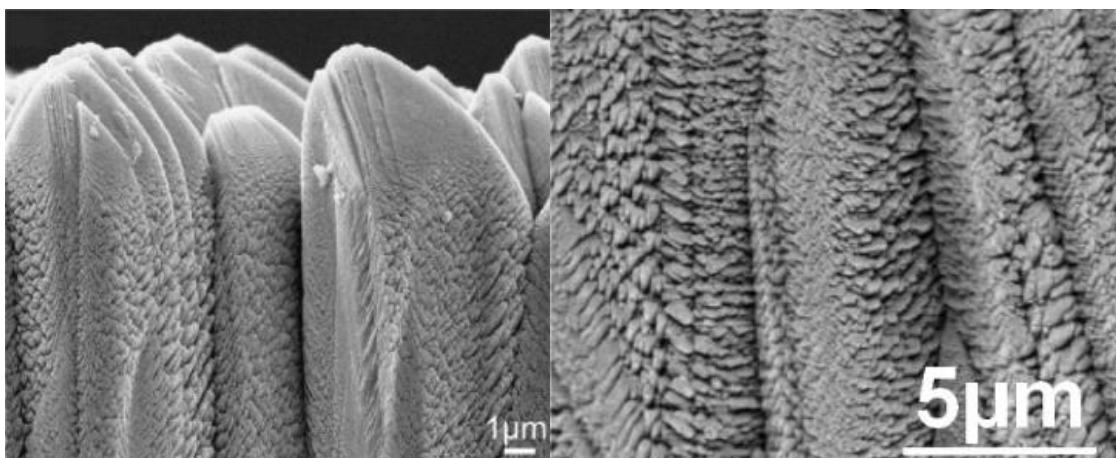


Fig. 1.3 Micrographies à fort grossissement de la morphologie d'un revêtement de zircone yttrée déposé par EB-PVD, adaptées de [2] et de [18]

1.2. Vieillissement programmé de la zircone yttrée

Bien que la zircone yttrée utilisée dans les barrières thermiques présente de nombreux avantages thermomécaniques, cette variété métastable change néanmoins inexorablement de structure cristalline dans la nouvelle gamme de températures de fonctionnement des moteurs aéronautiques, se rapprochant de 1300°C. Ainsi, à partir de 1200°C, cette phase se dissocie progressivement par effet de vieillissement en phase cubique *c*, riche en yttrine, et en phase quadratique *t*, appauvrie en yttrine. Au refroidissement moteur, cette dernière peut se transformer en phase monoclinique *m* [11,13,19–21] (cf. **Fig. 1.2**). Or, comme souligné précédemment, l'apparition d'îlots de zircone monoclinique est néfaste dans le revêtement céramique. Ces îlots entraînent une augmentation du volume de la zircone de manière localisée et donc l'apparition de contraintes résiduelles supplémentaires qui mènent à long terme à la délamination « naturelle » du revêtement [19,21].

De plus, le vieillissement thermique de la couche céramique entraîne une densification du matériau (appelé aussi frittage), dès 1100°C. Au sein de dépôts colonnaires, cela se traduit par un grossissement des colonnes puis par leur jonction [22]. Cela a pour effet d'initier des contraintes dans le plan du dépôt. Macroscopiquement, le frittage diminue le pouvoir isolant de la couche céramique ainsi que sa tolérance à la déformation [23,24]. Des fissures de retrait apparaissent progressivement au refroidissement (**Fig. 1.4**) et peuvent mener, à terme, à la délamination du dépôt.

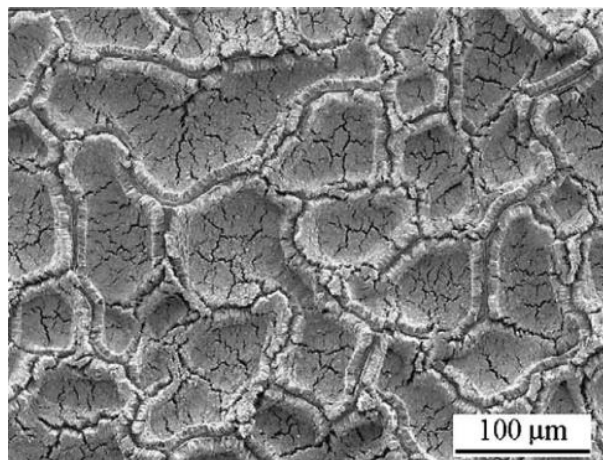


Fig. 1.4 Micrographie en vue de dessus d'un dépôt de zircone yttrée vieilli après 100 cycles de 1h à 1150°C, issu de [22]

1.3. Dégradations de la zircone yttrée par les CMAS

Avec l'augmentation de la température au sein des moteurs aéronautiques, les barrières thermiques classiques en zircone yttrée sont aussi menacées par les particules siliceuses présentes dans l'atmosphère au moment du décollage ou de l'atterrissage des aéronefs. Ces dernières proviennent essentiellement des sables des déserts avoisinants ou de cendres volcaniques. Aux alentours de 1200°C, ces particules, appelées « CMAS » (car étant composées principalement de chaux CaO, magnésie MgO, d'alumine Al₂O₃ et de silice SiO₂), fondent en surface de la couche céramique puis forment des verres au refroidissement généralement dans

le domaine pseudo-wollastonite ou anorthite du diagramme ternaire $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ [25,26]. Cela a pour effet de dégrader chimiquement et mécaniquement les barrières. Ces mécanismes de dégradation sont détaillés ci-après.

1.3.1. Dégradations chimiques

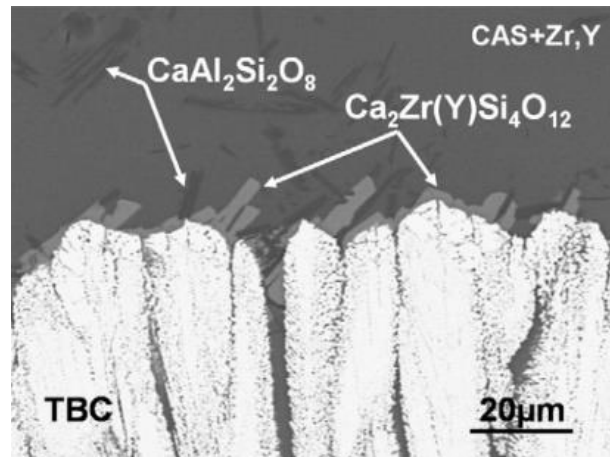


Fig. 1.5 Exemple d'attaque CMAS (4h, 1200°C) sur une barrière thermique YSZ déposée par EB-PVD [27]

Il a ainsi été mis en évidence que la zircone yttrée subissait un mécanisme de dissolution-précipitation tel que les ions yttrium et zirconium entrent dans la composition de nouvelles phases amorphes et cristallines avec le CMAS. Ces produits se forment en surface et dans les fissures présentes initialement dans la céramique et sont de type $\text{Ca}_2\text{Zr}(\text{Y})\text{Si}_4\text{O}_{12}$ par exemple [27] (**Fig. 1.5**). La présence de CMAS semble de même précipiter la transition de la phase métastable t' vers la phase monoclinique m à 1200°C et au-delà. De nombreuses études ont mis en évidence ce phénomène pour divers types de CMAS [25,28–30]. De plus, les particules de CMAS à ces températures ont une faible viscosité ainsi que de bonnes propriétés mouillantes à la zircone yttrée ce qui facilite grandement leur écoulement puis leur infiltration dans la couche de céramique [31]. L'infiltration des particules de CMAS dans la zircone yttrée est donc souvent importante voire totale quelle que soit l'architecture du dépôt céramique, colonnaire ou lamellaire et plus ou moins dense [26,27]. Ces architectures sont alors détruites, et les propriétés thermomécaniques de la couche céramique se retrouvent fortement dégradées (**Fig. 1.6**). Les couches supérieures classiques déposées par EB-PVD sont d'autant plus sensibles à ces attaques par rapport aux autres techniques de dépôt, du fait de leur architecture colonnaire très ouverte, d'après l'équipe de l'Université de Californie [18]. Ils ont ainsi calculé qu'une seule minute suffisait à 1240°C pour qu'une couche en YSZ de 200µm déposée par EB-PVD soit entièrement infiltrée par les particules CMAS.

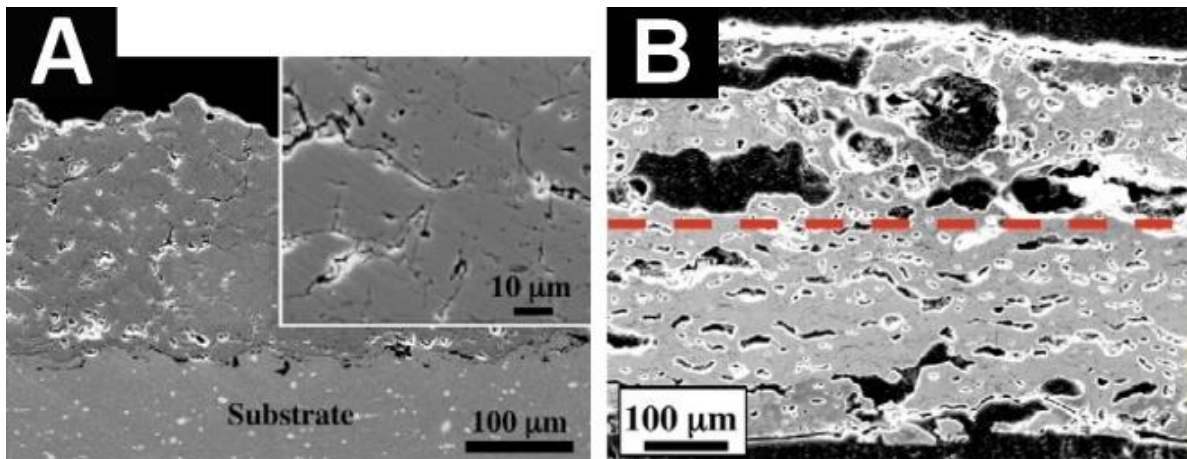


Fig. 1.6 Exemple de forte dégradation de l'architecture initiale (A) d'un revêtement dense de YSZ suite à une attaque CMAS pendant 24h à 1121°C (B), les pointillés rouges représente la surface originelle de la barrière thermique. Adapté de [26]

De même, l'indice de basicité des particules CMAS semble jouer un rôle prédominant dans le mécanisme et l'intensité de la dégradation chimique et structurale du revêtement céramique. L'indice de basicité « BI », décrit par l'équipe de l'Université de Cranfield [32,33], est défini de la manière suivante :

$$BI = \frac{\sum \text{oxydes basiques (\%mol)}}{\sum \text{oxydes acides (\%mol)}} \quad [\text{Eq. 1.1}]$$

Les particules CMAS de la catégorie des oxydes acides sont la silice SiO_2 et l'oxyde de phosphore P_2O_5 . Celles de la catégorie des oxydes basiques sont principalement la chaux CaO et la magnésie MgO . Selon la provenance des CMAS, les oxydes de sodium Na_2O et de potassium K_2O peuvent être considérés et ajoutés à cette catégorie. Enfin certains oxydes présents dans les particules de CMAS sont amphotères. Il s'agit de l'alumine Al_2O_3 , du dioxyde de titane TiO_2 et de l'oxyde de fer Fe_2O_3 . Cet indice permet de classer les sources siliceuses de la plus acide à la plus basique. Le rapport prédominant dans cet indice est le rapport $\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2}$. Les sources de CMAS considérées comme acides ont un indice BI < 1,8 tandis que les mélanges de CMAS susceptibles d'avoir un comportement très basique ont un indice de basicité BI > 2,2.

Dans la littérature, la majorité des CMAS testés sont rangés dans la catégorie des mélanges acides [25,26,29,32]. L'attaque chimique de telles sources est considérée comme « classique » et a surtout été traitée dans la littérature sur des dépôts EB-PVD. Les sommets des colonnes de zirconne sont arrondis par l'attaque. Les phases secondaires vitrifiées formées durant l'attaque, comportant de la zirconne ou de l'yttrium provenant de la barrière, se situent en surface de ces colonnes et dans les espace inter-colonnaires [34]. Les sources très basiques, quant à elles, entraînent la dissolution et la re-précipitation complète du revêtement en YSZ après un temps d'exposition similaire aux sources d'indice de basicité faible (4h, [33]). La microstructure du revêtement après attaque est formée de grains équiaux, globulaires et denses. (voir **Fig. 1.7**)

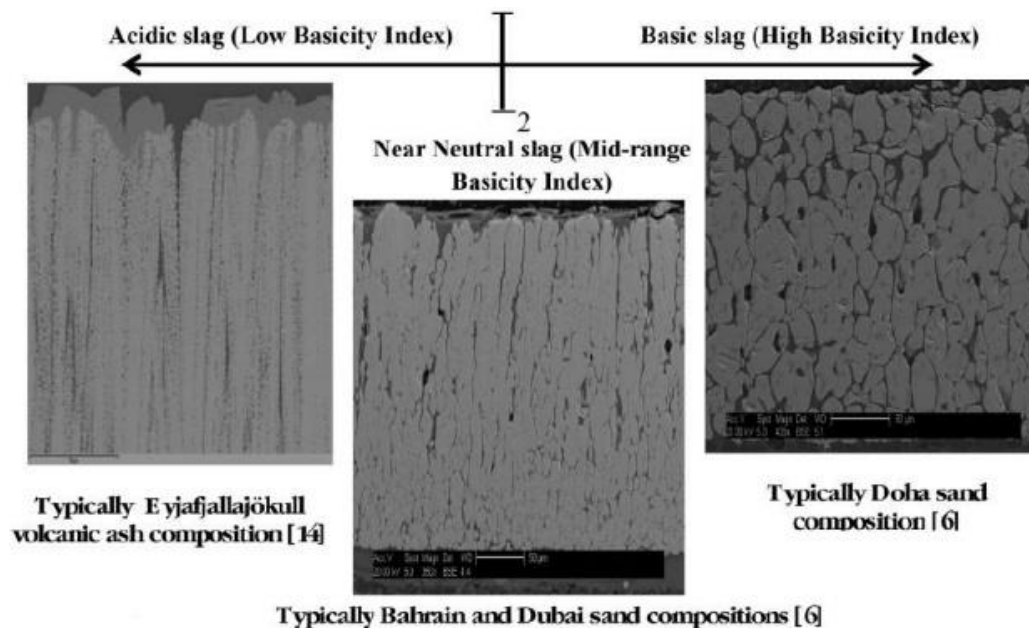


Fig. 1.7 Exemple d'attaques chimiques par des CMAS selon leur indice de basicité sur des barrières thermiques YSZ déposées par EB-PVD après 4h d'exposition à respectivement 1285°C, 1458°C et 1480°C [33]

La basicité des mélanges CMAS testés sur les barrières thermiques est donc un élément important à prendre en compte car elle amène à des intensités d'attaque chimique différentes et à des cinétiques différentes sur un même type de barrière thermique. Cette propriété de basicité des CMAS est une propriété physico-chimique caractéristique de l'ensemble des liquides à oxoanions. Elle est un paramètre déterminant de leur réactivité et est notamment considérée par l'équipe de l'Institut Jean Lamour (IJL, Nancy) pour aborder les problématiques de réactivité et de corrosion des matériaux céramiques et métalliques mis en œuvre dans les diverses applications industrielles relatives à la production de verres [35–37]. La collaboration des équipes de l'IJL et de l'ONERA via les thèses de N. Chellah et F. Perrudin [38,39] a permis de caractériser la corrosion par CMAS des BT sous cet angle et de proposer des mécanismes d'attaque qui seront abordés plus en détails dans le chapitre 3 de cette thèse. Ceci étant, il convient de reconnaître en accord avec Ndamka *et al.* [33] que cette approche est peu utilisée par le milieu de la recherche aéronautique.

1.3.2. Dégradations mécaniques

Ces différents phénomènes d'écoulement, de dissolution et re-précipitation au sein de la couche en céramique a comme autre conséquence d'entraîner des contraintes thermomécaniques résiduelles importantes dans la barrière thermique [34]. Au refroidissement, les particules CMAS n'ayant pas réagi avec la zircone se vitrifient dans les porosités. Ce double phénomène de vitrification et de réaction chimique en surface avec la zircone entraîne la formation de zones soumises à de fortes contraintes en compression. Ce phénomène est observé invariablement dans les diverses architectures de revêtement céramique en zircone, qu'elles soient de type colonnaire ou dense fissuré (aussi appelées couches DVC pour « Dense Vertically Cracked ») [40]. Ces zones de fortes contraintes génèrent alors et/ou ouvrent fortement des fissures (**Fig. 1.8**). Cette vitrification dans la céramique

contribue à la durcir et à la fragiliser. Cela a pour effet de modifier les propriétés mécaniques intrinsèques de la phase t' et mènent à la destruction de la couche par spallation [34].

Ainsi, pour augmenter la durée de vie des barrières thermiques à ces hautes températures où elles deviennent très sensibles aux CMAS, plusieurs familles de matériaux ont été identifiées comme potentielles candidates pour résister à ces particules siliceuses. Ces familles ou alliances de familles (matériaux composites) doivent aussi présenter des propriétés thermomécaniques compatibles avec l'application « barrière thermique ».

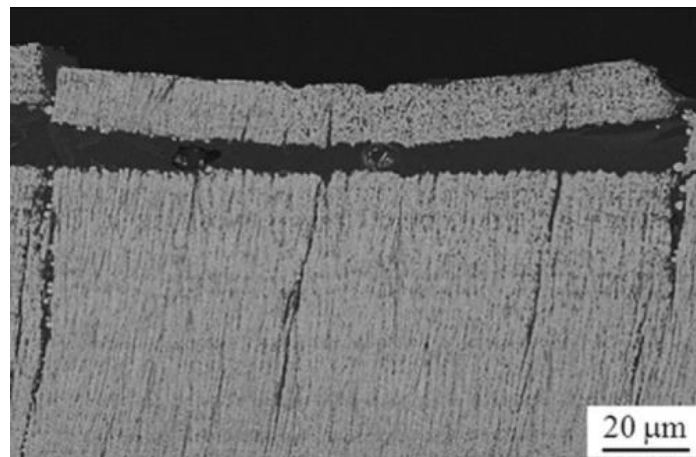


Fig. 1.8 Exemple de délamination causée par l'ouverture de fissures menée par l'infiltration de CMAS dans une couche YSZ EB-PVD après 8h d'exposition à 1250°C [41]

2. Nouveaux matériaux isolants et anti-CMAS

Depuis le début des années 2000, de nombreux matériaux sont explorés dans le but de répondre aux nouvelles exigences environnementales des barrières thermiques et de pallier les limitations de la zircone yttrée. Les caractéristiques recherchées sont un caractère fortement réfractaire à de très hautes températures, au moins 1500°C, sans dégradation ni architecturale ni des propriétés thermomécaniques par frittage ou attaque CMAS du revêtement.

2.1. Candidats pour une meilleure isolation thermique, compatibles avec une application de barrière thermique aéronautique

De nombreux candidats comportant une faible conductivité thermique ont émergé comme potentiels remplaçants à la zircone yttrée au cours des années 2000 [14,42]. Les solutions matériaux d'abord étudiées ont été des matériaux proches chimiquement de la zircone yttrée comme les zircons dopés ou co-dopés avec des oxydes de terre rare autre que l'yttrine ou encore les zirconates de terre rare de type pyrochlore ou phase δ . Puis d'autres matériaux ont fait l'objet d'études plus extensives au cours des années 2005-2015 comme les hafnates de terre rare, de même structure cristalline que les zirconates (pyrochlores ou phase δ), les pérovskites de zircone avec des alcalino-ferreux, les pérovskites complexes contenant du lanthane ou du barium tels que les matériaux « LAMT » ou « BMT » (en référence aux formules chimiques $\text{La}(\text{Al}_{1/4}\text{Mg}_{1/2}\text{Ta}_{1/4})\text{O}_3$ et $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$), ou enfin les aluminates comme le grenat

d'yttrium et d'aluminium (« YAG ») et les hexa-aluminates comportant du gadolinium ou du lanthane. Tous ces matériaux présentent une meilleure stabilité en température que la zirconite yttrée et des coefficients de dilatation proches des couches inférieures de la barrière thermique [17]. Plus récemment encore (2017-2018), les orthophosphates de terre rare de type monazite (REPO_4 où RE = Gd ou La) font l'objet d'un regain d'intérêt pour une argumentation similaire [43,44].

Afin de discriminer ces familles de matériaux entre elles, l'équipe de recherche de R. Vassen de l'institut Jülich (Allemagne) a proposé une cartographie où coefficient de dilatation thermique et conductivité thermique à 1000°C sont reportés pour des matériaux denses [17]. Ce graphique est rapporté ci-après (**Fig. 2.1**) et complété avec les valeurs concernant la monazite [45,46].

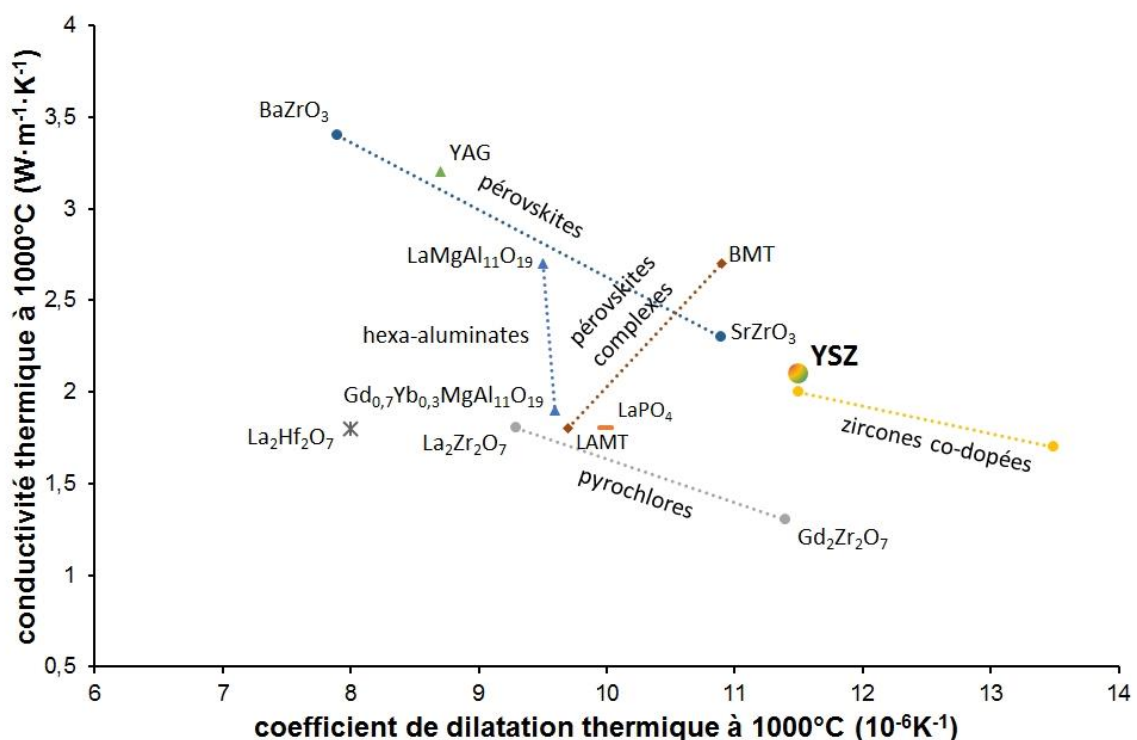


Fig. 2.1 Graphique de la conductivité thermique de matériaux de chaque famille identifiée en fonction de leur coefficient de dilatation thermique, graphique adapté et valeurs reprises depuis [17,47] et [45,46]

D'après ces données, les deux familles de zircones co-dopées et de zirconates pyrochlores offrent les meilleurs compromis en conductivité thermique et coefficient de dilatation, avec des valeurs de conductivité thermique nettement plus faibles que la zirconite yttrée et des coefficients de dilatation thermique proches, quant à eux, de celui de la zirconite yttrée pour certaines compositions.

Les propriétés thermomécaniques sous forme de dépôt de ces familles de matériaux ont été largement étudiées au cours de ces deux dernières décennies, de même que leur résistance à la corrosion des CMAS. Elles sont détaillées ci-après.

2.2. Famille des zircons partiellement dopées ou co-dopées par des terres rares

Ces matériaux, de formule $RE_2O_3-ZrO_2$ ou $Y_2O_3-(RE_1)_2O_3-(RE_2)_2O_3-...-ZrO_2$ (« RE » désigne la terre rare autre que l'yttrine), présentent donc une conductivité thermique plus faible que la zircone yttrée. Elle peut être abaissée sous les $1W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ comme rapporté pour des revêtements colonnaires ou lamellaires composés des zircons partiellement dopées avec trois oxydes de terre rare différents (Y_2O_3 , Yb_2O_3 , Gd_2O_3). Il a aussi été rapporté pour ces derniers revêtements une meilleure résistance en température, à l'érosion et à l'oxydation cyclique à haute température par rapport à une couche référence de zircone yttrée, ce qui en fait une famille de matériaux de grand intérêt [48,49].

Ce type de zircone, dopée ou co-dopée, a aussi été soumis à des tests d'infiltration par divers CMAS, sous forme de pastille frittée ou de revêtement [30,50–55]. Les résultats obtenus semblent être très dépendants des terres rares employées et du taux de dopage. Un fort taux de dopants d'un mélange $Y_2O_3-Yb_2O_3-Gd_2O_3$ (~24%mol.) ou de Dy_2O_3 (29%mol.) dans la zircone ne semble pas arrêter l'infiltration des particules fondues de CMAS dans le matériau ou au travers des porosités du revêtement comme l'ont souligné les équipes des agences spatiales allemande et américaine [30,51]. La céramique est également fortement attaquée par les CMAS et subit des phénomènes de dissolution-précipitation. Une conversion importante de la zircone quadratique t' vers la zircone monoclinique m en présence de CMAS est observée (44% retrouvée), ce qui est problématique pour une durée de vie optimale de revêtement [55]. Il n'y a pas d'effet « anti-CMAS » ou d'amélioration par rapport à la dégradation d'un revêtement de zircone yttrée dans des conditions similaires. Une étude plus récente (2018), sur banc moteur [54], montre, quant à elle, un potentiel anti-CMAS pour une composition contenant 2,5%mol. Y_2O_3 - 1%mol. de Gd_2O_3 - 1%mol. Yb_2O_3 dans une matrice quadratique t' de zircone yttrée.

2.3. Famille des zirconates de terre rare pyrochlores : faible conductivité intrinsèque et effet « anti-CMAS »

2.3.1. Structure cristalline et propriétés thermomécaniques

Les zirconates de terre rare pyrochlores, de formule chimique $RE_2Zr_2O_7$, ont été identifiés comme la famille issue des zircons présentant les conductivités thermiques les plus faibles sous forme dense (voir **Fig. 2.1**). « RE » désigne les cations de terre rare allant du lanthane La au gadolinium Gd. Le zirconate de gadolinium $Gd_2Zr_2O_7$ (nommé « GZ » dans le reste du manuscrit) figure en tête de cette famille avec une conductivité thermique aux alentours de $1,2W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ et un coefficient de dilatation apparenté à la zircone yttrée, aux alentours de $10 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ (matériau massif).

De même, cette famille de matériaux est stable sur l'ensemble de la gamme de températures de fonctionnement des moteurs aéronautiques. La transition de phase la plus faible en température est aux alentours de 1530-1550°C pour GZ [56–58], où il évolue vers la phase fluorine (**Fig. 2.2**). Cette transition de phase des pyrochlores (de Nd à Gd) vers la fluorine est

une transition ordre-désordre de lacunes anioniques, ce désordre augmentant avec la diminution de la taille du cation de terre rare [56]. L'ordre premier ou second de cette transition pour GZ en particulier est encore débattu [59]. Elle est à l'origine d'une expansion du volume de la maille élémentaire de 0,3% à 1550°C pour ce dernier [60].

Néanmoins, cette famille de matériaux présente une moins bonne ténacité intrinsèque par rapport à la phase quadratique t' de la zircone yttrée, du fait de sa structure cubique. Cela a pour conséquence de moins bons résultats en durée de vie sous forme de revêtement, en oxydation cyclique à haute température ou face à l'érosion, que la zircone yttrée [61–64]. De même, le fort taux en terre rare présent dans ce type de matériaux entraîne des réactions indésirables avec l'alumine présente dans la TGO, ce qui appauvrit le zirconate en terre rare et dégrade notamment le pouvoir isolant de ce dernier [65,66].

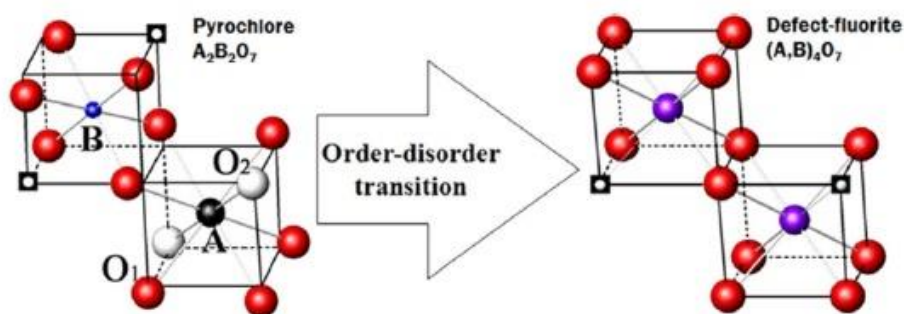


Fig. 2.2 Schéma de la transition de phase de pyrochlore vers fluorite. Les boules rouges et blanches représentent les oxygènes, les carrés les lacunes anioniques et les autres boules de couleurs représentent les différents cations possibles. Issu de [60]

2.3.2. Interaction avec les CMAS, rôle du cation de terre rare

Lorsque confrontés à des CMAS [12,30,50,67–79], les revêtements colonnaires, lamellaires ou les pastilles denses de zirconates présentent une réactivité élevée dépendante de la taille du cation de terre rare RE^{3+} . Ainsi, d'après C.G. Levi et D.L. Poerschke de l'Université de Californie, plus la taille de RE^{3+} est importante et plus la cristallisation des particules CMAS fondues à l'interface avec le zirconate est rapide [75]. Cette cristallisation a pour effet de sceller les fissures ou porosités et empêche donc l'infiltration en profondeur des CMAS aux premiers instants de contact. Elle a lieu en moins de 6min à 1200°C lorsque un revêtement colonnaire de GZ est en contact avec des cendres volcaniques [72] et seulement en une dizaine de secondes à 1150°C en présence d'un sable [71].

Les réactions principales donnant lieu à cette cristallisation, dans une gamme de températures de 1150 à 1500°C, sont les suivantes :

- La diffusion de la terre rare après dissolution du zirconate pour former des aiguilles d'oxyapatite de formule $Ca_2RE_8(SiO_4)_6O_2$ avec le verre de CMAS [67,72,75]. Du zirconium peut aussi être retrouvé dans la phase d'oxyapatite avec l'augmentation du taux de chaux dans le CMAS initial [77,79].

- La re-précipitation de la zirconite sous forme de nodules en surface du dépôt céramique avec les ions environnants pour donner une phase fluorine ou quadratique $Zr_y(Re,Ca)_{(1-y)}O_x$ selon la nature du CMAS [67,70,75,77]. Le taux en terre rare présent dans cette zirconite est à nouveau dépendant de la taille du cation de terre rare. Plus le cation est gros et plus cette phase re-précipitée en est appauvrie [75,77].

Au refroidissement, des sous-produits réactionnels dans le verre de CMAS peuvent aussi apparaître et être constitués d'anorthite ou de formes melilites et spinelles provenant de réactions avec les résidus fondus pauvres en CaO ou SiO₂ [42,75].

De même, il semblerait exister un optimum pour la taille du cation RE³⁺ vis-à-vis des vitesses de précipitation de l'oxyapatite et de la zirconite et de la consommation des espèces du CMAS. Les travaux de thèse de F. Perrudin suggèrent qu'un cation de la taille de Gd³⁺ est la taille optimale pour précipiter l'oxyapatite [80]. Les cations plus gros entraînent une limite de solubilité trop élevée de l'oxyapatite et donc un volume nécessaire en terre rare plus important pour former les premiers cristaux, ce qui induirait une infiltration plus profonde des verres de CMAS dans les revêtements avant nucléation et germination des premiers grains d'oxyapatite bouchant les porosités. Ceci peut être notamment vérifié lorsqu'est comparée la vitesse d'infiltration d'un CMAS de composition 33 CaO – 9 MgO – 13 AlO_{1,5} – 45 SiO₂ (%mol.) au sein d'un revêtement colonnaire de Sm₂Zr₂O₇ [74] et de Gd₂Zr₂O₇ [67]. Le rayon ionique du samarium Sm est alors plus élevé que celui du gadolinium. Suite aux infiltrations, le dépôt d'épaisseur 130µm de Sm₂Zr₂O₇ est totalement consommé tandis que moins de 30µm d'épaisseur sont consommés dans le revêtement de 200µm de GZ, au bout de 4h de réaction à 1300°C. Ces constats vont, enfin, dans le sens des préconisations de C.G. Levi et D.L. Poerschke, pour qui le zirconate au plus haut potentiel anti-CMAS est celui précipitant une zirconite avec une concentration minimale en terre rare et une oxyapatite avec la concentration la plus élevée en chaux [75]. Gd₂Zr₂O₇ présente ainsi le meilleur compromis à 1300°C (voir **Fig. 2.3**).

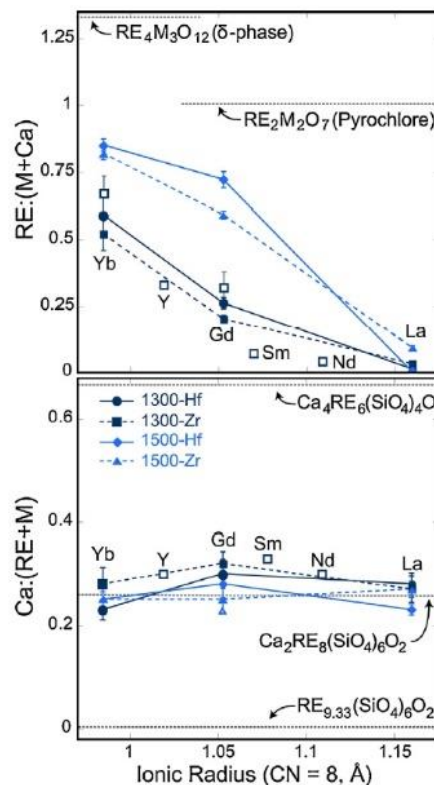


Fig. 2.3 Graphique représentant les ratios RE/(M+Ca) et Ca/(M+RE) où M=Zr ou Hf en fonction de la taille du cation de terre rare, repris de [75].

Il est également possible de précipiter du zircon lorsque le taux de silice dans le CMAS initial est très élevé (ratio Si/Ca de 2,5 au moins d'après D. L. Poerschke [77]). Sa vitesse de cristallisation est toutefois beaucoup plus faible que la vitesse de cristallisation de l'oxyapatite ou de la zirconite et donc n'est pas acteur principal dans le scellement des fissures.

2.3.3. Morphologie de l'interface CMAS-zirconate de terre rare

L'interface cristallisée a une morphologie distincte (**Fig. 2.4**), constituée d'une couche densifiée en surface du zirconate devenant graduellement une couche composée des grains globulaires de zirconite et d'aiguilles d'oxyapatite de plus en plus marquées à mesure du front d'avancement dans la couche de verre fondu. Ce gradient en taille de grains à l'interface a été observé et constaté en section à plusieurs reprises par l'équipe de C.G. Levi, de même que par d'autres équipes pour différentes températures, types de CMAS, et à la surface de divers pyrochlores, qu'ils soient de gadolinium, de lanthane, de samarium ou de néodyme [12,30,40,74].

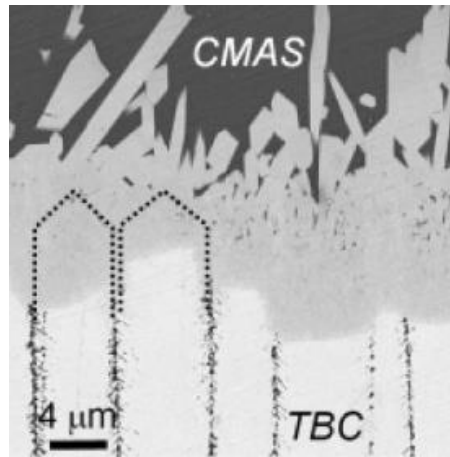


Fig. 2.4 Image MEB d'un dépôt EB-PVD de GZ après mise en contact avec du CMAS à 1300°C pendant 4h, montrant l'apparition d'aiguilles correspondant à la formation d'apatite de gadolinium et d'une zone dense bouchant les espaces inter-colonnaires [67]

L'équipe de C.G. Levi, de nouveau, a proposé un mécanisme cinétique de scellement anti-CMAS pour expliquer cette morphologie d'interface particulière. Il est illustré ci-après (**Fig. 2.5**) pour le cas de l'interaction entre particules CMAS et d'une barrière thermique EB-PVD en GZ [68].

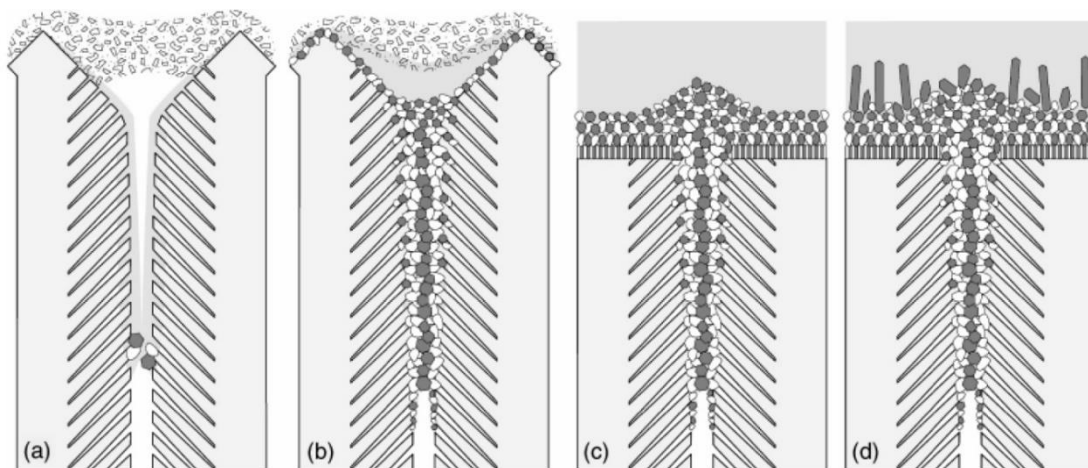


Fig. 2.5 Schéma de principe du mécanisme réactionnel de scellement entre GZ (déposé par EB-PVD) et particules CMAS [67]

Lorsque le CMAS fondu (représenté en gris) s'infiltré le long des espaces inter-colonnaires de faible largeur, les premiers germes d'oxyapatite (représentés en noir) et de zircone re-précipitée (représentés en blanc) vont apparaître quasi-instantanément et commencer à obstruer l'écoulement du CMAS en profondeur (**Fig. 2.5** (a)). Puis, tant que la réaction n'est pas totale, les grains d'oxyapatite et de zircone vont grossir et continuellement être précipités le long des parois colonnaires en contact avec le CMAS, jusqu'à obtenir, dans ces espaces poreux, la seule présence de ces deux phases. Cela scelle de manière effective ces porosités (**Fig. 2.5** (b)). De la même façon, ces deux phases vont se former au sommet des colonnes de GZ en contact avec le verre de CMAS fondu. Ces sommets de colonnes vont être attaqués et dissous par le CMAS jusqu'à la cristallisation de suffisamment de grains d'oxyapatite et de zircone à l'interface GZ – CMAS pour la rendre étanche et arrêter le front réactionnel. Il est aussi supposé

qu'une succession de couches dans l'épaisseur, de grains d'oxyapatite et de nodules de zircon, se forme lors de cette étape (**Fig. 2.5** (c)). Enfin, au refroidissement du système, un accroissement additionnel des grains les plus proches du CMAS a lieu (**Fig. 2.5** (d)).

De nombreux travaux dans la littérature supposent ainsi que l'efficacité du scellement et d'étanchéité de ces solutions « anti-CMAS » revient essentiellement à la présence d'une phase oxyapatite « dense » au plus profond de la zone réactive avec les CMAS, c'est-à-dire directement en surface du zirconate. Cette phase est en effet la plus rapide à se former dans ce système zirconate-CMAS et consomme efficacement la silice et la chaux présentes dans le verre fondu [77].

Enfin les revêtements de zirconates « anti-CMAS » sont viables tant que les fissures ou espaces inter-colonnaires sont suffisamment étroits pour éviter une concurrence défavorable des cinétiques de croissance des grains d'oxyapatite et de zircon re-précipitée avec la vitesse de pénétration du CMAS dans les porosités, pilotée par sa viscosité [30,78]. L'équipe de E. Jordan de l'Université du Connecticut a ainsi mis en évidence une largeur critique de fissures de $1\mu\text{m}$ dans un revêtement lamellaire de GZ, au-delà de laquelle les cinétiques de grossissement des grains d'oxyapatite et de zircon ne sont plus assez rapides pour sceller et étanchéifier les fissures efficacement [78]. Le CMAS de composition $39,2 \text{ CaO} - 5,2 \text{ MgO} - 4,1 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 51,5 \text{ SiO}_2$ (%mol.) s'infiltré dans l'épaisseur entière du revêtement de GZ à 1180°C au travers des fissures larges du dépôt sans dégradation du zirconate.

2.3.4. Application pour barrière thermique aéronautique ?

Ainsi, cette famille de matériaux montre un nombre important d'avantages permettant le développement de nouvelles barrières thermiques isolantes et anti-CMAS. Les désavantages notés, d'ordre de compatibilité thermomécanique ou thermo-chimique, des zirconates pyrochlores peuvent être améliorés ou contournés en mettant en place une architecture bicouche YSZ- $\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ où YSZ est une couche intermédiaire reposant sur la sous-couche de liaison et où le zirconate est la couche supérieure. Ce système permet d'accommoder efficacement les contraintes thermomécaniques grâce aux propriétés de la zirconite yttrée, d'éviter les réactions de diffusion entre l'alumine de la TGO et le zirconate, tout en octroyant à la barrière thermique une isolation thermique plus importante et une résistance aux CMAS améliorée. Cette architecture bicouche est la solution mise en avant et étudiée actuellement par les équipes de recherche universitaires ou industrielles voulant mettre à profit les avantages des zirconates pyrochlores dans de nouvelles barrières thermiques [47].

Toutefois, les revêtements mono- ou bicouches comprenant un zirconate de terre rare ont une vie limitée face à l'infiltration des CMAS. D.L. Poerschke et C.G. Levi ont estimé que la vitesse de récession d'un revêtement colonnaire de GZ était de $1\mu\text{m/h}$ à 1300°C [81] face à des CMAS riches en calcium. De plus, les revêtements mono- ou bicouches de zirconate de terre rare ne montrent pas de bons résultats en résistance à l'érosion [64,82], or il s'agit d'un mode de dégradation courant des BT.

2.4. Concept de barrière thermique envisagé

Suite aux conclusions de la littérature, l'attention lors de cette thèse s'est portée sur l'étude du dépôt par projection plasma de suspensions d'une première couche céramique colonnaire en zirconite yttrée surmontée d'une couche céramique dense à la fois anti-CMAS et non-mouillante aux CMAS (**Fig. 2.6**). Le but de cette couche dense est d'augmenter la durée de vie face aux CMAS de nouvelles barrières thermiques en limitant la surface de contact des particules de CMAS avec la couche céramique tout en joignant à l'interface une forte réactivité chimique pour boucher les micropores et limiter l'écoulement en volume des particules fondues dans son épaisseur. Pour allier ces deux atouts, un concept de couche céramique composite de deux matériaux a été envisagé. L'un des matériaux est considéré comme la matrice du composite et doit précipiter rapidement de nouvelles phases avec les CMAS. L'autre matériau est sous forme d'inclusions et doit être potentiellement non-mouillant aux CMAS. Le zirconate de gadolinium a été retenu comme matériau matrice anti-CMAS.

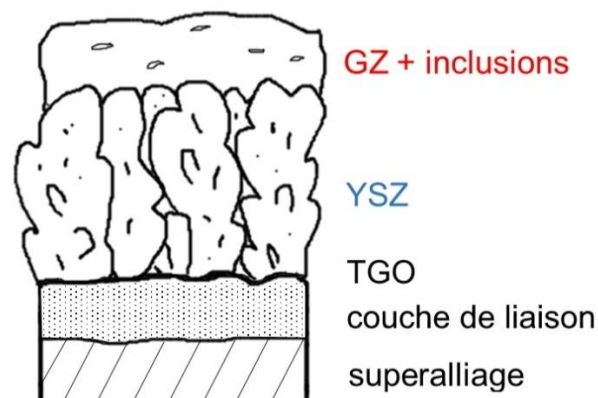


Fig. 2.6 Schéma du concept de barrière thermique double-couche envisagé pour la thèse

Pour permettre une propriété non-mouillante de cette couche, les propriétés thermomécaniques et de stabilité en température de divers matériaux de familles de céramiques non-oxydes ont été revues.

2.5. Non mouillabilité aux CMAS de matériaux céramiques non-oxydes ?

Un brevet de W.C. Hascz *et al.* pour G.E. datant de 1997 [83] propose une architecture multicouche pour barrière thermique dont la couche la plus en surface aurait un caractère non-mouillant aux CMAS. Pour arriver à cet effet, ce brevet évoque la possibilité de recouvrir la pièce d'une couche dense dont la composition proviendrait de certaines familles de céramiques ultra-réfractaires telles que les carbures, siliciures et borures ou de métaux précieux comme l'or, le platine, l'argent, le palladium, le rhodium, ... Cependant ce concept non-mouillant n'a été mis en pratique voire simplement cité que très rarement dans le paysage des barrières thermiques [12]. Une seule étude de 2010 a étudié le caractère anti-CMAS et non-mouillant aux CMAS de barrières en siliciure de molybdène MoSi_2 ou palladium Pd déposées

par EB-PVD [84]. Les résultats obtenus montrent une légère amélioration de la non-mouillabilité des barrières apportée par ces couches sans pour autant empêcher l'infiltration du verre fondu entre les colonnes des revêtements. D'après les auteurs de cette étude, cette perméabilité aux CMAS serait due à une densification insuffisante par EB-PVD de la couche non-mouillante.

Dans le cadre de cette thèse, un brevet a été déposé par SAFRAN en 2017 [85], dans le but de faire preuve du concept « non-mouillant aux CMAS » de revêtements denses projetés par projection plasma de suspensions. Les matériaux proposés par ce brevet entrent notamment dans la famille des céramiques non-oxydes ultra-réfractaires « UHTC » (pour « Ultra-High Temperature Ceramics »).

2.5.1. Définition de la mouillabilité d'un matériau

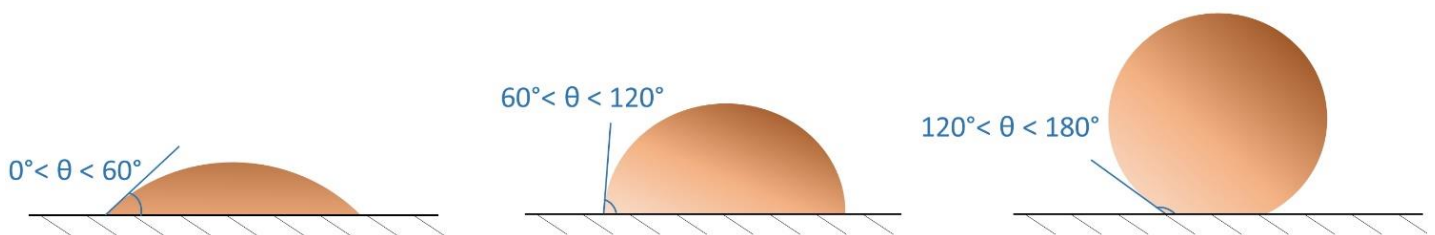


Fig. 2.7 Schéma de représentation des trois stades de mouillabilité d'une goutte sur une surface plane

La mouillabilité d'un matériau en contact avec un autre est évalué en mesurant l'angle de mouillage (**Fig. 2.7**). Cet angle se situe entre la surface mouillée du substrat (solide) et le rayon interne de la goutte du matériau mouillant (solide en fusion ou liquide). Lorsque cet angle est compris entre 0 et 60°, le matériau sous forme de goutte est considéré comme mouillant la surface sur laquelle il repose. Le substrat est dit « [hydro, oxy, ...]phile » selon la nature chimique de la goutte. Si cet angle est compris entre 60 et 120° la goutte est considérée comme partiellement mouillante au matériau adhérent. Le substrat est alors « [hydro, oxy, ...]phobe ». Enfin, si l'angle est compris entre 120 et 180°, alors la goutte est considérée comme non-mouillante au substrat. Ce dernier est considéré comme « super[hydro, oxy, ...]phobique » au matériau sous forme de goutte.

Cet angle est régi par plusieurs phénomènes physiques :

- La tension superficielle de la goutte qui représente une énergie qui s'oppose à la déformation de la goutte.
- La viscosité de la goutte qui peut se traduire par la vitesse d'écoulement de la goutte.
- La rugosité du substrat et sa morphologie.

Dans le cas de couches denses en céramiques non-oxydes, le phénomène prédominant sera l'exacerbation de la tension superficielle de la goutte d'oxydes de CMAS en contact avec le matériau du fait de leur nature chimique différente [84].

2.5.2. Sélection de matériaux compatibles avec l'application de barrière thermique aéronautique

Plusieurs exigences sont à prendre en compte pour déterminer de bons candidats dans les familles de céramiques non-oxydes pouvant entrer dans l'application de barrière thermique. Le matériau doit, en premier lieu, être stable en température et ne pas s'oxyder rapidement ou de manière néfaste (oxydation non passivante) au-delà de 1000°C. Le but est de pouvoir conserver le plus longtemps possible une surface présentant peu d'oxydes afin d'exacerber la tension superficielle de la goutte de CMAS et ainsi obtenir une potentielle propriété non-mouillante du revêtement aux particules de CMAS. Ensuite, ce revêtement doit être doté de propriétés thermomécaniques (coefficient de dilatation, ténacité, dureté, ...) proches ou compatibles du reste du système de la barrière thermique pour garantir théoriquement une durée de vie de la couche céramique la plus longue possible. Enfin la conduction thermique intrinsèque au matériau est un paramètre à prendre en compte du fait de l'application de barrière thermique.

A partir de ce cahier des charges, il a été dressé un tableau récapitulatif (**Tab. 2.1**), par famille de non-oxydes, des propriétés d'usage relevées pour quelques matériaux denses. Les matériaux remarquables sont ceux déjà employés pour leur capacité hautement réfractaire dans l'industrie spatiale ou pour leur bonne capacité réfléchissante dans l'industrie optique. Une des colonnes de ce tableau est aussi réservée aux mécanismes d'oxydation de ces matériaux sous air et en fonction de la température afin de juger de leur résistance à l'oxydation dans un environnement plus proche de celui des moteurs aéronautiques.

Tab. 2.1 Résumé des propriétés d'usage à 20°C de matériaux céramiques non-oxydes compatibles à l'application BT

Famille	Matériau	Résistance à l'oxydation (1000°C-1500°C à P_{atm} , $P(O_2)_{atm}$)	Densité ($g \cdot cm^{-3}$)	Conduction thermique ($W \cdot K^{-1} m^{-1}$)	CTE ($\cdot 10^{-6} K^{-1}$)	Module d'Young E (GPa)	Dureté Vickers (GPa)	Ténacité K_{IC} ($MPa \cdot m^{1/2}$)	Références
Zircone	YSZ	-	6	2,6	11	200	11-13	9-10	[2,86,87]
	Gd ₂ Zr ₂ O ₇	-	6,99	1,5	8,5-11	150	6,5	1,1	[88,89]
Borure	ZrB ₂	>1200°C : Oxydation active et néfaste	6,12	56	5,9	489	23	3,5	[90-94]
Carbure	β -SiC	1200°C < T < 1500°C : Couche de passivation de SiO ₂	3,21	300	3,2-4,5	410	32	3,2	[90,93-99]
Fluorure	CaF ₂	>1100-1200°C : Oxydation active et néfaste	3,18	9,7	18,9	110	1,7	0,7	[100-103]
Nitrure	β -Si ₃ N ₄	1150°C < T < 1450°C : Couche de passivation de SiO ₂ T > 1450°C : Résistance à l'oxydation réduite	3,21	320	3-4	290	20	7,5	[2,104-110]
Siliciure	α -MoSi ₂	750°C < T < 1700°C : Couche de passivation de Mo ₅ Si ₃ et SiO ₂	6,31	60	8,5	418	8,6	3,6	[90,111-113]

Dans la plage de températures d'intérêt pour l'application de barrière thermique (1000°C-1500°C), l'ensemble des céramiques non-oxydes relevées s'oxyde. En particulier, les matériaux de la famille des borures et fluorures s'oxydent de manière néfaste sous air. Les matériaux comportant du silicium forment, quant à eux, une couche de passivation en SiO₂. Cela signifie qu'une fois le film de silice formé, le matériau cesse de s'oxyder ou bien avec une cinétique très lente à ces températures.

Le fluorure de calcium CaF₂ semble néanmoins être un bon candidat pour sa faible conductivité thermique. De plus, son coefficient de dilatation et son module d'Young sont proches et compatibles avec ceux de YSZ et de GZ. Parmi le groupe des matériaux formant une couche de passivation, le siliciure de molybdène α-MoSi₂ est le matériau ayant les propriétés thermomécaniques les plus proches de la zircone yttrée et du zirconate de gadolinium ainsi que la conductivité thermique la plus faible du groupe. D'autre part, le carbure de silicium β-SiC est le matériau présentant la plus haute dureté, ce qui pourrait améliorer la résistance à l'érosion du revêtement, en plus d'une cinétique d'oxydation intéressante dans la plage de températures étudiées.

De fait, les systèmes composites envisagés pour la couche supérieure en céramique ont été les systèmes GZ – CaF₂, GZ – SiC et GZ – MoSi₂. Au cours de la thèse, la validité du concept de barrière non-mouillante a été testée pour les deux premiers systèmes composites.

3. Connaissances sur le procédé de projection plasma de suspensions

3.1. Principe de la projection plasma conventionnelle

La projection plasma conventionnelle, dite « APS » (pour « air/atmospheric plasma spraying »), est un procédé de traitement de surface à l'air libre mettant en œuvre des poudres céramiques ou métalliques projetées sur une surface cible. Les poudres sont fondues et entraînées dans un jet plasma généré à l'aide d'une torche plasma d'arc. Le plasma est issu de gaz nobles ou neutres intrants, à savoir de l'argon Ar, du diazote N₂, de l'hélium He ou du dihydrogène H₂.

Un mélange de ces gaz est alors injecté à l'arrière du corps de la torche pendant qu'un arc électrique est généré à haute fréquence entre deux électrodes à la géométrie particulière constituant le corps central de la torche (voir **Fig. 3.1**). L'anode en cuivre est matérialisée par un tube creux au profil pouvant varier dans la longueur. Elle est appelée communément tuyère ou buse. Cette anode permet de canaliser l'écoulement et de stabiliser le jet plasma qui atteint une vitesse maximale en sortie de tuyère. Dans une torche classique comme la F4-MB de Oerlikon (Pfäffikon, Suisse) ou la SG-100 de Praxair (Indianapolis, USA) une seule cathode est utilisée comme seconde électrode. Cette cathode est une pointe conique en tungstène dopé au lanthane insérée dans une baguette en cuivre. Le diffuseur de gaz entoure cette cathode. Il induit un mouvement soit axial, radial ou en vortex au mélange de gaz plasmagènes. L'arc

électrique formé entre les deux électrodes suite à l'application d'une forte tension et/ou un fort courant électrique excite alors les atomes des gaz neutres injectés. Un mélange d'ions, d'électrons libres et d'atomes est obtenu et constitue le plasma. Ce plasma fait partie de la famille des plasmas froids. Les températures au cœur du jet plasma et en sortie de buse peuvent atteindre les 10000 à 13000K [114]. Les vitesses du jet plasma sont, quant à elle, subsoniques et estimées entre 900 et 2000m·s⁻¹ selon les conditions plasmagènes, la géométrie interne et la puissance de la torche [115,116]. La puissance électrique généralement appliquée à la torche plasma est inférieure à 50kW et le rendement thermique d'une torche conventionnelle se situe autour de 50%.

L'injecteur de poudres est positionné soit à l'extérieur de la torche, radialement au jet plasma, soit dans l'axe de l'anode, faisant partie intégrante du corps interne de la torche. Les poudres, de diamètre médian allant généralement de 5 à 50μm, sont véhiculées dans cet injecteur grâce à un gaz porteur, le plus généralement de l'argon. Grâce à leur masse inertielle, ces poudres pénètrent le cœur du plasma et voyagent en moyenne avec une vitesse aux alentours de 150-300m·s⁻¹ [117–119]. Elles y sont fondues à l'état de gouttelettes.

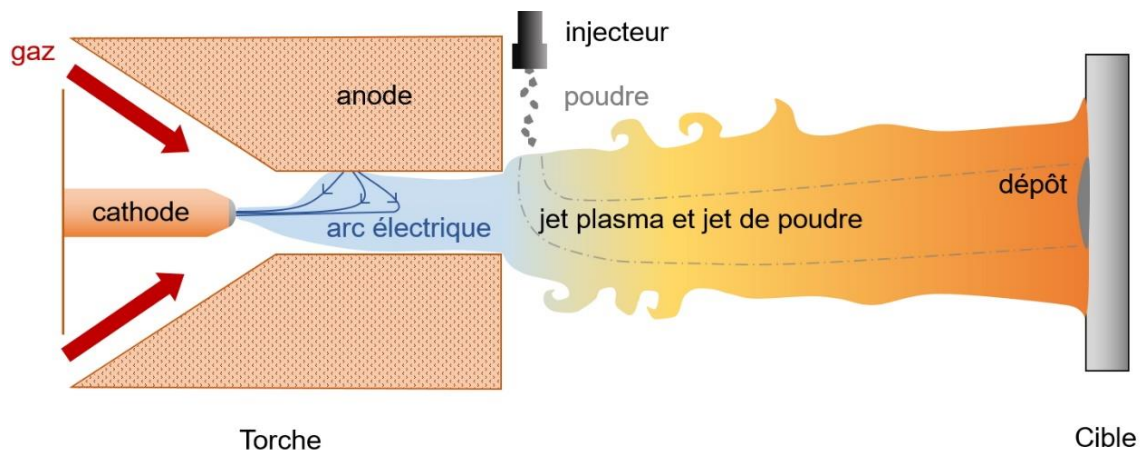


Fig. 3.1 Schéma de principe d'une torche classique en projection plasma conventionnelle

Cette torche est mise en mouvement devant la cible, pouvant être elle-aussi animée. Un dépôt se forme alors en surface de cette cible. Son épaisseur est conditionnée par la durée de projection, la quantité de poudre injectée, les conditions plasmagènes et électriques ainsi que le mouvement donné à la cible et/ou à la torche [120,121].

Les dépôts obtenus par APS ont une morphologie spécifique dite lamellaire (voir **Fig. 3.2**). La porosité de ce type de dépôt est de l'ordre de 5 à 20%. Cette porosité globale est pilotée par l'état thermocinétique à l'impact de la poudre fondue au sein du plasma. Cet état va en effet conditionner l'étalement et l'empilement sur la surface de lamelles micrométriques, appelées « splats » en anglais et dans le reste du manuscrit. Le préchauffage ainsi que la préparation de surface (topographie) préalable de la cible peuvent aussi améliorer ou détériorer cet empilement [117,118,122].

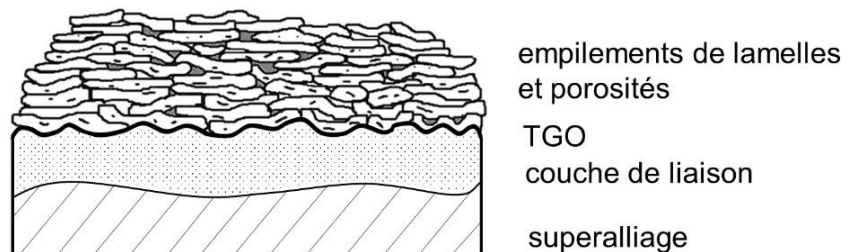


Fig. 3.2 Schéma de la morphologie obtenue pour un revêtement projeté par APS sur un système de barrière thermique

3.2. Développement de la projection plasma de suspensions

3.2.1. Genèse de l'injection de suspensions dans le jet plasma

Les industries ayant besoin de barrières thermiques en environnement sévère, et en particulier l'industrie aéronautique, exigent pour les nouvelles générations une isolation thermique toujours plus accrue avec le moins de matière possible. Afin d'améliorer les performances thermomécaniques et particulièrement le pouvoir isolant des couches céramiques élaborées par projection plasma, le besoin de projeter des particules de plus en plus petites, nanométriques ou submicroniques (de 0,1 à 1 μ m), est donc apparu.

Dans le procédé APS, le transport efficace d'une poudre à l'aide d'un gaz porteur jusqu'au jet plasma est assujéti à la quantité de mouvement des particules de cette poudre en sortie de l'injecteur. Cette quantité de mouvement est proportionnelle au débit massique du gaz porteur. Dans le cas de particules dont le diamètre médian est inférieur à 5 μ m, un important débit de gaz porteur serait requis pour les accélérer efficacement et limiter leur agglutinement sur les parois des tubes puis de l'injecteur. Or, si ce débit est égal ou supérieur à environ un quart du débit du mélange de gaz plasmagènes, le gaz porteur peut avoir un effet de « barrière gazeuse froide » au jet plasma. Les particules traverseraient alors l'intégralité du jet plasma sans être « vues » par ce dernier et ne seraient donc pas traitées thermiquement (**Fig. 3.3**). Si ce débit est insuffisant, une majorité des fines particules a tendance à contourner le jet plasma. Il devient ainsi très difficile physiquement de projeter des poudres de diamètre médian inférieur à 5 μ m par cette méthode [123,124].

Pour pallier cette difficulté, il est venu à l'idée il y a 20 ans de transporter jusqu'au jet plasma les poudres nano, submicroniques ou micrométriques inférieures à 5 μ m dans un solvant aqueux ou organique (communément l'éthanol) [125]. En effet, la masse volumique du solvant liquide étant plus importante que la masse volumique d'un gaz, un débit massique plus faible du solvant est suffisant pour transporter efficacement les particules jusqu'au jet.

L'intrant de ce procédé de projection n'est donc plus une poudre mais les suspensions de poudres submicroniques.

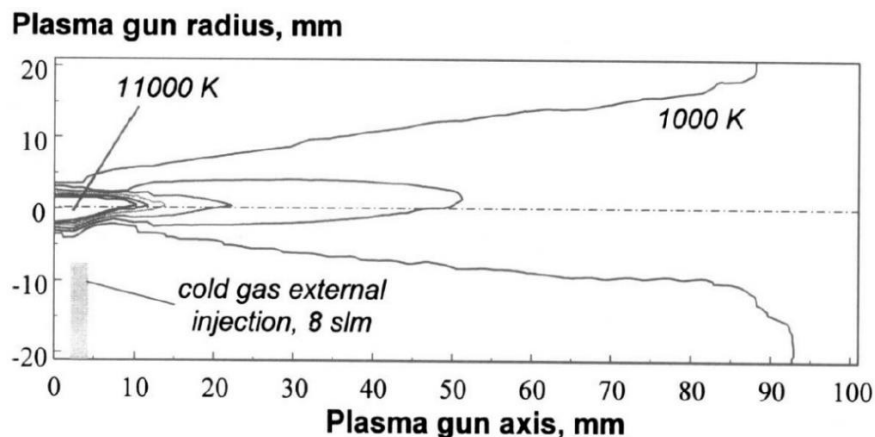


Fig. 3.3 Représentation, à partir d'une simulation, des lignes isothermes du jet plasma issu d'un débit massique total de $34\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ ($27\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ Ar et $7\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ H_2) en contact avec un jet de gaz porteur de débit massique $8\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ (23,5% du débit de gaz plasmagène). Il est possible de noter un creux de l'isotherme de 1000K vers le cœur du jet au niveau de l'injection ($x=5\text{mm}$). Issu de [123]

3.2.2. Méthodes d'injection

Afin d'injecter cette suspension dans le jet plasma, deux méthodes peuvent être employées :

- L'atomisation de la suspension sous forme de gouttelettes en sortie d'injecteur à l'aide d'un gaz porteur.
- L'injection dite « mécanique » où la suspension est mise en pression dans une cuve à l'aide d'air ou de gaz comprimé et s'écoule sous forme de filet continu en sortie d'injecteur.

Cette dernière méthode a été développée et optimisée en premier lieu par l'Université de Limoges au cours des années 2002 à 2006 [126]. Elle est, à l'heure actuelle, toujours le mode d'injection privilégié à l'Université de Limoges pour la projection plasma de suspensions. Elle fait aussi l'objet de développement industriel par l'entreprise Fraunhofer IWS (Dresden, Allemagne). Cette méthode permet l'obtention d'une taille et d'une vitesse uniques de filet [126,127]. En conséquence, l'écoulement du liquide est prévisible, reproductible et sa pénétration et dispersion dans le jet plasma peuvent être contrôlées facilement en changeant la pression appliquée dans la cuve ou le diamètre de sortie de l'injecteur (oscillant communément entre 150 et 300 μm). La taille du filet peut ainsi évoluer entre 1,2 à 1,6 fois la taille du diamètre de l'injecteur selon la pression appliquée dans la cuve ou la géométrie interne du trou de l'injecteur [126,127]. Le débit volumique du filet est limité, néanmoins, par le diamètre du trou d'injection ainsi que par la pression appliquée dans la cuve.

3.2.3. Rôle du solvant dans l'historique thermocinétique des particules fondues

Une fois dans le jet plasma, les gouttes de suspension subissent des phénomènes de fragmentation en fines gouttelettes puis de vaporisation du solvant. Il a été estimé que ces phénomènes prenaient place successivement. En effet, il faut environ 1 μs pour fragmenter une goutte d'éthanol de 300 μm de diamètre en fines gouttelettes tandis que 1ms est nécessaire pour la vaporiser [127,128]. L'observation du rayonnement du plasma a permis de mettre en évidence que ces phénomènes de fragmentation puis vaporisation ont lieu sur une distance

dans le jet plasma de 10 à 15mm axialement lorsque l’injection de la suspension se fait radialement au jet plasma [128,129]. De plus, les mesures spectroscopiques effectuées face à ce jet plasma (**Fig. 3.4** (A)) montrent que l’insertion d’eau tend à refroidir globalement le jet plasma entraînant une scission du profil thermique en deux parties symétriques autour du lieu d’injection jusqu’à au moins 5mm de la sortie de la tuyère de la torche. L’évaporation complète du solvant constatée au-delà de 15mm permet de rétablir la symétrie du profil thermique du jet plasma. Cet effet de refroidissement du plasma avec l’insertion d’un liquide à température ambiante a lieu avec tous les types de solvant mais est le plus important avec l’eau, car il s’agit du solvant à l’enthalpie de vaporisation la plus élevée ($2,26\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ contre $0,84\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ pour l’éthanol par exemple) [127,129].

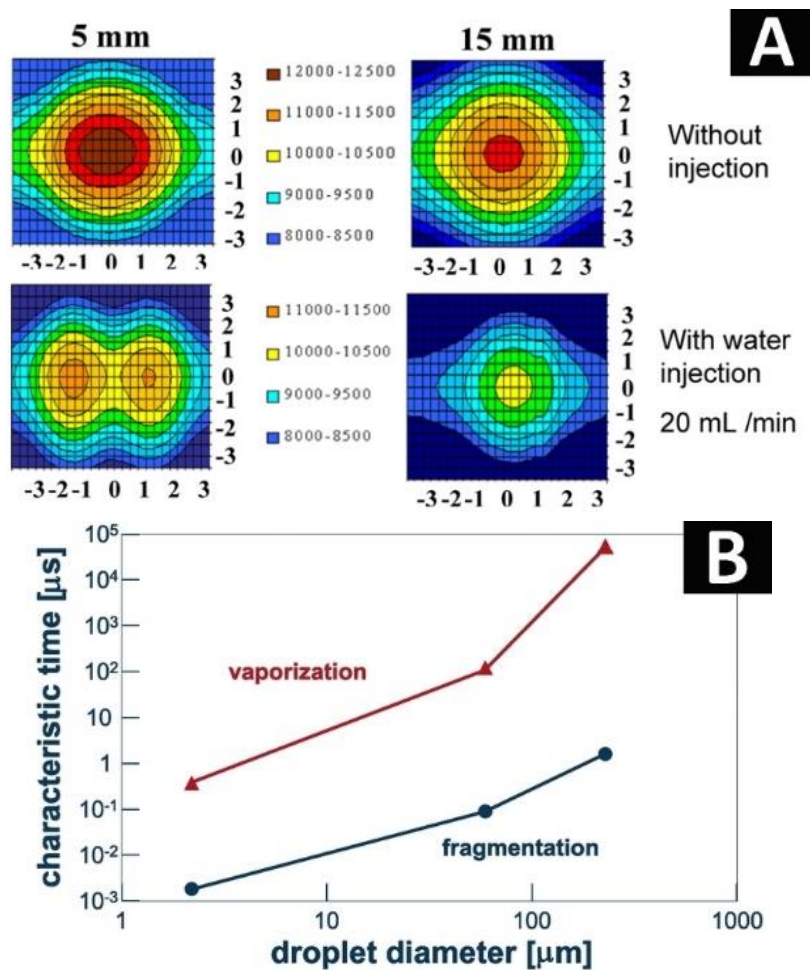


Fig. 3.4 (A) Résultats de mesures spectroscopiques du rayonnement d’un jet plasma avec ou sans insertion d’eau. (B) Graphique représentant les temps caractéristiques de la fragmentation des gouttes et de l’évaporation de l’éthanol en fonction de la taille initiale d’une goutte, adaptés de [127]

La nature du solvant joue aussi sur l’état du traitement thermocinétique des particules dans le jet plasma. Les gouttes d’eau, ayant une tension de surface élevée ($72\cdot 10^{-3}\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$), requièrent deux fois plus d’énergie par le jet plasma pour être fragmentées en gouttelettes que les gouttes d’éthanol de plus faibles tensions de surface ($22\cdot 10^{-3}\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$). De même, la forte enthalpie de vaporisation de l’eau requiert à nouveau une énergie plus importante pour permettre l’évaporation totale du solvant dans le jet plasma. Fauchais *et al.* ont calculé qu’il fallait $0,21\mu\text{s}$

pour vaporiser une gouttelette d'eau de $2,5\mu\text{m}$ de diamètre contre $0,13\mu\text{s}$ pour vaporiser sa jumelle organique dans un jet plasma de même enthalpie massique [126].

De fait, une fois les particules libérées de leur solvant, moins d'énergie et de temps sont disponibles à leur fusion dans le jet plasma avant l'impact sur la cible. Fauchais *et al.* ont ainsi montré que pour des conditions de projection identiques, les particules issues de la suspension aqueuse étaient très peu fondues à l'impact tandis que les mêmes particules suspendues dans de l'éthanol étaient largement fondues par le plasma. Ces dernières forment des lamelles (appelées « splats » dans le reste du manuscrit) sub- ou micrométriques en surface du substrat, indiquant un délai alloué au traitement thermocinétique plus important [126] (**Fig. 3.5**).

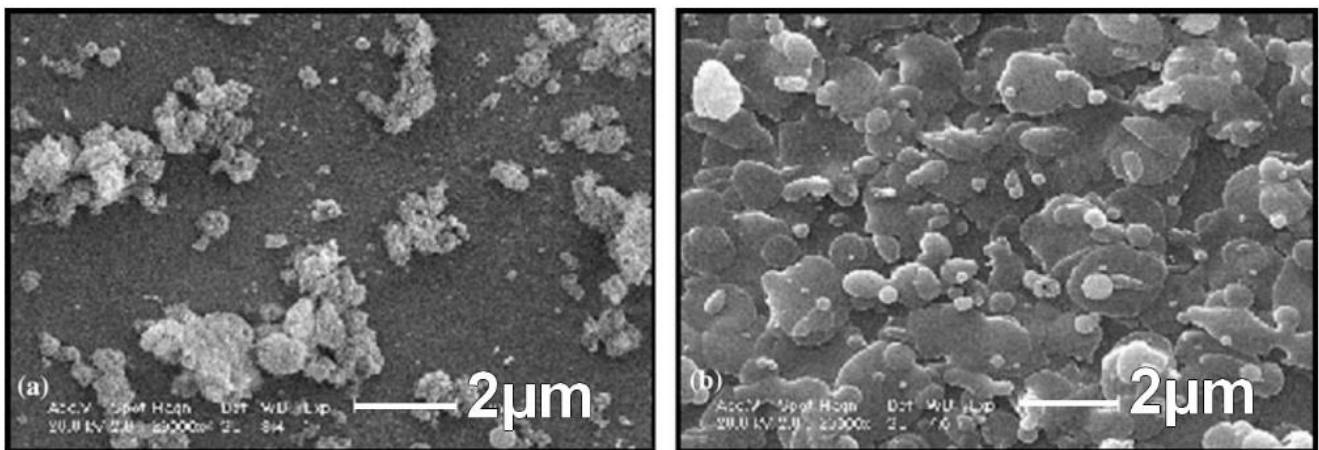


Fig. 3.5 Micrographies montrant la surface des cibles après le dépôt des particules issues de la suspension aqueuse (image de gauche) et après dépôt des particules issues de la suspension à l'éthanol (image de droite) pour des paramètres de projection identiques. Adapté de [126]

Au cours des travaux menés lors de cette thèse, les suspensions à base éthanol ont donc été privilégiées et ont été projetées par injection mécanique radialement au jet plasma.

3.2.4. Trajectoires des particules dans l'écoulement plasma

L'ouverture du filet par le cisaillement de l'écoulement plasma provoque une dispersion des trajectoires des gouttelettes puis des particules fondues autour de l'axe de la tuyère. Les gouttelettes voyageant en périphérie du jet plasma sont alors exposées à des températures plus faibles. Les particules surgissant de ces gouttelettes sont peu traitées thermiquement par le plasma. Des phénomènes de thermophorèse sont aussi à noter lors du séjour des particules submicroniques dans le jet plasma [130]. La force thermophorétique entraîne les plus fines particules de la zone chaude du plasma vers la périphérie du jet où le jet est plus froid. Ces deux phénomènes ont pour conséquence le recueil, à l'impact sur la cible, de particules sphériques seulement partiellement fondues et/ou re-solidifiées en vol par le jet plasma, en plus des splats. Un court dépôt issu d'un tir de projection plasma de suspensions sans mouvement de la torche et de la cible a donc l'allure macroscopique suivante (**Fig. 3.6**). Le

constat visuel montre un gradient dans la morphologie du dépôt issu d'un gradient de l'état de fusion des particules et donc de leur étalement en surface.

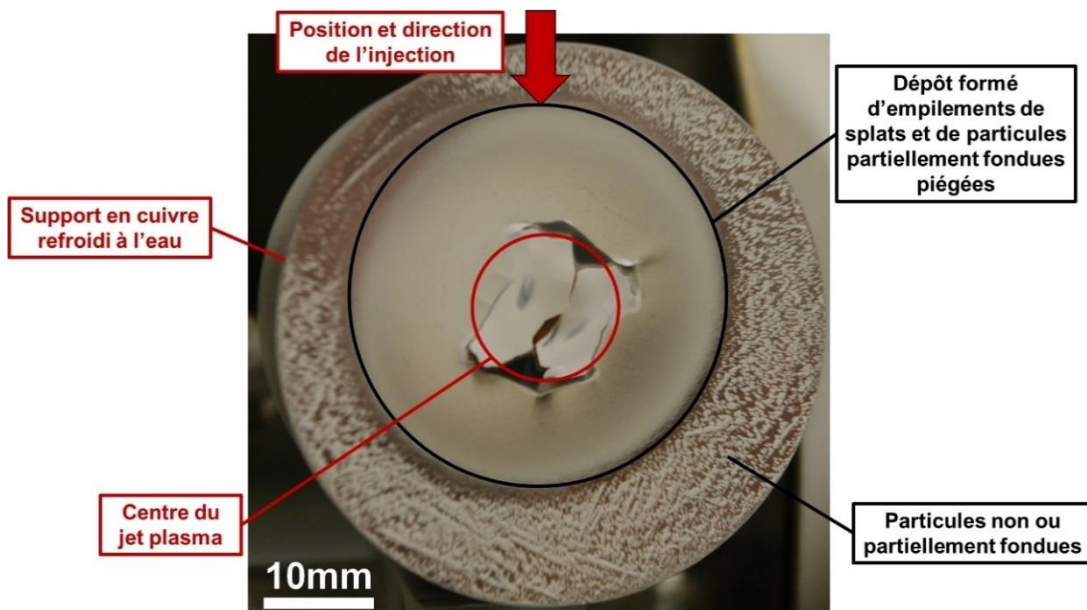


Fig. 3.6 Photographie d'un dépôt SPS sur un support fixe refroidi à l'eau et sans mouvement de torche. La délamination du centre est due au fort gradient thermique après tir

A l'échelle microstructurale, une structure de dépôt SPS typique est dite « granulaire ». Elle est composée d'empilements de splats encapsulant des particules sphériques, comme illustré **Fig. 3.7**. Cette encapsulation des particules partiellement fondues évoluant pourtant à la périphérie du jet est due aux mouvements de balayage successifs devant la cible du jet plasma lors de la formation d'un revêtement homogène. Cette cible voit alors l'ensemble du jet et recueille ainsi toutes les particules y évoluant.

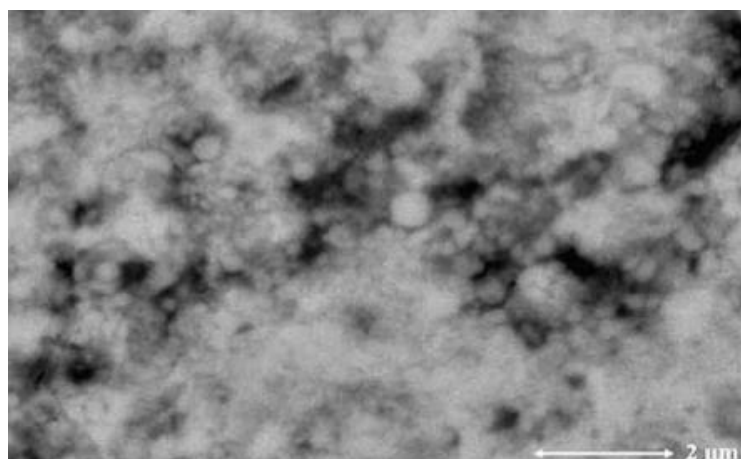


Fig. 3.7 Micrographie à fort grossissement d'un dépôt de zircone yttrée montrant la succession de splats fondus et de particules sphériques, tiré de [126]

3.2.5. Paramètres procédés entourant la projection plasma de suspensions

Il est possible de résumer par un schéma de principe le fonctionnement de la projection plasma de suspensions SPS (**Fig. 3.8**).

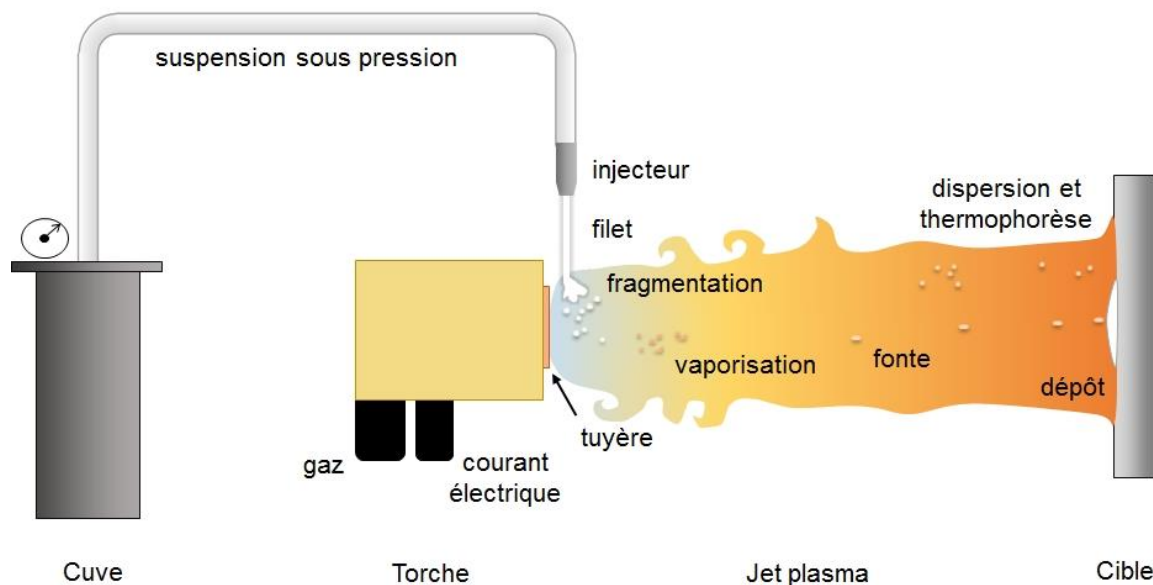


Fig. 3.8 Schéma de principe de la projection plasma de suspensions SPS pour une injection mécanique radiale

Un grand nombre de paramètres entourent le procédé de projection plasma de suspensions et sont énumérés ci-après. Ils peuvent être rangés dans les catégories suivantes :

Suspension : taille et distribution granulométrique de la poudre, nature du solvant, taux de charge de la poudre en suspension, additifs... Ces variables vont modifier les propriétés d'écoulement de la suspension (viscosité, tension de surface) puis les propriétés thermocinétiques des particules dans le jet plasma (nombre de Stokes, état de fusion, vitesse moyenne...).

Injection : injection axiale ou radiale, mécanique ou par atomisation. Cette catégorie va surtout jouer un rôle sur le temps de séjour dans le jet plasma des gouttelettes de suspension ainsi que sur leur dispersion dans le jet.

Torche : géométrie interne, diamètre de sortie de la tuyère, puissance électrique allouée. Ces paramètres vont influencer principalement sur la puissance énergétique du jet plasma (enthalpie massique, flux thermique) ainsi que sur sa vitesse.

Gaz plasmagènes : nature des gaz, ratio et débit massique total. Ces paramètres vont principalement avoir un effet sur les propriétés thermocinétiques & thermodynamiques du plasma (température, vitesse, densité, viscosité, conductivité thermique, enthalpie massique, chaleur spécifique, flux thermique, ...) ainsi que sur la stabilité de l'arc électrique dans la torche et donc sur la stabilité de l'écoulement du plasma.

Robot : bras robotique ou moteur pilotant la distance entre la sortie de tuyère et la cible, appelée « distance de tir » ou de projection, et la vitesse de balayage de la torche. Ces deux paramètres vont modifier respectivement le temps de séjour des particules et la zone d'empilement des splats sur la cible. De fait, ces deux paramètres facilement contrôlables ont un effet important sur l'état de fusion des particules recueillies en surface de la cible ainsi que sur la morphologie des revêtements obtenus.

Substrat ou cible : rugosité de surface, vitesse d'animation. Ces deux paramètres jouent, de manière analogue au robot, essentiellement sur l'état d'empilement des splats ou des particules fondues sur la surface de la cible ainsi que sur l'homogénéité morphologique du revêtement.

Refroidissement : débit massique d'air comprimé, forme des dispositifs d'injection d'air et positionnement. Ces derniers paramètres non-négligeables à la projection plasma permettent de contrôler la température en surface des substrats et donc leur niveau d'oxydation selon le matériau cible employé. De même, leur positionnement et leur orientation sur le banc de projection jouent sur l'efficacité de ce refroidissement. Des tubes de refroidissement à air comprimé commerciaux, appelés communément « air-jets », sont fournis et montés autour de la tuyère des torches plasma. Leur orientation et le débit massique d'air comprimé peuvent aussi avoir un effet sur la quantité d'air entraînée dans le jet plasma et donc sur ses propriétés thermodynamiques. L'air comprimé peut de même avoir un effet sur le déplacement des particules issues des suspensions dans la périphérie du jet et donc sur la morphologie de dépôt obtenu (brevet CNES-Université de Limoges [131]).

3.2.6. Versatilité des revêtements SPS

Un autre des premiers avantages apparus de la projection plasma de suspensions est la grande variété de morphologies de revêtements possibles à obtenir avec un même matériau de départ, comme illustré **Fig. 3.9** pour des suspensions de zircone yttrée. Ceci est dû à la sensibilité accrue des fines particules à chaque paramètre du procédé énuméré précédemment.

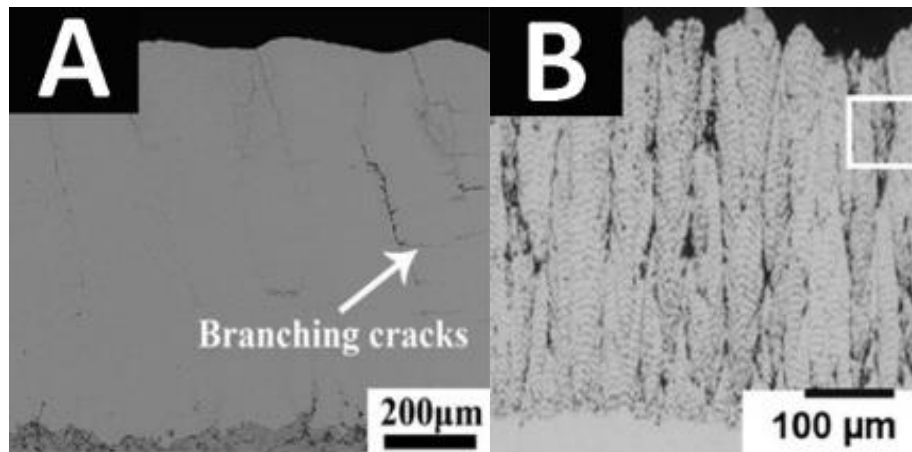


Fig. 3.9 Micrographies de morphologies de dépôts SPS en zircone yttrée obtenus en jouant sur différents paramètres procédés, (A) issu de [132] (suspension chargée à 20%, $d_{50}=0,06\mu\text{m}$, injection axiale, distance de tir 70-90mm, mélange Ar-N₂-H₂) et (B) issu de [133] (suspension chargée à 25%, $d_{50}=0,3\mu\text{m}$, injection radiale mécanique, distance de tir 70mm, mélange Ar-H₂)

Ainsi, il est possible avec une même suspension de départ et une surface cible identique d'obtenir des revêtements plus ou moins denses, comportant des colonnes plus ou moins larges ou évasées ou bien formant une couche lamellaire plus ou moins homogène en changeant le débit massique du jet plasma ou de la suspension, le ratio ou la nature des gaz plasmagènes, le diamètre de sortie de l'anode de la torche, sa puissance électrique, ou bien la vitesse de balayage du jet plasma devant la cible [133–139].

De cette façon, il est possible d'optimiser, pour une suspension ou un matériau spécifique, les paramètres de projection (ou « de tir ») afin d'obtenir les propriétés thermomécaniques désirées pour l'application de barrière thermique sur les aubes de turbine. Cette recherche d'optimisation fera l'objet d'une partie des travaux de cette thèse.

3.3. Potentialité du procédé de projection plasma de suspensions pour produire des barrières thermiques résistantes à faible conductivité thermique

3.3.1. Travaux menés en France, en collaboration entre le CEA et SAFRAN

Parmi les nombreux travaux, récents, sur l'élaboration de BT par SPS, il faut souligner les travaux de thèse menés par Benjamin Bernard entre 2013 et 2016 pour le CEA, en collaboration avec SAFRAN. Il a mis en évidence le caractère spécifique des mécanismes de conductivité thermique au sein des revêtements SPS de zircone yttrée selon la morphologie des revêtements [1,140].

Il montre que dans le cas d'un revêtement présentant des colonnes « compactes » (n'offrant pas d'espaces inter-colonnaires), il n'y a pas de conduits d'air directs possibles et donc pas de contribution du rayonnement dans la diffusivité thermique [140,141]. La diffusion de la chaleur dans ce revêtement y est nettement réduite par rapport aux revêtements aux colonnes plus ouvertes (diffusivité de $3,0 \cdot 10^{-7} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ contre $6,0 \cdot 10^{-7} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour l'architecture la plus ouverte) et se rapproche des revêtements APS denses de zircone yttrée (diffusivité de $3,5 \cdot 10^{-7} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). Certains des revêtements colonnaires testés par B. Bernard exhibent aussi une diffusivité thermique plus faible que les revêtements EB-PVD actuellement employés sur les aubes de turbine de SAFRAN [140]. Il explique ces résultats par la présence de conduits d'air plus tortueux voire l'absence de ces conduits dans les revêtements colonnaires produits par SPS par rapport aux conduits nombreux et rectilignes entre les colonnes des revêtements EB-PVD. Il explique aussi qu'il est possible avec le procédé SPS de contrôler la tortuosité et la largeur de ces conduits en changeant seulement la vitesse de balayage de la torche face au substrat [137,140].

Les résultats de conduction thermique obtenus avec ces revêtements SPS, à partir des mesures de diffusivité, montrent enfin une isolation thermique plus importante par rapport aux revêtements EB-PVD de SAFRAN. B. Bernard propose comme origine hypothétique à cette faible conductivité, le caractère multi-échelles de la porosité (micro-, submicro- et nanoporosités) des revêtements SPS. Cette porosité multi-facette rend les chemins de conduction thermique plus difficiles à l'intérieur du matériau. L'ensemble de ses résultats et hypothèses est résumé **Fig. 3.10**.

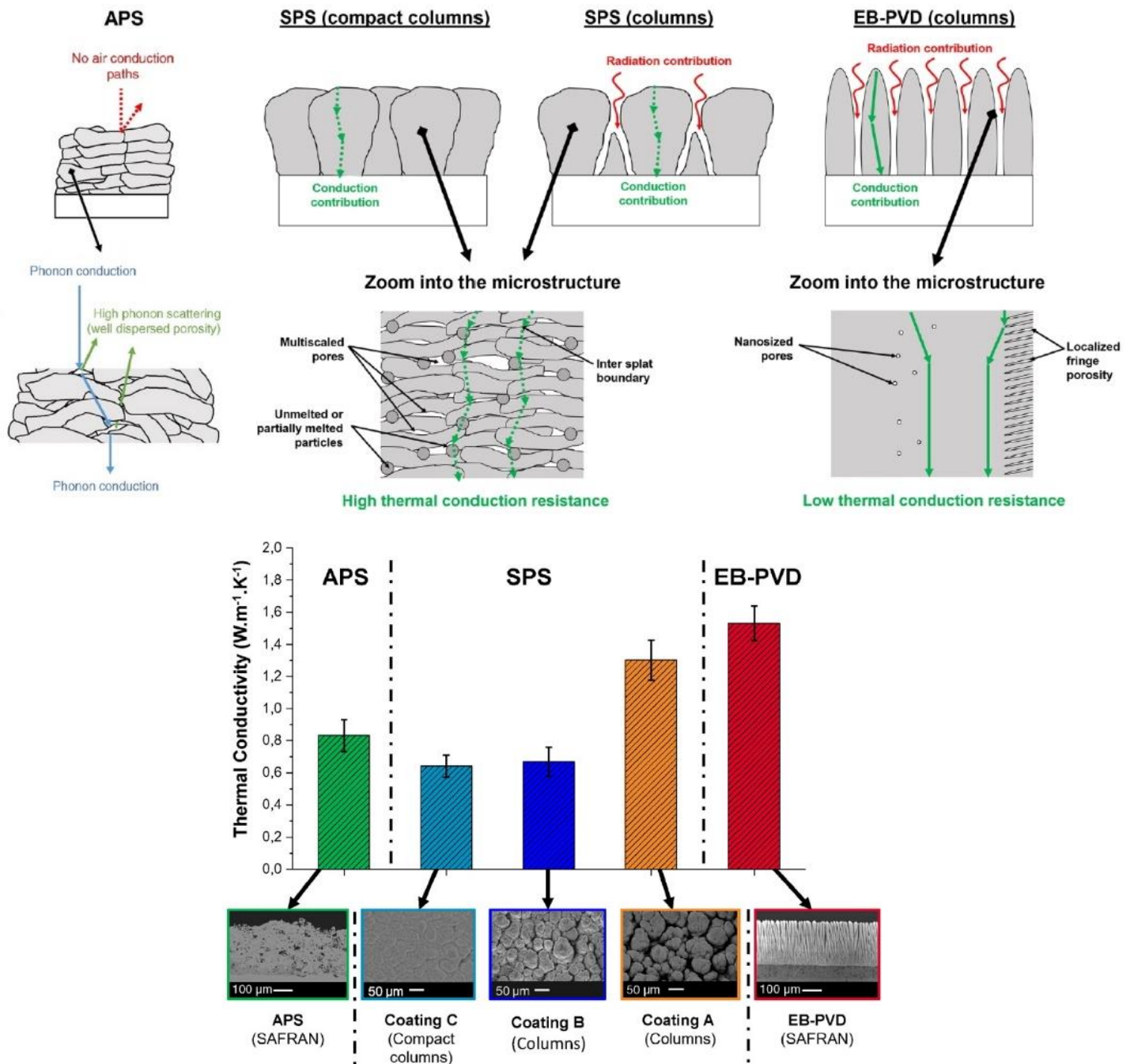


Fig. 3.10 Résumé des résultats obtenus par B. Bernard au cours de sa thèse, diagramme et schémas réadaptés de [140,141]

De plus, B. Bernard, lors de sa thèse, a montré la possibilité de moduler grandement la durée de vie en fatigue par oxydation cyclique à haute température de revêtements SPS dans un système BT en contrôlant simplement la rugosité de la sous-couche. Le passage d'une rugosité de surface de $R_a=1\mu\text{m}$ à $R_a=1,5\mu\text{m}$, tout autre paramètre de tir fixé, divise par 4 la durée de vie de la barrière thermique, passant par exemple de 2200 cycles à 500 cycles avant rupture pour un revêtement colonnaire [141].

Enfin, ces travaux ont abordé la thématique de résistance à l'infiltration des CMAS [1]. Il a pu projeter par SPS des bicouches YSZ-GZ puis il a évalué leur infiltration jusque 1300°C. **Il met**

en évidence l'importance de sélectionner une poudre de diamètre médian en volume de 3 μ m afin de garantir l'obtention d'une couche homogène d'aspect dense résistante à l'infiltration d'un CMAS modèle, au-dessus de la couche colonnaire de zirconne yttrée. Cette option sera retenue pour l'élaboration des bicouches envisagés dans cette thèse.

3.3.2. Travaux menés à l'étranger

Au cours de la même période, les travaux de l'Université de West (Suède) [142,143] ont révélé des valeurs de conductivité thermique plus faibles pour plusieurs conditions SPS et morphologies de revêtements YSZ par rapport à un revêtement YSZ projeté par APS d'allure dense et verticalement fissuré (conductivités thermiques comprises entre 0,3 et 1W·m⁻¹·K⁻¹ à 25°C pour les revêtements SPS contre 2W·m⁻¹·K⁻¹ pour le revêtement APS). Ces travaux montrent l'avantage de la porosité multi-échelle obtenue par le procédé SPS par rapport aux revêtements provenant de la technologie APS présentant une porosité moins variée.

Toujours au cours de la même période, les équipes de West et de l'institut de céramique de Shanghai ont mis en évidence la possibilité d'obtenir des durées de vie plus élevées en fatigue cyclique et chocs thermiques à 1100°C pour diverses morphologies de revêtements YSZ SPS sur un système BT par rapport à des revêtements YSZ APS sur le même système, à savoir jusque 450 cycles en oxydation cyclique et jusque 166 cycles en chocs thermiques pour les revêtements SPS contre respectivement 300 et 85 cycles pour les revêtements APS [132,142]. Les mécanismes augmentant la durée de vie des barrières thermiques en fatigue cyclique et chocs thermiques sont une combinaison des paramètres suivants :

- La porosité interne du revêtement qui permet de relaxer les contraintes thermomécaniques à l'interface avec la TGO.
- L'état de rugosité de surface de la sous-couche qui joue sur l'énergie de propagation des fissures dans le revêtement.
- La vitesse d'oxydation de la sous-couche de liaison selon sa nature chimique qui va alors jouer sur l'état de contraintes à l'interface TGO-revêtement.

D'après ces auteurs, les meilleures durées de vie obtenues en fatigue cyclique ou chocs thermiques par les barrières thermiques comportant des revêtements SPS seraient dues à la porosité et à la microstructure particulières (empilement de splats et particules sphériques) des revêtements SPS qui permettraient de relaxer plus efficacement les contraintes thermomécaniques à l'interface avec la TGO.

En 2019, les équipes de West et du Centre de Recherche National Canadien CNRC ont de plus souligné une résistance à l'érosion à 90° améliorée pour différentes morphologies de revêtements YSZ SPS testées par rapport aux revêtements YSZ APS ou EB-PVD [82,144]. En outre, pour Mahade *et al.* [82] 2mg de revêtement sont perdus contre 7mg entre les revêtements SPS et APS lorsque la projection d'abrasifs est à 90° d'incidence. D'après Lima *et al.* [144], entre 6 et 7mm³ de revêtement SPS sont perdus contre 17 ou 28mm³ pour les revêtements APS et EB-PVD dans les mêmes conditions. Les mécanismes d'érosion pour les revêtements SPS ne sont pas encore très bien compris. Mahade *et al.* émettent l'hypothèse que la propagation de fissures occasionnées par l'impact des projectiles est limitée par la largeur des colonnes, dans le cas de revêtements SPS colonnaires, comparativement aux revêtements

lamellaires APS où les fissures se propagent plus facilement entre les lamelles. Les revêtements dans ce second cas perdent plus de matière et résistent moins à l'érosion [82].

Finalement, des études menées conjointement entre l'Université de West et l'institut Jülich (Allemagne) sur les performances thermomécaniques de revêtements bicouches YSZ – GZ projetés par SPS ont montré une amélioration de la durée de vie des barrières thermiques en fatigue cyclique et une isolation thermique encore plus accrue par rapport à un système de BT comprenant une seule couche SPS de YSZ [145,146]. Ils trouvent ainsi une conductivité thermique à 25°C aux alentours de $0,9\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ pour les bicouches YSZ – GZ contre $1,5\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ pour le revêtement monocouche de YSZ élaboré dans des conditions identiques. La durée de vie des revêtements peut varier entre 225 et 400 cycles pour les bicouches contre 50 à 175 cycles pour le monocouche de YSZ. Cependant, les résultats en érosion [64] montrent encore une faiblesse de cette architecture double-couche par rapport à un revêtement SPS monocouche de YSZ (érosion de $3\text{s}\cdot\text{mm}^{-1}$ pour le bicouche contre $5,8\text{s}\cdot\text{mm}^{-1}$ pour le monocouche).

3.4. Vers l'industrialisation du procédé SPS, derniers « verrous » cinématiques à lever

Le procédé SPS fait maintenant l'objet d'intérêts de la part de plusieurs acteurs et milieux industriels du fait de la grande versatilité des morphologies de revêtements possibles et la flexibilité dans la mise en forme comme exposé précédemment. De plus le coût d'investissement de l'installation de cabines de projection plasma est plutôt faible par rapport à l'implantation du procédé EB-PVD à l'échelle industrielle. En effet, ce dernier fonctionne sous vide contrairement à la projection thermique. Des chambres assez grandes sont donc nécessaires pour accueillir les pièces à recouvrir, ainsi que des pompes à vide conséquentes en coût [3]. Le procédé de projection plasma est donc plus souple dans son installation puis son utilisation pour concevoir des revêtements de même application. Cependant quelques derniers « verrous » restent à lever pour rendre ce procédé viable et reproductible à grande échelle pour le recouvrement de pièces complexes.

Ainsi, malgré une maîtrise des paramètres procédés pour obtenir un revêtement à la morphologie et l'épaisseur désirées sur un substrat plan, l'utilisation du SPS sur des aubes de turbine haute-pression, par exemple, montre une inhomogénéité morphologique du revêtement obtenu (**Fig. 3.11**). La morphologie du revêtement varie alors avec les courbes, les creux et les saillances de l'aube [141,147]. Ceci est dû au fait que les paramètres procédés utilisés restent inchangés en cours de tir et ne prennent pas suffisamment en compte l'impact de ces variations géométriques de la pièce. Cela démontre d'un besoin de connaissances scientifiques plus approfondies sur le comportement cinématique des particules submicroniques en vol dans le jet plasma puis à l'impact sur des surfaces complexes ainsi qu'un besoin de connaissances plus approfondies sur le comportement dynamique du jet plasma impactant des surfaces complexes pour pouvoir pallier ces différences.

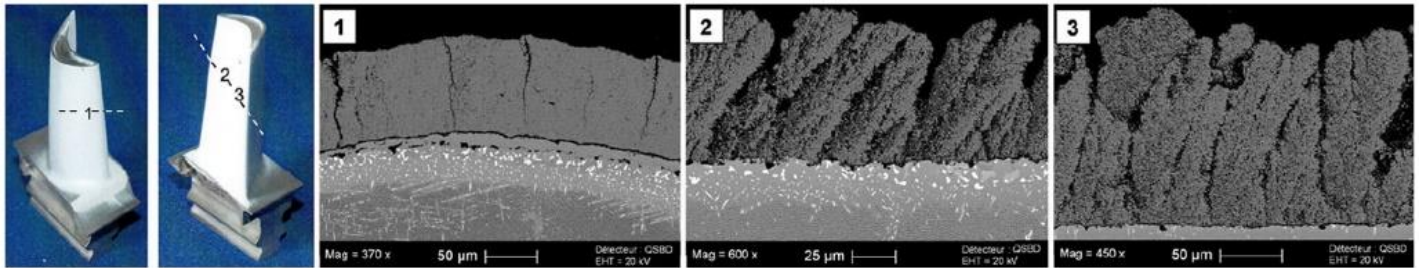


Fig. 3.11 Photographie d'une aube de turbine haute-pression recouverte après SPS (tout à gauche) puis micrographies des morphologies du revêtement obtenues selon la zone recouverte, tiré de [141]

Concernant le procédé historique APS, des outils de diagnostics en vol propres au procédé ont été mis au point puis commercialisés (SprayWatch, Accuraspray, DPV2000, ...) afin de comprendre puis de contrôler en cours de projection la trajectoire et la température des poudres fondues dans le plasma jusqu'à leur impact sur les pièces à recouvrir [119,148]. Plus précisément, les mesures cinématiques de particules de dizaines de microns lancées à grande vitesse ont montré qu'elles suivaient des trajectoires quasi parallèles à l'axe de la torche et que les impacts en résultant étaient orthogonaux à la surface de la cible [115,149–151].

Le traitement cinématique des particules en APS ou SPS dépend donc surtout de leur diamètre médian, qui est de plus de 10μm en APS. Les outils de diagnostics commercialisés sont donc inopérants en SPS.

3.4.1. Région de stagnation de l'écoulement plasma et son impact sur le parcours des particules submicroniques

De fait, en SPS, les trajectoires des particules usuellement de tailles submicroniques ou nanométriques sont plus fortement sujettes aux moindres fluctuations de l'écoulement du plasma [152] (notion définie par la suite dans le paragraphe 3.5, p. 55-60) et tout gradient de vitesses rencontré en cours de vol [130,150]. De surcroît, ces particules sont très sensibles au changement de direction du jet plasma. Tous ces effets peuvent être attribués à leur très faible nombre de Stokes St dans le fluide (≤ 1), qui est un outil de description de l'interaction fluide-particule. Il est défini comme suit :

$$St = \frac{1}{18} \frac{\rho_p \cdot d_p^2 \cdot v_g}{\mu_g \cdot D} \quad [\text{Eq. 3.1}]$$

Les termes v_g et μ_g désignent la vitesse et la viscosité du fluide de l'écoulement considéré. Les termes ρ_p et d_p concernent, respectivement, la densité et le diamètre médian des particules fondues. D est une longueur caractéristique de l'écoulement du fluide. Dans le cas d'un écoulement émis depuis une buse, cette longueur est souvent définie comme le diamètre de sortie de la buse [153–156]. Lorsque ce nombre est égal ou en-deçà de 1, les particules ont en effet tendance à décrire les mêmes mouvements que le fluide les transportant [153].

Les principaux changements de direction et de gradient de vitesse du jet plasma pouvant se produire en cours de projection sont induits par l'approche de la cible. Cette région d'approche est appelée région de stagnation du jet car la vitesse axiale de l'écoulement tend à y faiblir abruptement. Les lignes de courant centrales du jet décélèrent même jusqu'à un point d'arrêt

où la vitesse du fluide est nulle. Ce point d'arrêt correspond à un maximum de pression du jet sur la paroi de la cible [157]. Les autres lignes de courant divergent de la paroi et regagnent progressivement en vitesse jusqu'à atteindre un nouveau régime appelé jet de paroi. Les différents régimes régissant l'écoulement plasma sur une paroi sont illustrées **Fig. 3.12**.

D'après des modèles analytiques et numériques, les particules les plus fines ($< 0,3\mu\text{m}$ d'après Fauchais *et al.* [126]) semblent suivre les lignes de courant les plus divergentes du plasma et s'écarter de la cible sans l'impacter [126,155,158,159]. Pourang *et al.* ont simulé la trajectoire de gouttelettes issues d'une suspension de zircone yttrée évoluant dans un jet plasma proche d'une cible soit plane soit incurvée [160]. Leur simulation fait état d'une influence significative de la forme de la cible sur la trajectoire des particules ainsi qu'une décélération importante de l'ensemble des particules à l'approche des cibles. Les particules présentes dans le jet plasma rencontrant la surface incurvée étaient deux fois plus nombreuses à ne pas s'y impacter. Leur vitesse normale (prise par rapport à la normale de la cible) est aussi en moyenne plus faible que celle des particules allant à la rencontre d'une surface plane. Leur étude suggère aussi la formation d'une région de stagnation plus étroite face à leur cible incurvée (un cylindre dont l'axe de rotation est orthogonal à l'axe du jet plasma).

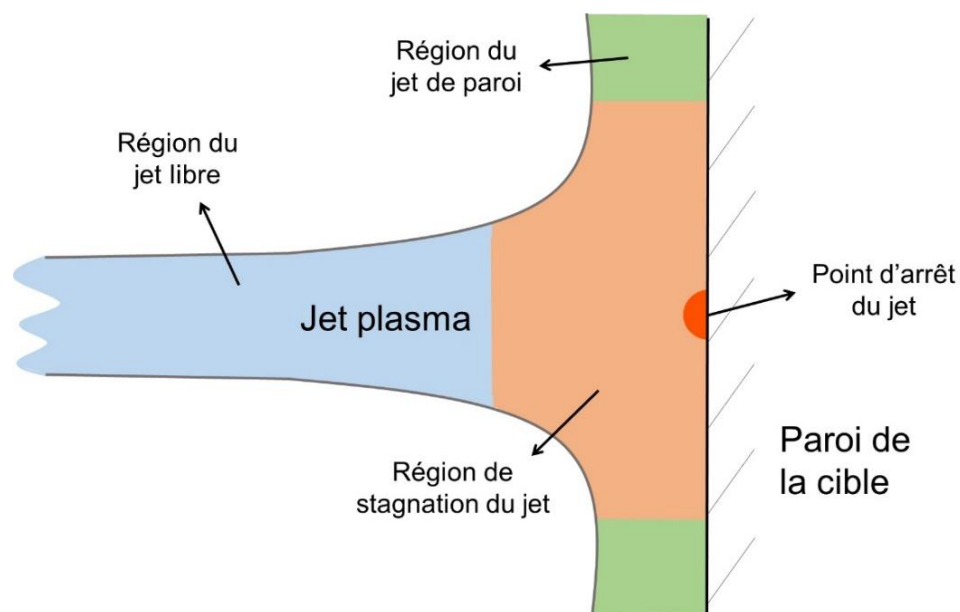


Fig. 3.12 Schéma de principe présentant les différents régimes d'un écoulement plasma face à une paroi plane

3.4.2. Influence de la cinématique des particules sur la morphologie des revêtements

Des modèles empiriques issus de l'observation des premières couches de dépôt SPS suggèrent aussi la grande influence de la taille, la direction et la vitesse d'impact des particules sur la morphologie obtenue [134,137,147,161–164].

Notamment, la direction de l'impact des particules et la taille des splats engendrés sur les pics de rugosité de la cible semblent être un facteur dominant dans la formation de colonnes par SPS. Ce phénomène, appelé « effet d'ombrage », affecte particulièrement les particules de plus

petites dimensions. Si les pics de rugosité sont d'une hauteur suffisante, elles les impactent alors sur l'un de leurs flancs. Elles s'accumulent selon une certaine orientation sur les pics et font, donc, effet d'ombre de la topographie sous-jacente aux particules approchant la surface [147]. D'après Bernard *et al.*, si elles sont combinées avec des particules plus grosses moins sujettes aux lignes de courant du jet plasma et formant de plus grands splats, des colonnes peuvent se former en surface de la cible (illustration **Fig. 3.13**).

La vitesse d'impact aura, quant à elle, une plus grande influence sur le niveau d'étalement des splats comme mis en exergue récemment par Bidron *et al.* [165]. Ils ont déduit, grâce à une adaptation pour les particules submicroniques du facteur d'étalement de splats de Bertagnoli [166], qu'une vitesse d'impact de 50 à 70m·s⁻¹ minimum est nécessaire pour garantir l'étalement de particules issues d'une suspension de YSZ de diamètre médian 0,7µm. En-dessous de cette vitesse critique, les fines particules ne s'étaient pas en surface de la cible, même lorsque cette dernière est préchauffée à forte température.

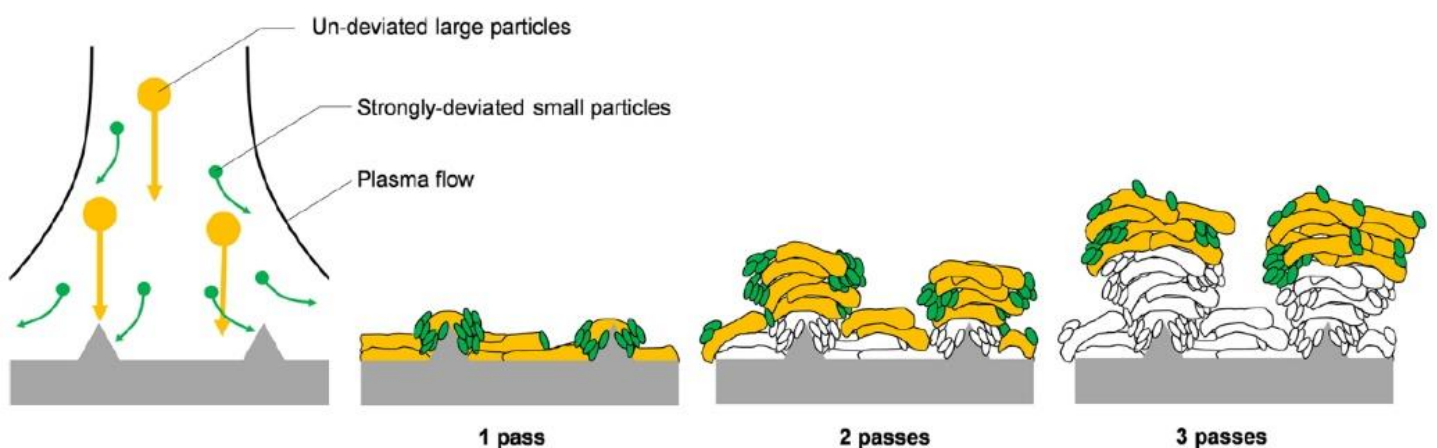


Fig. 3.13 Schéma de principe de l'effet d'ombrage ayant lieu lors de procédé SPS, issu de [141]

3.4.3. Paradoxe à soulever

L'ensemble de ces études mettent donc en évidence que la présence d'un obstacle face au jet plasma perturbe fortement son écoulement et affecte en retour la trajectoire des particules fondues voyageant dans le jet. Si les particules submicroniques et nanométriques suivent précisément les lignes de courant du plasma comme le montrent les simulations numériques, comment se fait-il que soit recueilli un maximum de splats provenant du centre du jet (voir **Fig. 3.6**, p. 45) alors même qu'un maximum de particules y est fortement décéléré et dévié par la région de stagnation puis le point d'arrêt du fluide ?

Pour répondre à ce questionnement et fournir une clé de plus dans la compréhension de la croissance de revêtements en SPS, une partie des travaux de cette thèse s'est attachée à observer en temps réel le comportement cinématique en vol et jusqu'à l'impact de gouttelettes issues de suspensions de YSZ submicroniques.

Des outils scientifiques tels que l'ombroscopie ou la « PIV » (pour « Particle Image Velocimetry ») sont actuellement développés par les laboratoires pour percevoir les gouttelettes produites par SPS (limite d'observation de quelques microns avec l'ombroscopie, en-dessous du micron avec la PIV) et effectuer des mesures de vitesse et de trajectoire. Ces méthodes sont notablement employées par les équipes de l'Université de Limoges ou de l'Université Technologique de Belfort-Montbéliard [167]. **La PIV sera la méthode privilégiée dans ces travaux pour décrire le comportement cinématique des gouttelettes issues de suspensions.**

3.5. Vers l'application industrielle de barrière thermique, comment maîtriser en SPS la forme des colonnes en toute confiance ?

Les travaux précédemment cités donnent quelques clés pour maîtriser au mieux la croissance colonnaire en SPS, indispensable pour une application de barrière thermique. Les différentes catégories de morphologie de colonnes recensées dans la littérature sont les suivantes : plus ou moins évasées (appelées colonnes « choux fleurs »), plus ou moins larges et plus ou moins poreuses (appelées aussi colonnes « plumeuses »).

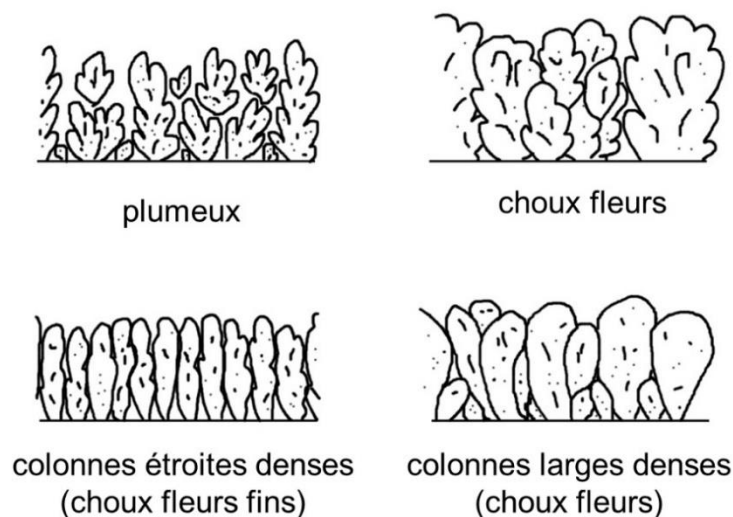


Fig. 3.14 Schéma représentant les grandes catégories de colonnes rencontrées en SPS, appellations reprises de [133]

3.5.1. Panorama des travaux entrepris pour modifier la morphologie des revêtements SPS

Le tableau **Tab. 3.1** recense les moyens entrepris par diverses équipes de recherche universitaires et industrielles pour modifier à leur guise la morphologie du revêtement, allant de revêtements denses présentant des fissures à des revêtements présentant une grande concentration de très fines colonnes.

Tab. 3.1 Résumé des paramètres SPS intervenant dans l'évolution de la morphologie des revêtements. Les études de West ont été menées à l'aide de torches à injection de suspension axiale, les autres équipes utilisent une injection radiale par défaut (sauf mention)

Equipe de recherche	Paramètres Torche	Paramètres Gaz	Paramètres Suspension	Paramètres Cible	Autre	Morphologie rencontrée
CEA-LEMETA [137]	puissance électrique	ratio des gaz	taux de charge	rugosité	débit massique de la suspension vitesse de balayage du robot	Colonnaire (de colonnes étroites denses à larges colonnes évasées)
Concordia (Canada) [168]	puissance électrique géométrie de la torche	ratio des gaz	ajout d'additifs (pour injection radiale)		mode d'injection (axial ou radial)	Colonnaire (larges colonnes évasées denses) ou DVC (« Dense Vertically Cracked »)
CTSR (USA) [133]	puissance électrique	débit massique total des gaz				Colonnaire (de plumeux à dense, d'étroit à large et évasé)
Institut Jülich (Allemagne) [139,169,170]	puissance électrique (avec injection axiale)		taux de charge	rugosité (avec injection axiale)	distance de tir	Colonnaire (d'étroit et dense à large et évasé) ou DVC
IRCER [134]	puissance électrique géométrie de la torche		taux de charge	rugosité		Colonnaire (choux fleurs plus ou moins poreux) ou Dense
NIMS (Japon) [138]	diamètre de tuyère	nature des gaz ratio des gaz		rugosité		Colonnaire (choux fleurs plus ou moins poreux) ou DVC
West (Suède) [142,164,171]			taux de charge nature du solvant granulométrie des poudres	rugosité		Colonnaire (d'étroit et dense à large dense et évasé) ou DVC

La majorité des équipes a ainsi joué sur la viscosité ou la tension de surface de leur suspension pour obtenir des revêtements différents. L'effet de la topographie de surface de la cible sur la morphologie colonnaire obtenue est aussi relaté par une majorité d'entre eux. Enfin, les rubriques propres à l'élaboration du plasma constituent la dernière grande catégorie ayant un rôle sur la morphologie des revêtements obtenus, pour une même rugosité de surface de la cible ou une même suspension utilisée.

Cette dernière catégorie soulève un point intéressant. Il serait donc possible par SPS de faire varier de manière suffisamment significative la morphologie du revêtement avec une seule préparation de surface des substrats, une seule suspension, et un même ensemble de paramètres « robot ». Seshadri *et al.* de l'équipe du CTSR (Université de Stony Brook, USA) déclare ainsi que la puissance électrique allouée à la formation de l'arc électrique et le débit massique total des gaz plasmagènes sont les deux seuls facteurs véritablement influents sur la variation morphologique des colonnes formées par SPS pour une suspension de YSZ submicronique [133]. Ils montrent aussi qu'en-dessous d'une certaine valeur de débit massique il n'y a plus assez d'énergie disponible pour former un dépôt en surface de leurs cibles, malgré l'utilisation d'une suspension à base d'éthanol (voir **Fig. 3.15**). Ces déclarations sont aussi soutenues de manière détournée par l'équipe de Tarasi *et al.* de l'Université de Concordia (Canada) [168]. Ces derniers ont noté que l'influence de la viscosité de la suspension sur la forme des colonnes obtenues est discutable et serait surtout dépendante du mode d'injection radiale de la suspension dans le plasma, ce qui va à l'encontre des résultats des travaux de l'équipe de West obtenus en injection axiale [142,164,171], comme souligné par Tarasi.

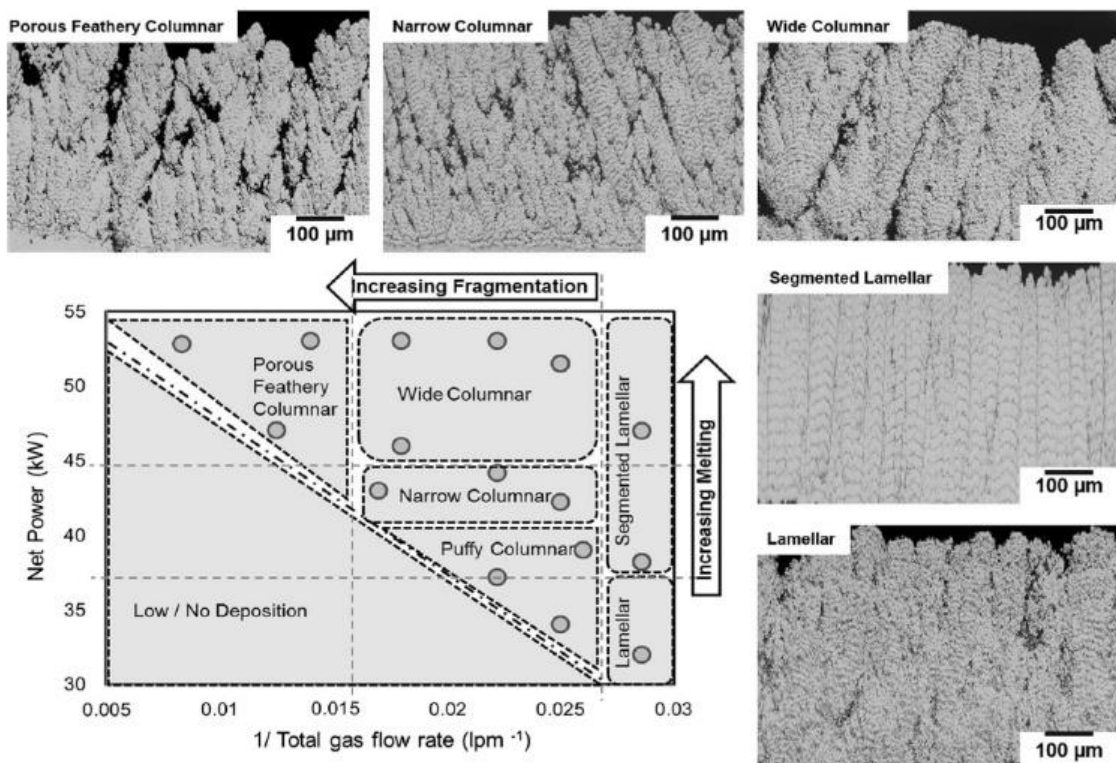


Fig. 3.15 Diagramme issu de l'étude de Seshadri *et al.* démontrant l'impact sur les colonnes obtenues du débit massique total des gaz plasmagène et de la puissance électrique nette allouée à la formation de l'arc électrique, issu de [133]

Il n'y a donc toujours pas de consensus dans la communauté scientifique de la projection thermique sur les paramètres procédés pilotant l'architecture des revêtements SPS, ce qui peut être relié au manque de connaissances de l'évolution cinématique des particules submicroniques en vol au sein du plasma et leur état à l'impact.

De fait, lors de cette thèse, une attention particulière a été portée sur l'étude de l'évolution morphologique des revêtements colonnaires de zircone yttrée en faisant varier les propriétés thermodynamiques et de transport du plasma, tout autre paramètre procédé constant, pour apporter de nouvelles clés de compréhension dans la formation de colonnes par SPS.

En particulier, l'influence de la puissance électrique et du débit massique des gaz plasmagènes a donc été étudiée, cette fois-ci de manière plus « physique » par **le calcul systématique de l'enthalpie massique moyenne et de la vitesse moyenne théorique en sortie de tuyère du jet plasma**. Ce passage par les propriétés thermophysiques du jet plasma permet de décorrélérer les facteurs liés au type de torche employé comme sa géométrie interne ou ses limitations en termes de nature, ratio et débit massique des gaz.

L'effet de la nature des gaz plasmagènes en présence sur les architectures obtenues de dépôt a aussi été pris en compte. La lumière a été portée plus particulièrement sur le rôle du dihydrogène (appelé hydrogène dans le reste du manuscrit) dans l'évolution des propriétés d'écoulement du plasma puis sur son impact sur la microstructure des dépôts SPS obtenus.

3.5.2. Effet de l'hydrogène sur les propriétés du plasma et la morphologie des revêtements

L'hydrogène est le gaz diatomique le plus utilisé dans les torches plasma. Il est introduit comme gaz secondaire (le gaz primaire étant l'argon ou le diazote) dans le mélange plasmagène pour augmenter la puissance nette de l'arc électrique et aussi fréquemment pour pouvoir augmenter la température des particules insérées dans le plasma.

En effet, plusieurs études menées en APS ont exposé l'influence de l'hydrogène sur l'augmentation de la vitesse et de la température en vol des larges particules, qui se répercute alors sur les caractéristiques des revêtements obtenus [149,172–174]. L'ajout d'hydrogène a été étudié plus particulièrement dans le contexte de l'optimisation des microstructures des revêtements APS, à travers ces mesures « en vol » utilisant la pyrométrie rapide ou la vélocimétrie par « temps de vol ». Par exemple, Bisson *et al.* ont montré que l'augmentation du débit massique en hydrogène dans la génération du plasma permettait d'accroître jusqu'à 75% les rendements de dépôt des particules sur la cible. Cet ajout rend aussi les revêtements bien plus denses [120]. La plupart des particules sont mieux fondues par l'addition d'hydrogène dans le plasma et les splats s'étalent de manière à former des couches denses avec une porosité aux alentours de 8% [174]. Le pourcentage d'hydrogène dans le mélange plasmagène est ainsi l'un des paramètres les plus importants régissant la projection plasma APS, avec le courant d'arc et le débit massique du gaz primaire.

Ses effets sur le fonctionnement même des torches standards sont aussi connus. Il cause une augmentation de la tension électrique par un facteur de deux ou trois [175] et améliore le rendement thermique de la torche de plus de 10% [120]. Le débit massique en hydrogène occasionne aussi une augmentation drastique des fluctuations de l'arc électrique dans ces torches (particulièrement pour la torche F4-MB mono-cathode). Ces fluctuations se traduisent par des valeurs de tension électrique oscillant entre 10 et 70% autour de la valeur moyenne en cours de tir [175,176]. Cela est dû au fait que l'ajout d'hydrogène dans le mélange plasmagène élargit l'épaisseur de la couche limite froide entre l'anode et la cathode. L'arc électrique a besoin de plus d'énergie pour transpercer cette couche froide. Il se contracte alors au centre de la torche et s'accroche en un point décalé vers l'aval de la tuyère, effectuant un chemin plus long dans la torche. Ceci enclenche un phénomène de « restrike » entre l'arc et l'anode. Cette élongation de l'arc se traduit électriquement par des valeurs fortement fluctuantes de la tension.

3.5.3. Intérêt de l'utilisation d'une torche cascagée pour maîtriser l'écoulement plasma et la morphologie des revêtements

Seshadri *et al.* ont montré, lors d'une étude comparative, l'intérêt d'utiliser une torche nouvelle génération dite « cascagée » [121]. Ce type de torche est constitué d'une anode scindée par des anneaux, appelés neutrodes, ne conduisant pas l'électricité. L'anode est alors dite « cascagée » et cet attribut désigne par extension ce type de torche plasma. Seshadri *et al.* ont comparé le fonctionnement d'une torche standard classique (F4-MB) avec une torche cascagée (SinplexPro, du même constructeur). Une large disparité entre ces deux torches dans le traitement thermique et cinétique des particules par APS a été notée, en faveur de la torche cascagée.

La SinplexPro produit ainsi un jet plasma nettement plus stable que la F4-MB, pour une puissance électrique identique (35kW) et un mélange plasmagène identique contenant un débit de $6\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ en hydrogène (voir **Fig. 3.16**).

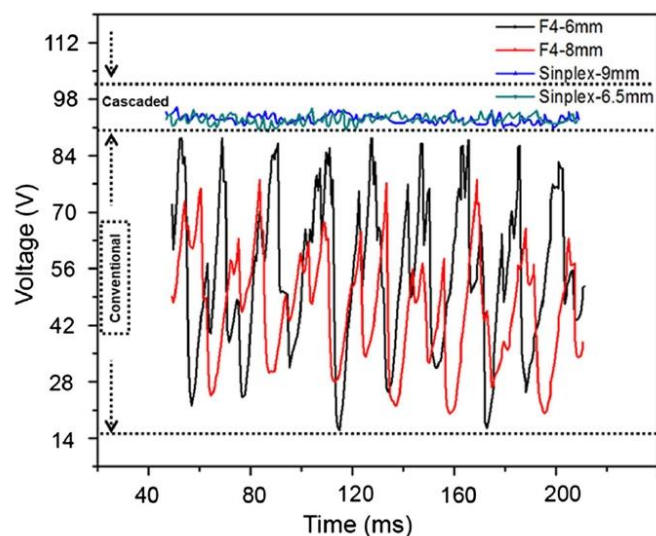


Fig. 3.16 Graphique présentant les fluctuations de la tension d'arc au cours du temps pour la torche F4 (torche standard mono-cathode) et la torche SinplexPro (torche cascagée mono-cathode), tiré de [121]

De plus, un meilleur rendement de dépôt des poudres est atteint avec la torche cascadiée du fait de la plus grande puissance électrique allouée, de même qu'une densité plus importante des revêtements. Enfin pour un même mélange plasmagène et une même puissance électrique, la conductivité thermique et le flux de chaleur du jet plasma sont accrus en utilisant la torche cascadiée.

Compte-tenu de la sensibilité des particules submicroniques aux fluctuations du jet plasma ainsi qu'à ses propriétés thermophysiques, il semble donc préférable d'employer une torche cascadiée pour projeter des suspensions et obtenir des revêtements reproductibles provenant de particules traitées thermiquement favorablement.

Ainsi, une torche cascadiée du même constructeur (TriplexPro, Oerlikon) a été utilisée lors de cette thèse. Ses spécificités seront présentées dans le chapitre 2.

4. Conclusions et positionnement de la thèse

Ce premier chapitre rend compte de l'état des acquis et connaissances ainsi que des limitations des systèmes de barrière thermique BT actuels. Il semble clair que le monde académique et industriel se tourne vers l'introduction d'une bicouche céramique plus isolante et plus résistante thermo-mécaniquement pour pallier la montée progressive des températures de fonctionnement des turboréacteurs. De même, cette bicouche céramique doit être capable de résister aux dégradations environnementales associées à cette montée en température, comme l'ingestion de particules siliceuses CMAS fondues présentes dans l'air et corrodant les barrières thermiques actuellement employées.

De plus, la projection plasma de suspensions SPS semble être un procédé de traitement de surface prometteur pour l'application de barrière thermique. Ce procédé permet une grande souplesse dans la mise en forme des revêtements céramiques et une variété de morphologie de revêtements apte à satisfaire diverses applications industrielles. Les résultats issus de la littérature montrent un pouvoir isolant fortement amélioré des revêtements colonnaires SPS par rapport aux revêtements mis en forme par d'autres procédés déjà implantés industriellement pour l'application de barrière thermique aéronautique. Néanmoins quelques verrous restent à lever pour parfaire la maîtrise du procédé vers une implantation industrialisée, comme mieux caractériser et appréhender l'historique cinématique des particules submicroniques fondues en vol dans le jet plasma jusqu'à leur impact sur la surface à recouvrir, ainsi que mieux apprécier l'étendue de l'influence des propriétés thermodynamiques et de transport de l'écoulement plasma sur le traitement thermocinétique des particules submicroniques et la croissance des dépôts SPS.

Il a donc été décidé d'investiguer, dans le cadre de ces travaux, deux aspects entrant dans l'élaboration de nouvelles barrières thermiques bicouches :

- La résistance potentiellement innovante aux CMAS de matériaux céramiques composites ainsi que leur mise en forme par SPS selon une architecture mono- ou bicouche
- La caractérisation de l'influence des écoulements plasmas et des particules submicroniques dans la formation de revêtements colonnaires par SPS

Pour ce faire, le comportement en température de matériaux composites à base de $Gd_2Zr_2O_7$ sera caractérisé sous diverses formes : mélange intime de poudres puis sous forme de revêtements SPS mono- ou bicouches. La réactivité à une poudre de CMAS sera caractérisée en présence des revêtements SPS mono- ou bicouches. En particulier, un travail de découplage des oxydes du CMAS dans la réactivité avec $Gd_2Zr_2O_7$ sera aussi entrepris dans le but de mieux appréhender l'évolution des cinétiques réactionnelles. La caractérisation de l'effet non-mouillant aux CMAS sera aussi testé pour les revêtements SPS monocouches.

La caractérisation de l'écoulement particulaire des gouttelettes submicroniques de zircone yttrée dans le jet plasma sera menée en utilisant la méthode PIV. Cet outil de diagnostic en vol sera décrit plus en détails dans le second chapitre. De même, l'influence de quelques caractéristiques physiques du plasma et de l'utilisation de l'hydrogène comme gaz secondaire plasmagène sur les morphologies colonnaires obtenues par SPS sera investiguée. Quelques revêtements sélectionnés selon leur morphologie colonnaire seront aussi soumis à des tests de fatigue cyclique à haute température et à des tests d'érosion.

La méthodologie expérimentale entreprise lors de ces travaux sera détaillée dans le second chapitre. Les moyens de caractérisations des matériaux et revêtements, la mise en forme et la préparation de surface des substrats, la préparation des suspensions, les différents bancs d'essai pour les tests environnementaux (mouillage, érosion, fatigue cyclique), l'outil de diagnostic employé ainsi que les méthodes de calculs pour appréhender les propriétés thermodynamiques et de transport du plasma et des particules seront abordés dans le chapitre suivant.

Chapitre 2

Méthodes expérimentales

Il sera établi dans ce chapitre les différents moyens entrepris pour mettre en forme les matériaux et les caractériser. Les protocoles employés pour évaluer leur réactivité avec un verre de CMAS seront définis. Le choix des substrats et leur préparation avant projection sera aussi évoqué. Les paramètres de projection plasma de suspensions, les outils de caractérisation, d'évaluation des propriétés thermodynamiques du plasma et de diagnostics du jet plasma seront également détaillés. Enfin seront décrits les divers bancs d'essais et protocoles employés pour juger de la résistance des revêtements conçus à diverses contraintes et corrosions environnementales.

1. Matériaux et suspensions

1.1. Elaboration de la suspension de zircone yttrée

Au cours de ces travaux, le système de barrière thermique bicouche YSZ – GZ+inclusions est étudié. La première couche est un revêtement SPS de zircone yttrée et se doit d'être colonnaire. En se basant notamment sur les travaux de B. Bernard [1], une poudre submicronique est nécessaire pour initier des colonnes par le procédé SPS.

Le matériau sélectionné a donc été une poudre de zircone partiellement stabilisée 8% m . $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ provenant d'Imerys Fused Minerals (Laufenburg, Allemagne). Elle a une morphologie de poudre broyée fondue et est de distribution granulométrique monomodale en volume $d_{50v}=0,7\mu\text{m}$ (**Fig. 1.1**).

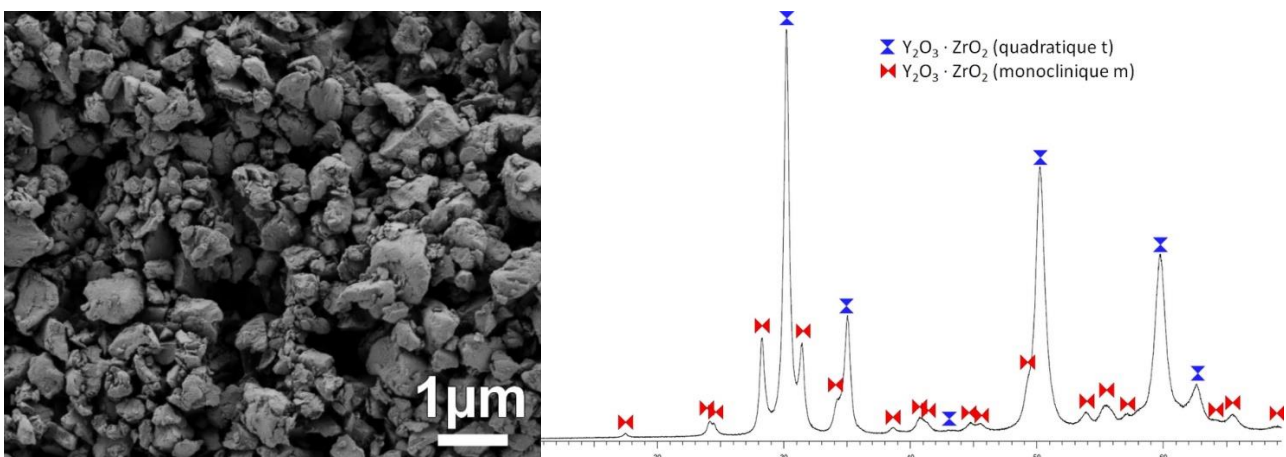


Fig. 1.1 Micrographie (électrons secondaires) de la poudre brute submicronique YSZ provenant d'Imerys Fused Minerals et diffractogramme associé

La poudre est ensuite mise en suspension dans l'éthanol pour un taux de charge de 20%*m*. Le dispersant CP213 (3DCeram, Limoges, France) est ajouté à la suspension à hauteur de 2%*m*. (par rapport à la masse de poudre) afin de stabiliser les particules de zircone yttrée. C'est un dispersant dit « stérique » à base d'esters de phosphate (50% monoester et 50% diester).

Le protocole d'élaboration est le suivant :

- Insertion du dispersant au fond d'un bécher en quantité suffisante pour atteindre 2%*m*.
- Ajout de l'éthanol dans la quantité voulue
- Agitation de l'ensemble à l'aide d'un barreau aimanté et d'un agitateur magnétique jusqu'à dissolution du dispersant dans l'éthanol
- Pesée de la quantité de YSZ voulue pour atteindre le taux de charge en suspension de 20%*m*.
- Ajout graduel de la poudre tout en maintenant l'agitation dans le récipient
- Utilisation de la sonde sonotrode avant la projection pour disperser et désagglomérer efficacement la poudre à l'aide d'un cycle de 3 secondes d'ultrasons entrecoupées de 5 secondes de repos pendant 15min.

1.2. Matériaux sélectionnés pour les revêtements composites

Concernant la couche supérieure de la barrière thermique projetée par SPS, il a donc été choisi d'étudier la faisabilité de produire des revêtements composites denses de $Gd_2Zr_2O_7 - CaF_2$ et $Gd_2Zr_2O_7 - SiC$.

Le zirconate de gadolinium $Gd_2Zr_2O_7$ (GZ) a été choisi du fait de sa très bonne résistance aux CMAS ainsi que sa faible conductivité thermique qui en fait donc le matériau phare pour de nouvelles barrières thermiques (voir chapitre 1, paragraphe **2.3**, p. 29-35, pour plus de détails). Les deux matériaux non-oxydes ont, eux, été sélectionnés sur la base de leur bonne compatibilité thermomécanique avec GZ et la zircone partiellement stabilisée à l'yttrine $Y_2O_3-ZrO_2$ à 7-8%*mol*. (cas de CaF_2) ou leur plus grande dureté (cas du $\beta-SiC$). Leur but au sein de la matrice de GZ est d'apporter un potentiel effet non-mouillant aux CMAS et donc de limiter l'infiltration de GZ et d'augmenter sa durée de vie de la barrière thermique (voir chapitre 1, paragraphe **2.4**, p. 35).

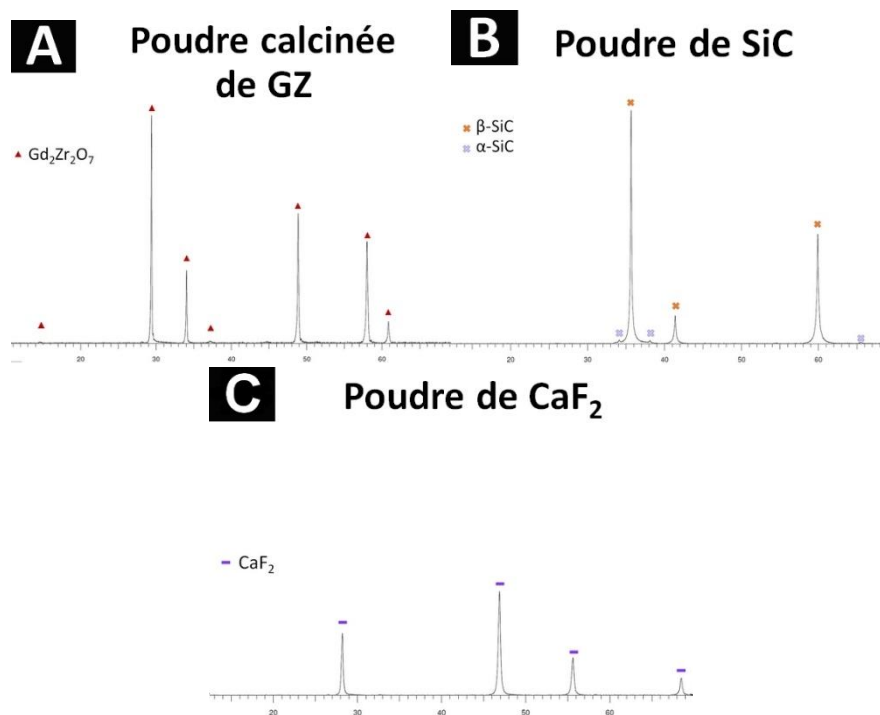
1.2.1. Caractéristiques des matières premières

Les différents matériaux entrant dans la composition des futurs revêtements composites ont été fournis commercialement sous forme de poudres (CaF_2 , SiC). La suspension de GZ a été fournie par SAFRAN. Les caractéristiques des matériaux sont relevées dans le tableau **Tab. 1.1**.

Tab. 1.1 Liste des produits chimiques employés issus du commerce, leur taux de pureté (données fournisseur) et distribution granulométrique mesurée des poudres

Nom	Type	Pureté (phase solide)	Granulométrie (d50, volume)	Fournisseur
GZ	suspension (éthanol, 25% <i>m.</i>)	99,2%	3-4 μ m	Confidentiel
CaF ₂	poudre	>95%	10-15 μ m	Sigma Aldrich
β -SiC	poudre	99,8%	1 μ m	Alfa Aesar

Dans le but d'utiliser et de caractériser la poudre de GZ issue de la suspension, une partie a été prélevée puis séchée au bain marie sous hotte aspirante dans un flacon de 50mL. Suite à l'évaporation complète du solvant, la poudre a été placée dans un creuset en platine dopé à 10% de rhodium pour subir une calcination à 1000°C pendant 1h dans un four à résistance électrique isotherme de marque Ceradel (Limoges, France) avec une rampe de montée et de descente de la température de 5°C·min⁻¹. Cette calcination a pour but d'ôter toute trace de stabilisant ou de dispersant de la suspension dont la composition n'est pas connue. L'analyse DRX de cette poudre a confirmé la seule présence de la phase cubique de GZ (**Fig. 1.2** (A)). Les diffractogrammes des poudres montrent que la pureté des matières premières est conforme avec les données fournisseurs (**Tab. 1.1**). Les micrographies des poudres du carbure de silicium SiC et du fluorure de calcium CaF₂ (**Fig. 1.3**) indiquent que les mesures granulométriques sont correctes.

**Fig. 1.2** Diffractogrammes des poudres de matériaux mis en jeu, (A) poudre de GZ issue de la suspension séchée et calcinée, (B) poudre de β -SiC et (C) poudre de CaF₂

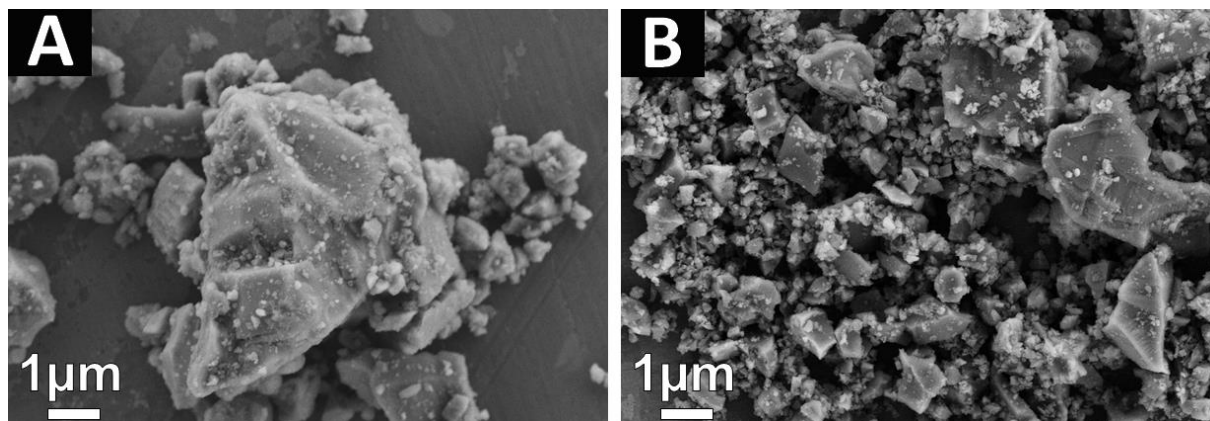


Fig. 1.3 Micrographies des poudres brutes de (A) CaF_2 , (B) $\beta\text{-SiC}$

1.2.2. Attrition de la poudre de CaF_2

Afin de pouvoir être projetée convenablement par SPS et pour éviter les disparités de traitement thermocinétique dans l'écoulement plasma, la poudre commerciale de CaF_2 a dû être broyée par attrition. Le but est d'obtenir une distribution granulométrique monomodale centrée entre 1 et $3\mu\text{m}$ en volume. Les paramètres d'attrition sont donnés dans le tableau **Tab. 1.2**.

La poudre à broyer est mise en suspension avec de l'éthanol et 1% m. de dispersant (pourcentage massique pris par rapport à la masse de poudre) dans un bol de broyage en téflon (**Fig. 1.4**). Le choix du dispersant est expliqué dans le paragraphe **1.3** (p. 67-68). Des microbilles en zircone (diamètre de 0,9-1,2mm) sont ensuite ajoutées. Les microbilles sont entraînées par la rotation de la palme du broyeur attriteur (type PE075, NETZSCH, Selb, Allemagne) ce qui occasionne le broyage fin de la poudre.

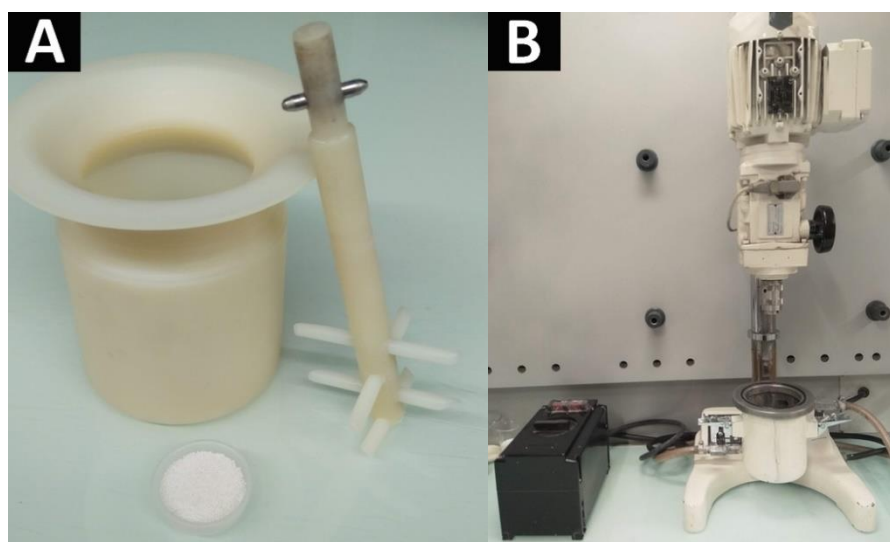


Fig. 1.4 Photographies (A) du bol d'attrition, de la palme et des billes utilisées, (B) du broyeur attriteur

Tab. 1.2 Paramètres du broyage par attrition de la poudre de CaF_2 et granulométrie obtenue

Nom	Dispersant employé	Vitesse de la palme ($\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$)	$\frac{\text{masse}_{\text{billes}}}{\text{masse}_{\text{poudre}}}$	Granulométrie obtenue (d_{50} , volume)
CaF_2	DISPERBYK-118 (BYK)	1200	3	1-2,3 μm

Après l'attrition, la poudre est calcinée dans le four Ceradel afin d'ôter le dispersant utilisé lors du broyage qui est adsorbé à la surface des particules. Le cycle du traitement thermique est le suivant : rampe de montée en température de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, palier de 4h à 600°C , et refroidissement en suivant l'inertie du four.

1.3. Elaboration des suspensions pour les revêtements composites

Il a fallu, préalablement à la projection plasma, élaborer les suspensions dans l'éthanol. Ces suspensions se doivent d'être stables, au moins pour la durée nécessaire à la projection. De fait, des agents chimiques dispersifs, identifiés en amont par des tests de sédimentation, ont pu être ajoutés à la composition des suspensions « laboratoire ». Le dispersant DISPERBYK-118 (BYK-Chemie, Wesel, Allemagne) a été sélectionné grâce à ces tests pour suspendre le fluorure de calcium dans l'éthanol. Il s'agit d'un dispersant polaire (acétate de 2-méthoxy-1-méthyléthyle). La poudre de SiC utilisée est, quant à elle, stable dans l'éthanol pur. Le mélange de ces poudres et de ce dispersant avec la suspension de GZ n'a pas occasionné de sédimentation dans la durée des essais de projection.

Le but de ces travaux est d'obtenir et d'étudier la réactivité de revêtements composites comportant une majorité de zirconate de gadolinium. Les suspensions ont donc été élaborées de telle manière que les ratios de poudres GZ/céramique non-oxyde (en pourcentage massique) soient les suivants :

- 100/0
- 95/5
- 85/15
- 50/50

La composition des suspensions est décrite dans le tableau **Tab. 1.3** ci-après.

Tab. 1.3 Composition des suspensions composites

Matériaux	Solvant	Taux de charge en poudre (%m.)	Dispersant	Taux de charge en dispersant (%m./m _{poudre})
GZ	Ethanol	Diluée à 20	-	-
GZ – CaF ₂	Ethanol	20	DISPERBYK-118	2
GZ – SiC	Ethanol	20	-	-

Deux modes opératoires ont été utilisés pour fabriquer les suspensions, selon la matière première céramique :

- Prélèvement de la quantité adéquate de suspension de GZ chargée à 25%_m., correspondant à la masse de GZ voulue pour la suspension composite
- Dilution de la suspension prélevée en ajoutant la quantité nécessaire en éthanol pour atteindre un taux de charge en GZ de 20%_m., sous agitation constante grâce à un barreau aimanté et un agitateur magnétique
- Cas de la suspension composite GZ – SiC :

- Pesée de la poudre de SiC nécessaire
- Deuxième dilution de la suspension de GZ pour atteindre le taux de charge visé en GZ + SiC à 20%_{m.}, toujours en maintenant une agitation constante dans le bécher
- Ajout graduel dans la suspension de la poudre de SiC en maintenant l'agitation
- Cas de la suspension composite GZ – CaF₂ :
 - Pesée de la quantité de poudre de CaF₂ nécessaire
 - Insertion du dispersant au fond d'un bécher en quantité suffisante pour atteindre 2%_{m.} (par rapport à la masse de poudre prévue)
 - Ajout de l'éthanol pour avoir un taux de charge de 20%_{m.} en CaF₂
 - Agitation de l'ensemble à l'aide d'un barreau aimanté et d'un agitateur magnétique jusqu'à dissolution du dispersant dans l'éthanol
 - Ajout graduel de la poudre de CaF₂ tout en maintenant l'agitation dans le récipient
 - Deuxième dilution à l'éthanol pour atteindre un taux de charge de 20%_{m.} pour le mélange GZ + CaF₂
 - Ajout de la suspension de GZ diluée précédemment dans le bécher sous agitation
- Utilisation d'une sonde sonotrode 15 à 20min avant le tir SPS pour désagglomérer et disperser efficacement les poudres en suspension à l'aide d'un cycle de 15min d'ultrasons consistant en 3 secondes d'ultrasons puis 5 secondes de pause

2. Description du banc de projection plasma de suspensions

2.1. Torche utilisée et son dispositif de contrôle

Au cours de cette thèse, la torche plasma commerciale TriplexPro-210 a été utilisée (Oerlikon, Pfäffikon, Suisse). La spécificité de cette torche réside dans la présence de trois cathodes type tige et d'une anode séparée des cathodes par des anneaux isolants appelés neutrodes (voir **Fig. 2.1**). Il s'agit d'une torche cascadée, comme décrite dans le chapitre 1. L'ajout de plusieurs cathodes dans la torche permet de produire trois arcs électriques au lieu d'un seul tout en divisant par trois le courant électrique d'entrée nécessaire. L'ajout d'anneaux isolants entre les deux types d'électrode a pour effet d'allonger les arcs électriques et à les stabiliser dans une région plus localisée de l'anode comparativement aux arcs se formant dans les torches classiques. Cette stabilisation réduit les fluctuations des tensions d'arc et donc les fluctuations de l'écoulement du plasma en sortie de la tuyère [121,177]. Le jet plasma produit par la Triplex a pour autre caractéristique d'être formé de trois lobes séparés d'environ 120° tournoyant autour d'un axe central [178,179]. L'ensemble de ces caractéristiques font que cette torche plasma produit un jet plasma de plus grande puissance (~50kW) et d'une plus grande stabilité que les torches classiques (~40kW) [127].

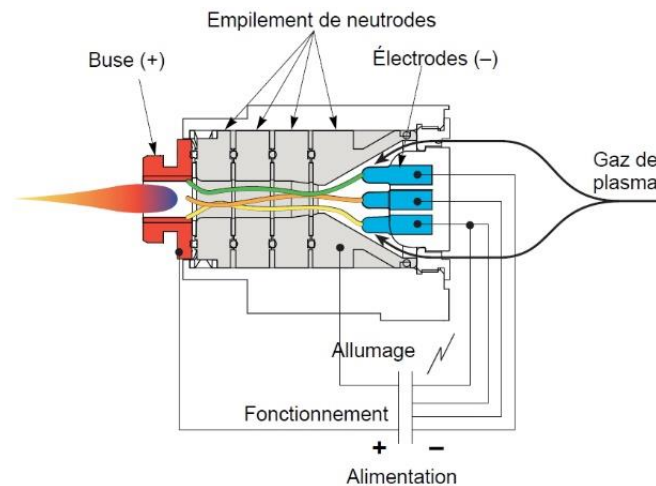


Fig. 2.1 Schéma de principe du fonctionnement de la TriplexPro-210, issu du manuel utilisateur de la TriplexPro

La torche est pilotée à distance par un contrôleur appelé « Multicoat ». Il permet au travers d'un logiciel constructeur de vérifier les paramètres de projection tels que les valeurs électriques, le débit massique des gaz plasmagènes, le débit d'air du refroidissement, ... en temps réel. La cabine de projection est à l'ambiante. La torche fait face à une aspiration contrôlée par le Multicoat. Celle-ci extrait les gaz plasmagènes et les poussières de particules occasionnées lors de la projection. La torche ne peut être démarrée sans l'enclenchement de cette aspiration.

2.2. Dispositif d'injection des suspensions

Le dispositif d'injection a été développé au laboratoire IRCER (**Fig. 2.2**). Il comprend deux cuves en acier inoxydable pressurisées à l'aide d'air comprimé ou de diazote en bouteille. L'une des cuves contient de l'éthanol, l'autre cuve est réservée pour la suspension. Cette dernière est équipée d'un agitateur magnétique afin de pouvoir disperser constamment la suspension en cours de tir. Ces 2 cuves sont indépendantes mais leurs sorties de ligne se rejoignent avant l'injecteur. La ligne d'éthanol sert à la purge de l'injecteur. Ces lignes sont actionnées individuellement à l'aide d'une électrovanne placée sur chaque ligne avant la jonction. Entre les électrovannes et l'injecteur est placé un filtre en céramique de diamètre 25mm et composé de pores de 2mm. Ce filtre prévient le bouchage de l'injecteur pour d'éventuels agglomérats qui pourraient encore être présents dans les suspensions. En bout de ce filtre est vissé l'injecteur, de diamètre 200 μ m, dans un porte-injecteur prévu à cet effet par le constructeur de la torche. La sortie de l'injecteur se situe à 90° par rapport à l'écoulement plasma, à environ 12mm, radialement, du centre de la tuyère et à 3,5mm en aval de la sortie de la tuyère.

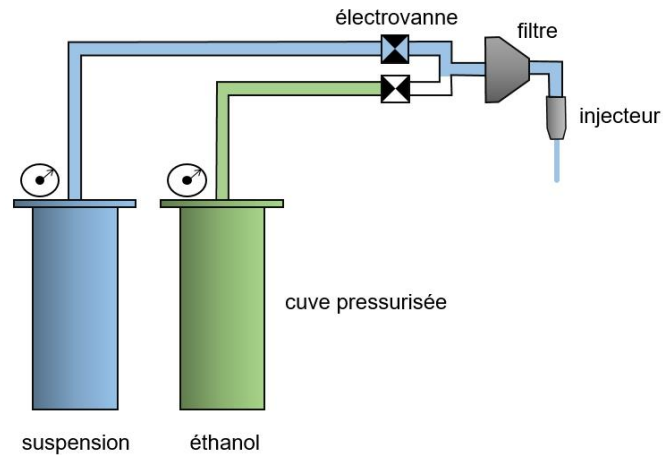


Fig. 2.2 Schéma du dispositif d'injection et du contrôle des lignes pressurisées

2.3. Cinématiques des cibles et de la torche

La torche est montée sur un bras robotique industriel de marque KUKA (KUKA AG, Ausburg, Allemagne) comprenant 6 axes de rotation ce qui donne une grande liberté de mouvement pour la projection. Ce bras robotique permet notamment de régler la distance de tir. Il est livré avec un pad comprenant une interface utilisateur permettant de programmer et d'automatiser les mouvements du robot au cours de la projection. Les substrats sont maintenus sur un mandrin motorisé en acier inoxydable et de diamètre 120mm. La vitesse du moteur ainsi que son enclenchement sont programmés à l'avance puis pilotés automatiquement au travers du programme de cinématique du bras robotique KUKA.

Lors de l'élaboration de revêtements, un mouvement de translation de haut en bas des cibles est appliqué en boucle au robot pendant que le mandrin est mis en rotation.

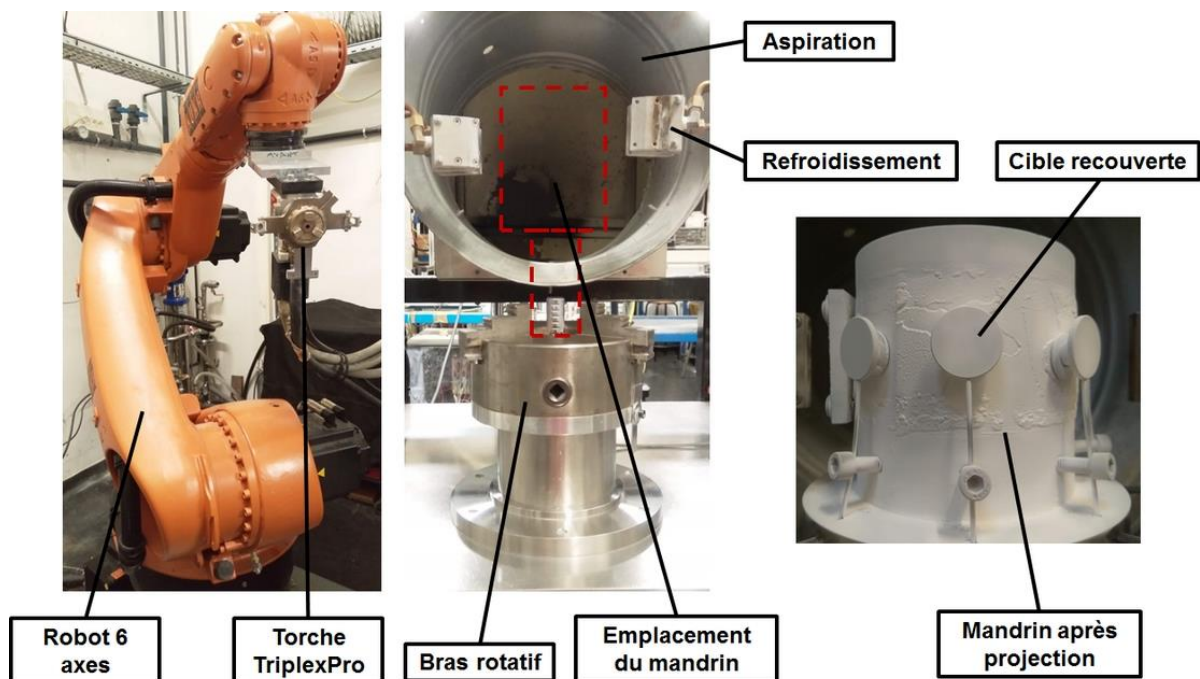


Fig. 2.3 Montage cinématique de la projection

2.4. Contrôle de la température des cibles et refroidissements

Afin de mesurer la température en surface des cibles en temps réel, un pyromètre comprenant un mode mono et bichromatique a été employé (modèle IGAR 6 Advanced, Lumasense, Francfort, Allemagne). Au cours de la thèse, seul le mode monochromatique a été utilisé. Pour ce mode, le pyromètre détecte un faisceau infrarouge de longueurs d'ondes comprises entre 1,5 et 1,6 μm provenant du rayonnement des cibles. Cela permet ainsi de travailler dans une gamme de températures allant de 100°C à 2000°C. L'émissivité des matériaux doit être modulée au sein du logiciel constructeur « InfraWin » fourni avec le pyromètre. Dans le cas de la projection des revêtements, tous à base de zircone, l'émissivité a été réglée sur 0,32 pour la gamme de températures visées. Le pyromètre dispose aussi d'un pointeur laser intégré ce qui permet de le placer de manière précise pour viser les cibles. L'évolution de la température de surface des cibles est retranscrite sur un moniteur par l'intermédiaire du logiciel constructeur InfraWin.

Dans le but de maintenir les cibles à une température de surface constante au préchauffage puis durant la projection plasma, un système de refroidissement automatique a été mis en place durant la thèse (**Fig. 2.4**). Pour ce faire, le signal pyrométrique est relié à un capteur qui relève, pour une cible précise, la température mesurée par le pyromètre. La température relevée correspond alors à celle des cibles et non à la température moyenne d'une bande sur le mandrin. Ce capteur est lui-même connecté à un boîtier de régulation de pression d'air comprimé. Une température consigne de refroidissement est indiquée à ce boîtier avant la projection. L'air comprimé est dirigé sur les cibles via des tubes placés autour du mandrin et orthogonalement à l'axe de la torche. De plus, deux air-jets peuvent être embarqués sur la torche Triplex de part et d'autre de la tuyère parallèlement à l'axe de l'écoulement plasma. Le débit d'air est alors contrôlé par le Multicoat de la Triplex.

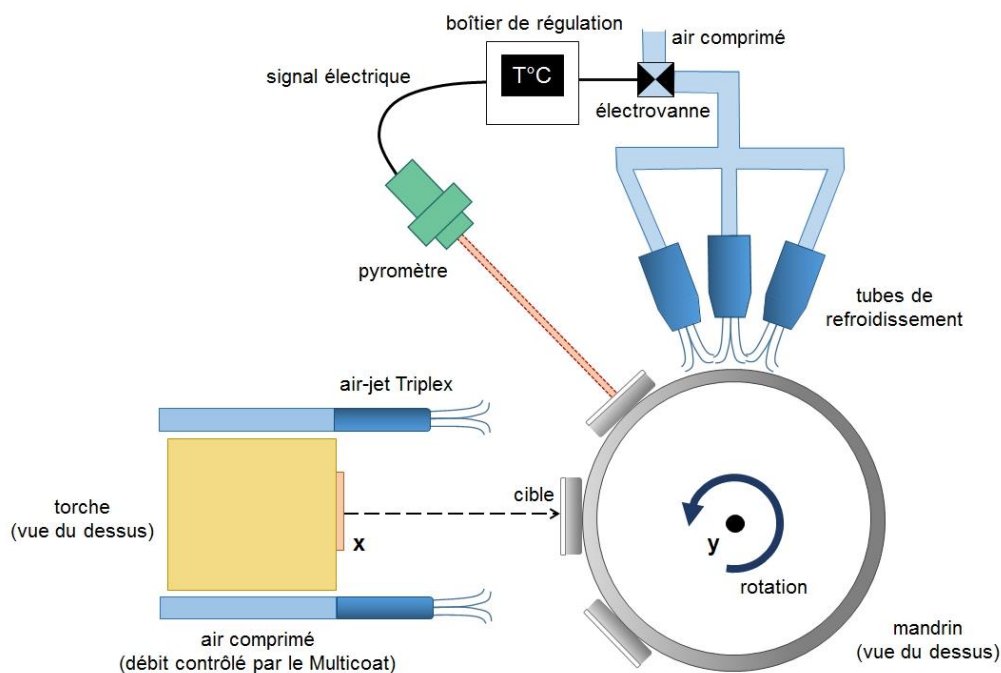


Fig. 2.4 Schéma du montage pour le contrôle automatique de la température en surface des cibles

3. Revêtements composites denses soumis aux CMAS

3.1. Choix et élaboration des substrats plasma-formés

Le but de ces études est de caractériser la réactivité des revêtements denses composites avec un CMAS dans la gamme de températures des moteurs aéronautiques (1100°C à 1300°C). Pour cela, les revêtements doivent être projetés sur des substrats capables de subir des températures élevées aux cours de divers tests environnementaux. L'alumine a donc été choisie comme matériau substrat pour plusieurs raisons :

- Possibilité de préchauffer le substrat avant la projection de la suspension à 500°C pour assurer une bonne adhésion des premiers splats à ce dernier
- Limiter les contraintes thermiques résiduelles dues aux différences de dilatation thermique entre substrat et dépôt SPS après tir
- Permettre de caractériser l'efficacité du revêtement seul face à l'infiltration des CMAS et à la mouillabilité des CMAS en s'affranchissant de l'apparition de fissures parasites dues à des différences de CTE en température avec des substrats métalliques types superalliage [180]

La fabrication des substrats en alumine a été développée et optimisée au laboratoire IRCER en amont de la thèse. Elle consiste à utiliser la technologie APS pour former des pions en alumine dits « plasma-formés » (PF) d'épaisseur, de diamètre et de rugosité contrôlés. Le montage est illustré **Fig. 3.1**.

Les plasma-formés sont réalisés en utilisant la torche standard F4-MB (Oerlikon, Pfäffikon, Suisse) et un distributeur de poudre commercial à lit fluidisé (9MPE-CL, Oerlikon). La torche est montée sur un support motorisé afin de régler sa hauteur et sa distance par rapport aux substrats (montage différent de la Triplex). Les paramètres de projection sont reportés dans le tableau **Tab. 3.1** ci-dessous. La poudre d'alumine commerciale choisie (5-25µm, MEDICOAT, Etupes, France) est projetée sur des pions en aluminium préalablement sablés (corindon, taille standardisée F80, 150-212µm) en translation et rotation sur un mandrin en acier inoxydable. Les pions ne sont pas préchauffés afin de limiter l'adhésion des premières couches de lamelles APS en alumine. Pendant la projection la surface des pions est maintenue aux alentours de 300-350°C. Le tir plasma est interrompu lorsque l'épaisseur de dépôt est d'environ 1mm, ce qui correspond à 150 passes dans la configuration du montage.

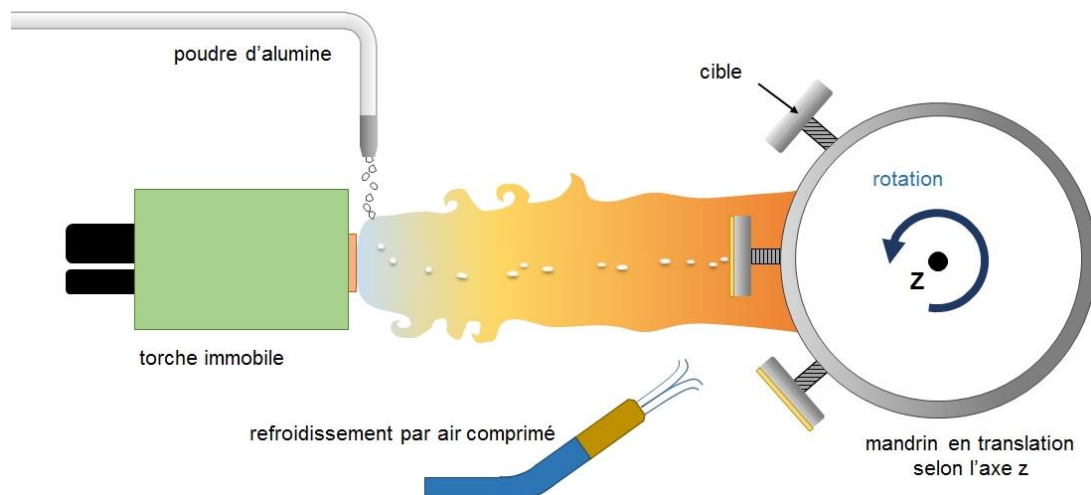


Fig. 3.1 Schéma du montage APS pour l'élaboration des plasma-formés en alumine

Les contraintes thermiques engendrées au cours de la projection et du refroidissement mènent au décollement franc du dépôt d'alumine au pion métallique et cela en à peine quelques minutes. Des pastilles d'alumine « plasma-formées » de diamètre 25mm et d'épaisseur 1mm sont obtenues. La rugosité moyenne R_a de ces pastilles est de l'ordre de 3-4 μm , le profil maximal R_z vaut 22 μm et la largeur moyenne entre deux pics élevées R_{Sm} est égale à 190 μm .

Tab. 3.1 Paramètres de projection utilisés dans l'élaboration des plasma-formés en alumine

	Débit Ar - H ₂ (SLPM)	33 - 10
Paramètres de la torche et du robot	Intensité (A)	600
	Puissance électrique totale (kW)	39
	Diamètre tuyère (mm)	6
	Distance de projection (mm)	75
Paramètres du distributeur de poudre	Débit Ar porteur (SLPM)	4,5
	Vibration	2000
	Débit poudre (g·min ⁻¹)	20
Paramètres cinématiques du porte-substrat	Vitesse de translation (mm·s ⁻¹)	40
	Vitesse de rotation (tr·min ⁻¹)	180
	Vitesse d'éclairement (m·s ⁻¹)	1,9
Paramètres du refroidissement	Température préchauffage des substrat (°C)	Aucun préchauffage
	Température des revêtements pendant le tir (°C)	350

3.2. Paramètres de projection des revêtements composites

L'ensemble des revêtements de GZ, GZ – SiC et GZ – CaF₂ a été projeté à l'aide du banc de projection plasma de suspensions décrit dans la partie 2 (p. 68-72) de ce chapitre.

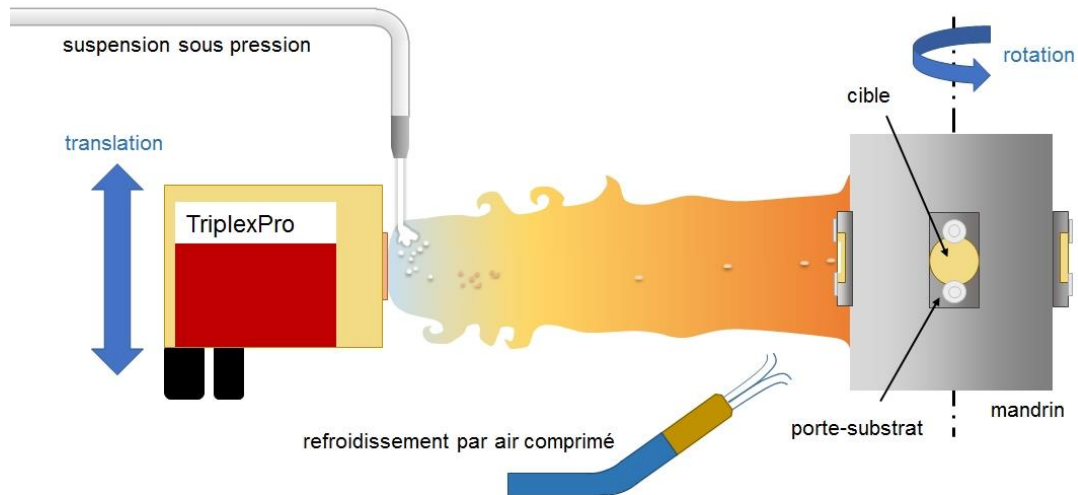


Fig. 3.2 Schéma du montage SPS pour la projection des revêtements composites sur plasma-formés en alumine

Les substrats plasma-formés sont insérés dans des portes-substrats en acier inoxydable et maintenus à l'aide de vis et de rondelles en acier inoxydable (**Fig. 3.2**). Les portes-substrats sont ensuite fixés sur le mandrin. Les conditions de tir sont précisées **Tab. 3.2** ci-après.

Tab. 3.2 Paramètres SPS utilisés pour l'élaboration des revêtements composites

Paramètres de la torche	Débit Ar - He (SLPM)	40 - 10
	Intensité (A)	480
	Puissance électrique totale (kW)	45-46
	Diamètre tuyère (mm)	6,5
Paramètres du robot et du mandrin	Distance de tir (mm)	60
	Vitesse de translation ($\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$)	40
	Vitesse de rotation ($\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$)	100
	Vitesse d'éclairement ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)	0,63
Paramètres d'injection	Pression (bar)	7,5
	Diamètre injecteur (μm)	200
Paramètres du refroidissement	Température de préchauffage des substrat ($^{\circ}\text{C}$)	500
	Température des revêtements pendant le tir ($^{\circ}\text{C}$)	550
	Pression des air-jets Triplex (bar)	1 à 2
	Emissivité pyromètre	0,32
Propriétés thermophysiques de l'écoulement plasma	Enthalpie massique ($\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$)	21,2
	Vitesse moyenne en sortie de tuyère ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)	1400
	Température au cœur du jet en sortie de tuyère (K)	13400
	Viscosité en sortie de tuyère ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)	$2,3\cdot 10^{-4}$

3.3. Choix du CMAS et synthèse

Concernant le choix du CMAS, il a été décidé de travailler avec la variété utilisée par l'IJL-ONERA [27,80,181]. Ce choix permet de pouvoir comparer, dans le même domaine de verre CMAS, les résultats obtenus en réactivité des systèmes matériaux élaborés lors de ces travaux, avec les matériaux ayant été étudiés antérieurement, comme ceux exposés par F. Perrudin [80,181], B. Bernard [1] ou par les équipes IRCER précédentes (S. Quignon et A. Dard).

Il s'agit d'une forme d'aluminosilicate amorphe simplifiée car ne comportant pas d'oxyde de magnésium.

Cette variété est communément appelée « CAS ». Le mélange chaux-alumine-silice en pourcentage massique (%m.) nécessaire à la synthèse du verre est le suivant :

$$61,5\%m. \text{SiO}_2 - 23,5\%m. \text{CaO} - 15\%m. \text{Al}_2\text{O}_3$$

Les poudres précurseurs utilisées dans la synthèse du CAS sont exposées dans le tableau **Tab. 3.3** ci-après.

Tab. 3.3 Liste des poudres entrant dans la synthèse du CAS

Poudre	Pureté	Fournisseur
α -Al ₂ O ₃	99,99%	Sumitomo Chemical
SiO ₂	>99%	Prolabo/VWR Chemicals
CaCO ₃	>99,9%	Prolabo/VWR Chemicals

Le protocole de synthèse est le suivant :

- Broyage et mélange homogène de l'ensemble des poudres au mortier/pilon dans un mortier agate
- Transfert du mélange homogène dans un creuset platine dopé à 10% de rhodium
- Creuset placé dans une brique réfractaire modelée à cet effet
- Utilisation du traitement thermique suivant : rampe de montée en température de 5°C·min⁻¹ puis palier de 2h à 1500°C, dans un four isotherme de type SuperKanthal fabriqué au laboratoire
- Ouverture du four à chaud et trempe immédiate de l'ensemble brique + creuset dans un sceau d'eau à température ambiante.
- Verre extrait du creuset par cisaille mécanique puis broyé finement au mortier/pilon dans un mortier en agate

La poudre blanche obtenue est passée au diffractomètre à rayons X afin de s'assurer de son état vitrifié (voir **Fig. 3.3**).

Son point de fusion est alors situé vers 1170°C d'après l'IJL et l'ONERA [27]. Des mesures ATD/ATG ont montré que le point de fusion du verre synthétisé à l'IRCER selon ce protocole se situait aux alentours de 1185°C ce qui est proche de la valeur annoncée.

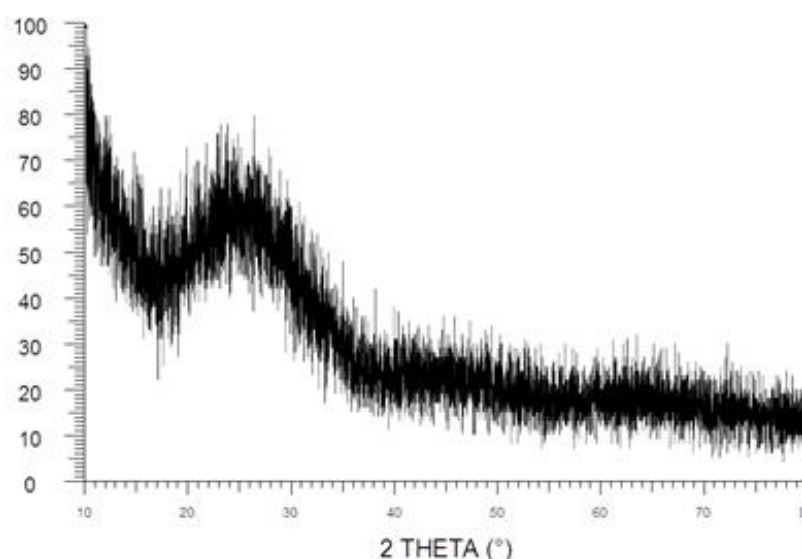


Fig. 3.3 Exemple de diffractogramme obtenu avec la poudre de CAS synthétisée. Ce spectre est caractéristique d'un matériau amorphe, un verre aluminosilicaté a donc bien été produit par la trempe

3.4. Etude de la réactivité sous forme de poudres des phases mises en jeu dans les revêtements avec ou sans CAS

L'utilisation de poudres pour étudier la réactivité des matériaux a été privilégiée pour deux raisons : la facilité de manipulation et la réactivité exacerbée due aux surfaces spécifiques élevées des matériaux sous forme de poudre par rapport à leur version sous forme de massif dense.

3.4.1. Traitements thermiques des poudres entrant dans la composition des revêtements composites SPS

Dans un premier temps, les poudres rentrant dans l'une ou l'autre des compositions de revêtements choisies ont été mélangées ensemble puis portées en température afin de caractériser la stabilité des phases mises en jeu.

Les mélanges choisis (en pourcentage massique) pour cette évaluation préliminaire ont été les suivants :

- 50%*m.* Gd₂Zr₂O₇ (calcinée) – 50%*m.* SiC
- 50%*m.* Gd₂Zr₂O₇ (calcinée) – 50%*m.* CaF₂ (poudre attritée)

Plusieurs cycles thermiques ont été entrepris pour ces mélanges :

- 1100°C – 4h, montée et descente en température dans le four de 5°C·min⁻¹
- 1250°C – 4h, montée et descente en température dans le four de 5°C·min⁻¹
- 1300°C – 4h, montée et descente en température dans le four de 10°C·min⁻¹

La fourchette choisie de températures comprises entre 1100°C et 1300°C est la fourchette de températures de fonctionnement des turboréacteurs. De plus, cette fourchette de températures est aussi employée dans la littérature pour caractériser le niveau d'infiltration de CMAS dans les revêtements [1,27,67,74].

Pour chacun de ces cycles thermiques, 0,5g de chaque poudre de matériau a été prélevée et insérée dans un flacon de 5mL. Ces poudres ont ensuite été mélangées manuellement en agitant le flacon fermé. Puis le mélange a été versé dans un creuset platine dopé avec 10% de rhodium pour les mélanges GZ – SiC ou dans un creuset en alumine pour les mélanges GZ – CaF₂. Ces creusets ont ensuite été coiffés d'une plaque céramique en zircon pour éviter les pollutions pouvant venir des parois du four ou des résistances.

Concernant les traitements thermiques de 1100°C à 1250°C, ils ont été effectués dans le four isotherme électrique et ventilé de marque Ceradel. Le traitement thermique porté à 1300°C a quant à lui été réalisé dans le four de type SuperKanthal fabriqué au laboratoire pour le seul mélange GZ – SiC.

3.4.2. Traitements thermiques de la poudre de GZ avec les oxydes du CAS

Dans un second temps, une étude de la réactivité du zirconate de gadolinium avec un mélange progressif en oxydes du CAS a été entreprise afin de déterminer les phases stables en présence pour une température donnée et pour un mélange d'oxydes précis. La poudre de GZ a donc

été exposée d'abord à la silice seule SiO_2 puis progressivement à un ensemble d'oxydes allant jusqu'à la composition du CAS.

Les poudres d'oxydes utilisées pour l'étude ont été les suivantes :

- Poudre de SiO_2 amorphe (Cerac Inc./ABSCO Materials) de diamètre médian en volume $d_{50} \sim 1 \mu\text{m}$. Cette poudre tend à s'hydrater à l'air, elle a donc été calcinée à 1000°C pendant 1h (rampe de montée en température et de descente de $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) dans un creuset en alumine puis pesée à chaud pour effectuer les mélanges
- Poudre de CaO cristallisée, obtenue suite à la calcination à 1000°C et pendant 1h de la poudre Prolabo de CaCO_3 dans un creuset alumine, tout en suivant la même rampe de montée et de descente que pour la poudre de silice amorphe. La poudre obtenue avait un diamètre médian en volume aux alentours du micron. Sa pureté a été vérifiée à l'aide d'une analyse DRX.
- Poudre de CAS
- Poudre de GZ calcinée

Le détail des mélanges étudiés (en pourcentage massique) est donné ci-après :

- 50%*m.* $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ – 50%*m.* SiO_2
- 85%*m.* $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ – 15%*m.* SiO_2
- 50%*m.* $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ – 50%*m.* [60%*m.* SiO_2 – 40%*m.* CaO]
- 50%*m.* $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ – 50%*m.* CAS (= 61,5%*m.* SiO_2 – 23,5%*m.* CaO – 15%*m.* Al_2O_3)

Ces mélanges ont subi les mêmes cycles thermiques que les mélanges de poudre 50%*m.* GZ – 50%*m.* SiC ou CaF_2 . De la même façon, le mélange de ces poudres et l'insertion dans le four ont été faits selon le même protocole que précédemment décrit. Concernant les deux mélanges GZ- SiO_2 , un cycle thermique en plus à 1400°C pendant 4h a été entrepris dans le four SuperKanthal, avec les mêmes rampes de montée et de descente en température que le cycle thermique à 1300°C .

3.5. Traitement thermique des revêtements composites

Chaque revêtement réalisé, composite ou non, a subi après projection un traitement thermique de 1h à 1250°C dans le but d'évaluer la stabilité des phases en présence dans le revêtement.

Pour cela, un four isotherme ascenseur de marque Ceradel (Limoges, France) a été employé pour enfourner à chaud les échantillons. Le cycle thermique du four décrit une rampe de chauffe de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ jusque 1250°C puis un palier en température de plusieurs heures. Le refroidissement du four se fait ensuite à l'aide de l'inertie du four. Les revêtements sont entreposés dans un creuset en zircone puis enfournés lorsque la température du four se situe à 1250°C . Ils sont sortis du four toujours à chaud au bout d'une heure d'exposition puis refroidissent par trempe à l'air.

3.6. Essais d'infiltration des revêtements par le CAS

Les essais d'infiltration par le CAS consistent à évaluer après un traitement thermique l'épaisseur de revêtement ayant réagi avec le verre ainsi qu'à connaître la composition de l'interface avec le CAS.

La poudre de CAS (voir paragraphe 3.3 p. 75-77 pour sa composition) est étalée en surface des revêtements sur une zone de 1cm² ou 0,5cm², selon la taille de l'échantillon disponible, dans une concentration de 30mg·cm⁻². Ce protocole est le même que celui entrepris par B. Bernard [1], ce qui permet une comparaison. Les échantillons à infiltrer subissent ensuite un traitement thermique similaire à celui décrit dans le paragraphe 3.5 précédent. Ils sont donc enfournés à chaud à 1250°C pendant une heure dans le four ascenseur puis sortis à chaud où ils subissent une trempe à l'air.



Fig. 3.4 Exemple visuel de morceaux de revêtements vus du dessus après infiltration à 1250°C – 1h

3.7. Banc de mouillabilité au CAS

Il existe au sein du laboratoire IRCER un montage permettant de visualiser et de mesurer en temps réel l'évolution de l'angle de contact entre un matériau en fusion et un substrat en fonction de la température et sous air.

Ce montage (**Fig. 3.5**) se compose d'une chambre à hublots chauffée à l'aide de quatre résistances en graphite et comportant un système de refroidissement à l'eau. Au centre de la chambre se trouve un thermocouple présenté à la verticale et sur lequel repose un pion en alumine. La chambre est montée sur 3 pieds coulissants. Ces pieds permettent avant chaque essai de vérifier la planéité du pion en réglant leurs hauteurs respectives. Sur ce pion est apposé le système à étudier. Une caméra comportant un filtre masquant le rayonnement est vise ce pion à travers l'un des hublots. La visualisation en temps réel de la sortie caméra se fait au travers d'un logiciel conçu à IRCER. Ce logiciel permet aussi d'effectuer des analyses d'images et de calculer à l'aide d'un algorithme l'angle de mouillage entre la goutte et le substrat étudié.

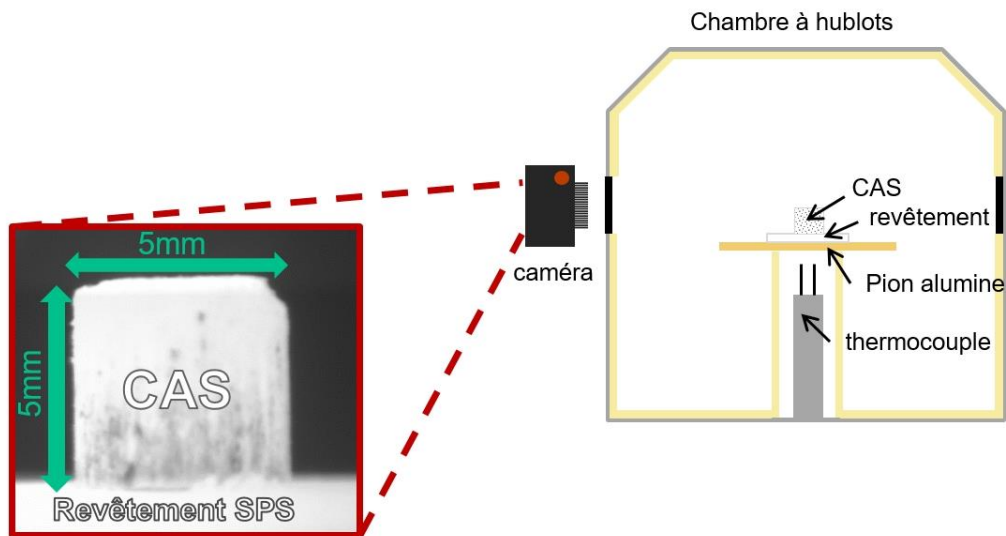


Fig. 3.5 Schéma de principe du banc de mouillabilité ainsi qu'un exemple de photo prise en début de test

Pour juger du caractère anti-mouillant des revêtements composites (voir chapitre 1, paragraphe 2.4, p. 35, concernant la caractérisation de la mouillabilité d'un matériau), la poudre de CAS est d'abord compactée sous forme de cylindre de dimension $h = 5\text{mm}$ et $\varnothing 5\text{mm}$ à une pression de 51MPa pendant 30 secondes à l'aide d'une presse hydraulique verticale manuelle. Ensuite le cylindre de CAS est déposé manuellement au centre du revêtement. L'ensemble est déplacé à l'aide d'une pince au centre de la chambre sur le pion alumine au-dessus du thermocouple. Le traitement thermique appliqué dans la chambre est une rampe continue de chauffe d'abord de $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ jusque 1050°C , soit quelques dizaines de degrés avant le point de fusion du CAS, puis de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ jusque 1300°C . Des photos du plot sont prises tous les 30 à 50°C jusqu'à 1100°C puis tous les 10°C jusqu'au point de fusion théorique du CAS. Ensuite les photos sont prises toutes les 5°C jusqu'à 1300°C . Une fois la température de 1300°C atteinte, la chambre est refroidie par inertie. Au cours du refroidissement, des photos de contrôle sont prises de nouveau jusqu'à 1000°C .

4. Effet des propriétés thermodynamiques de l'écoulement plasma sur les morphologies colonnaires obtenues

4.1. Matrice des essais et nomenclature

L'objectif de cette étude est de déterminer en détail l'impact de certains paramètres de la torche plasma sur les propriétés de l'arc électrique et du jet plasma puis sur la morphologie des revêtements de zircone ytriée obtenus. Des combinaisons de paramètres liés à la torche et aux gaz plasmagènes ont donc été analysées au cours de ces travaux.

Les essais consistent à faire varier un seul paramètre à la fois pour relever le bilan thermique et électrique donné en temps réel par le Multicoat (ordinateur de la TriplexPro contrôlant les paramètres de projection). Les paramètres suivants ont été variés :

- L'intensité électrique parcourant la torche entre les valeurs limites acceptables issues des données du constructeur, à savoir entre 200 et 500A, avec un pas de 50A
- Le diamètre de la tuyère de la torche, soit de 6,5mm ou de 9mm de diamètre
- Le débit massique en gaz primaire, à savoir l'argon, entre $40\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ et $120\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ avec un pas de $10\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$
- Le débit massique de l'hélium entre 0 et $20\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ avec un pas de $5\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$
- Le débit massique d'hydrogène (acceptable pour la torche seulement lorsque la tuyère de 9mm est installée), variant de 0 à $10\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ avec un pas de $2\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$

Une nomenclature a été mise en place afin de désigner individuellement ces combinaisons. Chaque paramètre est ainsi juxtaposé dans cet ordre précis :

débit d'argon – débit d'hélium – débit d'hydrogène – intensité électrique (– diamètre de la tuyère)

Le fonctionnement de la torche est toujours référencé par au moins 4 nombres, comme dans l'exemple suivant :

40-0-6-350(-9)

Pour l'ensemble des essais, l'enthalpie massique expérimentale et la vitesse moyenne du jet plasma ont pu être calculées, notamment grâce à des abaques établis au laboratoire. De l'exploitation de ces abaques découlent de même la température théorique du jet au centre de la tuyère à partir de l'enthalpie massique considérée, ainsi que les valeurs de densité, conductivité thermique, viscosité et de capacité thermique massique (chaleur spécifique) du mélange de gaz plasmagènes à cette température. Le protocole des calculs d'enthalpie - vitesse est décrit par la suite.

Des mesures de fluctuations en tension de l'arc électrique de la torche ont été exploitées pour un sous-ensemble de combinaisons comprenant ou ne comprenant pas un débit en hydrogène. Des relevés de la longueur de la zone chaude de l'écoulement plasma ont été réalisés pour le même sous-ensemble ainsi que pour des essais faits avec la tuyère de 6,5mm de diamètre qui ne permet pas d'accueillir un débit d'hydrogène. L'ensemble de ces mesures est explicité par la suite.

Enfin, des revêtements ont été projetés pour certaines de ces combinaisons de paramètres. La distance de tir est de 60mm pour l'ensemble de ces projections. La vitesse de rotation du mandrin ainsi que la vitesse de translation de la torche sont identiques à celles utilisées pour projeter les revêtements composites denses, respectivement $100\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$ et $40\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$. Les pressions d'injection de la suspension ont été adaptées selon le débit total des gaz ou la valeur du courant électrique grâce à des mesures PIV réalisées en sortie d'injection. Elles varient entre 5 et 10bars pour un diamètre d'injection de $200\mu\text{m}$. Les substrats choisis sont les plasma-formés en alumine décrits dans le paragraphe **3.1** (p. 72-74) de ce chapitre. La morphologie

des revêtements a ensuite été observée en section au MEB. La distance entre chaque fissuration (si présente), la largeur des colonnes ainsi que la porosité des revêtements ont été évaluées grâce à un logiciel d'analyse d'images. Le protocole est décrit dans les paragraphes suivants.

4.2. Relevés de la longueur de la zone chaude de l'écoulement plasma

Le jet plasma est habituellement démarqué de l'état d'écoulement de gaz chaud par les isothermes 7000 à 8000K. Ces isothermes sont très difficiles à détecter autrement que par spectroscopie d'émission atomique. Toutefois, le volume utile de la source de chaleur, définie comme étant la zone où les particules solides peuvent être chauffées, est plus large thermiquement et peut s'étendre jusqu'à l'isotherme 3500K. Cette valeur d'isotherme correspond grossièrement à la température du jet plasma en contact avec une surface en alumine à sa température de fusion T_f (2326K), pour un coefficient de transfert thermique h de $2000\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ et une densité de flux thermique Φ égale à $2\text{MW}\cdot\text{m}^{-2}$ d'après les travaux de S. Bansard [182]. L'extension de la zone chaude d'un jet plasma peut ainsi être estimée en localisant le long de l'axe central du jet la position à partir de laquelle le sommet d'une baguette en alumine se met à fondre.

Pour un nombre de combinaisons particulier, la longueur de la zone chaude de l'écoulement plasma a été évaluée. Pour ce faire, une baguette de 3mm de diamètre en alumine a été placée face à la torche plasma de façon à ce que le sommet de la baguette soit dans l'axe central de la tuyère. La torche est allumée 20cm en amont de la baguette. Les coordonnées spatiales de cette position amont données par le bras robotique servent alors de point de référence. La torche est ensuite approchée de la baguette. Lorsque le sommet de la baguette commence à fondre la position de la torche est relevée, comme illustré **Fig. 4.1**. Le calcul de la différence avec la position de référence permet de connaître l'extension de la zone chaude de l'écoulement plasma depuis la tuyère. La précision sur cette mesure est estimée à $\pm 1\text{mm}$.



Fig. 4.1 Photographie de l'extrémité d'une baguette d'alumine en fusion à l'approche du jet plasma

4.3. Mesures des fluctuations d'arc de la TriplexPro-210

Les fluctuations de l'écoulement plasma sont dépendantes des fluctuations de la tension électrique de l'arc dans la torche. Comme décrit dans le chapitre 1 (paragraphe 3.5.2, p. 58-59), ces fluctuations de l'écoulement plasma sont particulièrement sujettes au débit massique d'hydrogène intégré au mélange plasmagène. De fait, des mesures de fluctuations ont été

effectuées pour des combinaisons de paramètres de torche prenant en compte l'absence ou la présence de ce débit.

La procédure pour mesurer l'ampleur de ces fluctuations est de connecter les électrodes de la torche à une centrale d'acquisition permettant de digitaliser à 1,7MHz le signal électrique puis de le traiter sous Labview. Ce programme permet d'estimer la tension moyenne \bar{U} (V) en sortie des électrodes et son écart-type σ_u puis de calculer le pourcentage de fluctuations de l'arc par l'expression $2\sigma_u/\bar{U}$. Il permet aussi de connaître les harmoniques principales du signal en effectuant une transformée de Fourier.

4.4. Calculs de l'enthalpie massique moyenne et de la vitesse moyenne de l'écoulement plasma en sortie de tuyère

Pour l'ensemble des combinaisons considérées, les bilans électriques et thermiques de la torche ont été relevés, en notant pour chaque combinaison la puissance électrique et la puissance calorifique perdue par dissipation thermique. Cela permet de connaître le rendement thermique η de la Triplex pour chaque essai. Grâce à cette valeur de rendement expérimental il est possible de connaître l'enthalpie massique expérimentale moyenne H_g ($\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$) fournie par l'écoulement plasma pour chacune des combinaisons [183]. La relation mathématique est la suivante :

$$H_g = \frac{U \cdot I \cdot \eta}{\dot{m}} \quad [\text{Eq. 4.1}]$$

U (V), I (A) et \dot{m} ($\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$) désignent respectivement la tension et l'intensité du courant électrique ainsi que le débit massique total des gaz.

La vitesse moyenne de l'écoulement plasma en sortie de tuyère peut être, elle, estimée selon une hypothèse forte postulée par J. Fazilleau [183]. Il décrit en effet que l'écoulement plasma en sortie de tuyère est identique à celui évoluant dans l'anode de manière compressible et adiabatique. De fait, il est possible de calculer la vitesse moyenne de l'écoulement, en sortie de tuyère, à partir de la puissance électrique nette P_{nette} (W) ($= U \cdot I \cdot \eta$), du coefficient isentropique γ ($= C_p/C_v$), de la section S (m^2) de la tuyère et de la pression à laquelle est entreprise la projection, soit dans ce cas à la pression atmosphérique p_{atm} (Pa), comme suit :

$$v_g = P_{\text{nette}} \cdot \frac{(\gamma - 1)}{\gamma \cdot S \cdot p_{\text{atm}}} \quad [\text{Eq. 4.2}]$$

De même, γ évolue avec la température du plasma. Il décroît d'une valeur de 1,6 pour de l'argon à l'ambiante vers une valeur de 1,15 pour un plasma d'argon à 13000K d'après les abaques disponibles dans le logiciel T&TWinner développé à IRCER [184]. La valeur de ce coefficient évolue peu dans la gamme de températures des plasmas chauds pour des mélanges argon-hélium, argon-hydrogène, ou argon-hélium-hydrogène. Lors de ces travaux, la valeur de γ a été fixée à la valeur moyenne de 1,25, au regard de résultats de travaux antérieurs menés sur une torche F4-MB à IRCER.

Avec ces valeurs calculées expérimentalement, il est possible de tracer graphiquement l'évolution vitesse-enthalpie. A cette évolution ont été accolées les morphologies colonnaires obtenues au sein des revêtements de zircone yttrée afin d'identifier une possible corrélation.

4.5. Analyse de la morphologie et de la porosité des revêtements de zircone yttrée

Des observations MEB ont été entreprises dans la section des revêtements projetés selon certaines combinaisons de paramètres électriques et de mélanges de gaz plasmagènes. Afin d'évaluer l'impact de ces paramètres sur la morphologie obtenue, les images MEB ont été post-traitées à l'aide du logiciel open source ImageJ (distribution Fiji [185]).

4.5.1. Mesure de la porosité

Des images au grossissement x1000 ou x2500 ont été prises en mode électrons rétrodiffusés pour obtenir un contraste suffisant en niveau de gris et pour pouvoir détecter des pores micrométriques. Ces pores ont ensuite été post-traités par un protocole analogue à celui proposé dans la thèse de B. Bernard [1]. Un seuillage numérique automatique des images est fait par ImageJ. Il permet de connaître le pourcentage de zones sombres sur la zone analysée, correspondant au pourcentage total de la porosité micrométrique. Une moyenne de la porosité du revêtement est effectuée sur 6 à 9 images. L'erreur sur cette porosité micrométrique est estimée de l'ordre de $\pm 2\%$ par rapport à la valeur moyenne.

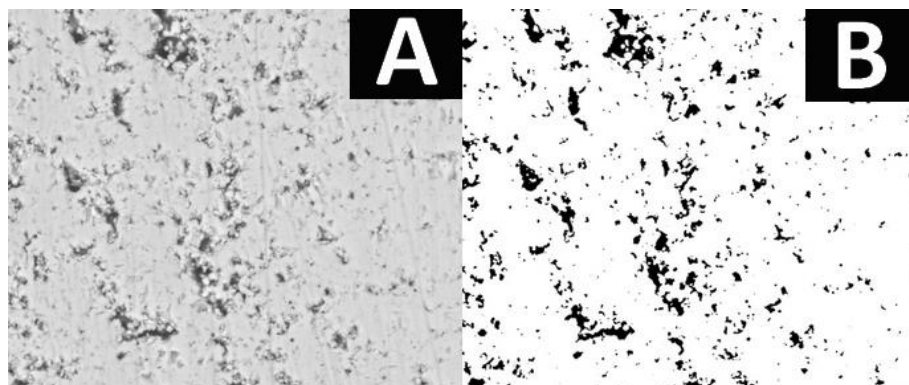


Fig. 4.2 Exemple d'une image MEB (électrons rétrodiffusés) avant (A) et après (B) seuillage par ImageJ pour relever la taille des pores

4.5.2. Mesure de la largeur des colonnes ou de la largeur de revêtement entre deux fissurations

Cette fois-ci les images MEB en mode électrons rétrodiffusés et de grossissement allant de x200 à x500 selon le revêtement sont analysées sur ImageJ. La largeur des colonnes est mesurée à mi-hauteur du revêtement à l'aide de l'outil ligne du logiciel. Entre 10 à 15 mesures sont effectuées par image et une moyenne de largeur est donnée pour 3 à 6 images selon les échantillons. L'erreur sur la moyenne des largeurs de colonne est estimée à $\pm 5\mu\text{m}$.

5. Écoulement particulaire en vol des gouttelettes de zircone yttrée, du jet plasma jusqu'à l'impact

5.1. Montage PIV (Particle Image Velocimetry)

La PIV (pour « Particle Image Velocimetry ») est un outil de diagnostic servant à observer en temps réel un écoulement particulaire au sein d'un fluide en mouvement. Ces observations sont faites grâce à un système optique avancé combiné à une technique de corrélation d'images numériques.

Le montage (**Fig. 5.1**) développé au laboratoire consiste à placer deux caméras CCD à exposition rapide (100ns – 1000ms) de manière perpendiculaire. Les rayons lumineux sont collectés par un objectif macro (focale $f=200\text{mm}$) puis envoyés aux deux caméras par l'intermédiaire d'une lame semi-réfléchissante. L'objectif est surmonté d'un filtre interférométrique qui permet de supprimer le rayonnement du plasma. L'objectif définit de même la taille du champ observé dans le jet, c'est-à-dire la résolution spatiale des images ensuite obtenues. Trois tailles de champ ont été employées au cours des essais :

- Une taille dite « grand champ », de dimensions $40 \times 30 \text{mm}^2$
- Un champ « moyen », de dimensions $12 \times 8 \text{mm}^2$
- Un « petit champ », de dimensions $1,5 \times 1 \text{mm}^2$. Une lentille de focale $f=50\text{mm}$ a dû être ajoutée en sortie de l'objectif pour obtenir ces dimensions du volume de mesure

Afin de visualiser les particules fondues submicroniques évoluant dans le plasma, une nappe laser à double impulsion de type Nd :YAG a été utilisée. La longueur d'onde de ce laser est de 532nm. Un miroir et une lentille (de focale $f=100\text{mm}$) sont placés en sortie du laser afin de former une nappe laser de largeur modulable, selon le champ étudié, et d'épaisseur 2mm. Les deux pulses de la nappe laser irradient les particules de zircone yttrée qui diffusent alors des rayons ensuite collectés par les caméras. Selon les scénarios de projection étudiés, divers types de substrats ont été placés face à l'écoulement particulaire observé sur le montage PIV. Ces substrats seront décrits dans les paragraphes **5.3** et **5.4** (p. 88-94).

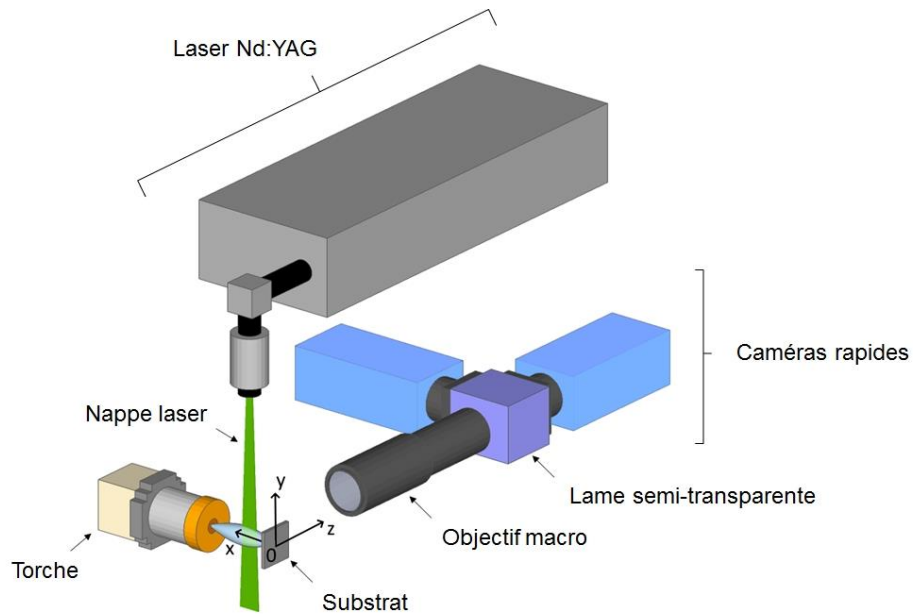


Fig. 5.1 Schéma de principe du montage PIV utilisé

Enfin, pour pouvoir capturer le mouvement des particules puis calculer leur vitesse par corrélation d'images, un pulse du laser doit être synchronisé sur le temps d'exposition d'une seule caméra à la fois (voir **Fig. 5.2**). Un décalage entre les temps d'exposition de chacune des caméras avec l'un des pulses est modulé pour assurer cette synchronisation. De plus, cette durée de décalage est dépendante de la taille du champ observé. Ainsi, un décalage de $1\mu\text{s}$ entre les deux temps d'exposition des caméras a été instauré pour les images obtenues par grand et moyen champs, tandis que ce décalage temporel est de $0,12\mu\text{s}$ pour les images prises en petit champ. Le temps d'exposition des caméras a été fixé à $1\mu\text{s}$ pour tous les essais. Ceci génère des couples d'images permettant d'observer un mouvement de particules pour chaque couple.

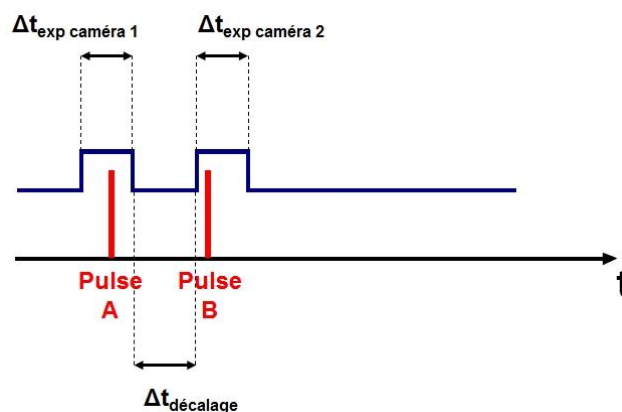


Fig. 5.2 Principe de la synchronisation du signal laser (pulse A et B) avec les temps d'exposition des caméras

Entre 50 et 100 couples d'images ont été prises selon la taille du champ et pour chaque essai. Chaque image a une taille, en pixels, de 1376×1040 , quelles que soient les dimensions du champ d'observation initial. Ensuite, ces images ont été post-traitées à l'aide du logiciel de

corrélation d'images numériques DaVis 8 (LaVision, Göttingen, Allemagne). L'autocorrélation spatiale en 2D a été utilisée pour calculer le déplacement moyen de chaque pixel des nuages de gouttelettes de zircone yttrée dans le jet plasma. Des fenêtres d'interrogation de 128x128pp, de 96x96pp ou de 48x48pp ont été employées pour chaque calcul, selon les zones particulières des images analysées, selon la concentration en nuages ou en particules individuelles (cas du petit champ) visibles à l'écran. Un surchappement de 25% à 50% entre chaque fenêtre a été accepté afin de réduire l'erreur de calcul de la corrélation. Une illustration des étapes de calcul est donnée dans la figure **Fig. 5.3** ci-dessous.

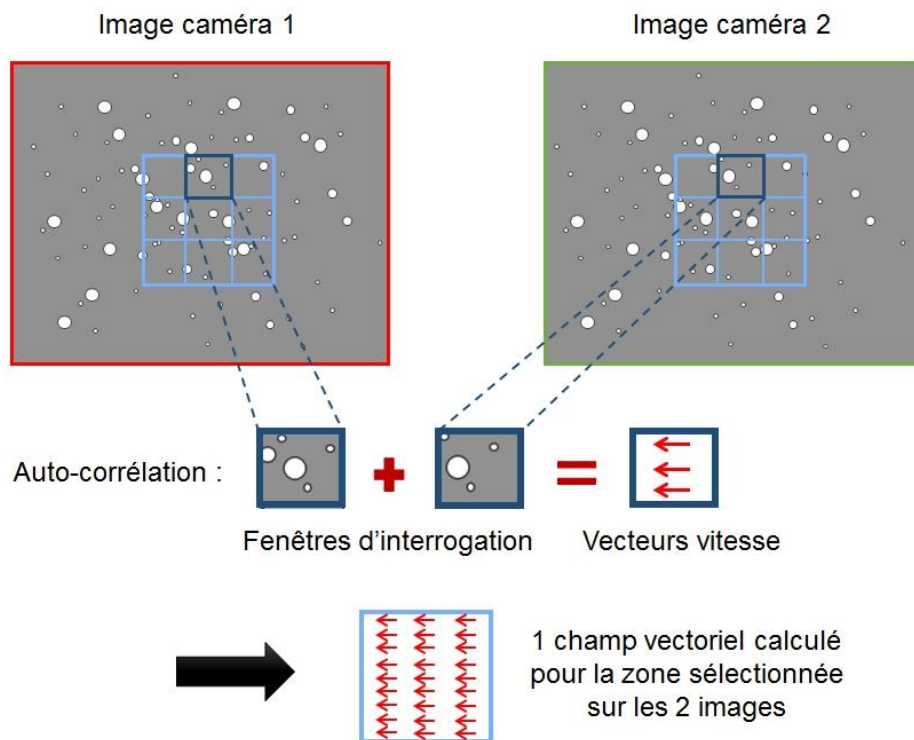


Fig. 5.3 Principe de l'autocorrélation spatiale 2D

Enfin, selon la taille du champ observé, l'erreur de mesure sur les vitesses moyennes des nuages ou particules a été estimée à $50\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ en grand champ, $30\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ en moyen champ et à $20\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ en petit champ.

5.2. Collecte des particules en vol

Le but de la collecte est de déterminer plus précisément la taille des particules fondues impactant la surface des cibles. Pour y parvenir, un collecteur de particules très fines a été conçu au laboratoire (**Fig. 5.4**).

Il est constitué d'un tube en acier inoxydable, refroidi à l'eau, plongé dans une cuve en acier inoxydable remplie d'eau. L'eau permet de piéger les particules. De plus, la pression au sein de la cuve est abaissée pour forcer l'aspiration des particules, arrivant de l'entrée du tube, vers l'eau de la cuve. Un système « anti-éclaboussure » a aussi été mis en place pour éviter que l'eau ne rebondisse sur les parois de la cuve et ainsi limiter les pertes de fines particules. Enfin,

un conduit d'échappement au-dessus du niveau d'eau permet d'extraire les gaz plasmagènes arrivant depuis le tube à l'aide d'une pompe.

Les particules submicroniques de zircone yttrée issue de la suspension (voir paragraphe 1.1 p. 63-64 pour sa composition) sont collectées en sortie de la plume de l'écoulement plasma, après avoir été traitées thermiquement par ce dernier.

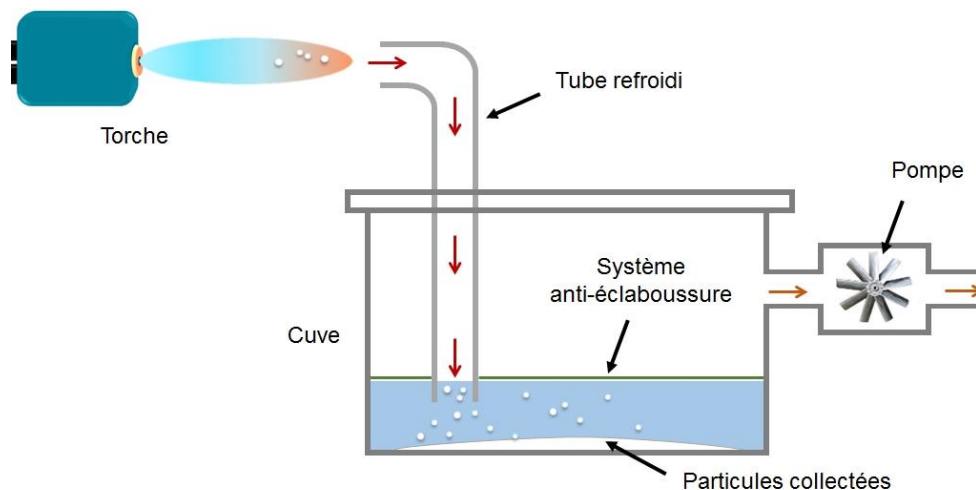


Fig. 5.4 Schéma du collecteur à particules en vol

Une fois la collecte finie, le liquide est récupéré pour être sédimenté puis séché afin de récupérer les particules fondues. Elles sont ensuite dispersées à nouveau dans une suspension à l'éthanol et désagglomérées à l'aide de la sonde sonotrode. Enfin cette suspension de particules fondues est analysée au granulomètre laser afin de connaître la distribution granulométrique et la taille médiane des particules collectées.

5.3. Etude de l'effet de la forme des cibles sur l'écoulement particulaire

5.3.1. Champ PIV utilisé

Dans le cadre de cette étude, l'écoulement particulaire a été observé à l'aide du montage PIV sur les 12 derniers millimètres avant l'impact en surface de cibles. La hauteur des images prises par l'objectif macro était, elle, de 8mm. Ces images sont centrées par rapport à l'axe central de la tuyère de la torche (exemple **Fig. 5.5**).

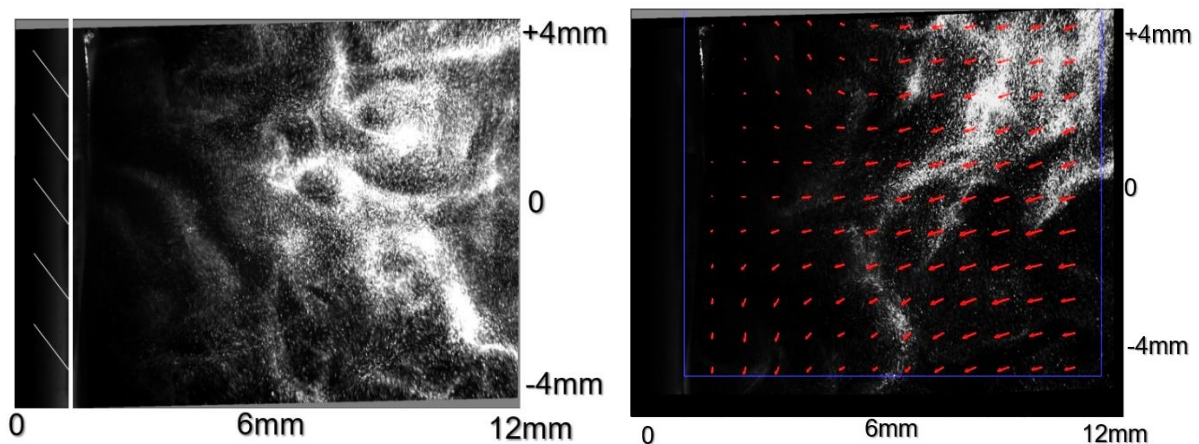


Fig. 5.5 Exemples d'une image obtenue avec le montage PIV et d'un champ de vitesse (droite) après corrélation pour un de champ $12 \times 8 \text{mm}^2$

5.3.2. Cibles et paramètres de projection employés pour les mesures PIV

Deux types de cibles aux courbures différentes ont été confrontées au jet plasma en les plaçant à 60mm de la sortie de la tuyère (voir **Fig. 5.6**). Ces cibles ont des maîtres-couples proches (surfaces exposées au jet) dans le but de comprendre l'influence seule de la courbure des cibles sur l'écoulement particulaire. Les cibles et leur positionnement ont été les suivants :

- Un cylindre plein en cuivre (diamètre 50mm et épaisseur 28mm), refroidi grâce à un circuit d'eau interne, dont l'axe de révolution a été placé dans l'axe de l'écoulement du plasma. Cette cible est donc vue comme une surface plane pour l'écoulement plasma. La surface exposée au jet est de 1964mm^2 .
- Des anneaux en acier inoxydable (diamètre externe 50mm, hauteur 32mm et épaisseur 2mm) dont l'axe de révolution a été placé orthogonalement à l'écoulement. Le rayon de courbure de la cible exposée au jet est de 25mm et la surface totale exposée de 1600mm^2 .

De plus, l'effet de l'inclinaison de la torche par rapport à la surface plane sur l'écoulement particulaire a été étudié (**Fig. 5.6**). Pour cela, deux configurations ont été utilisées : un angle d'incidence de l'écoulement plasma sur la surface de la cible de 0° (la surface de la cible est alors orthogonale au jet) ou un angle d'incidence de 40° du jet plasma par rapport à la surface de la cible.

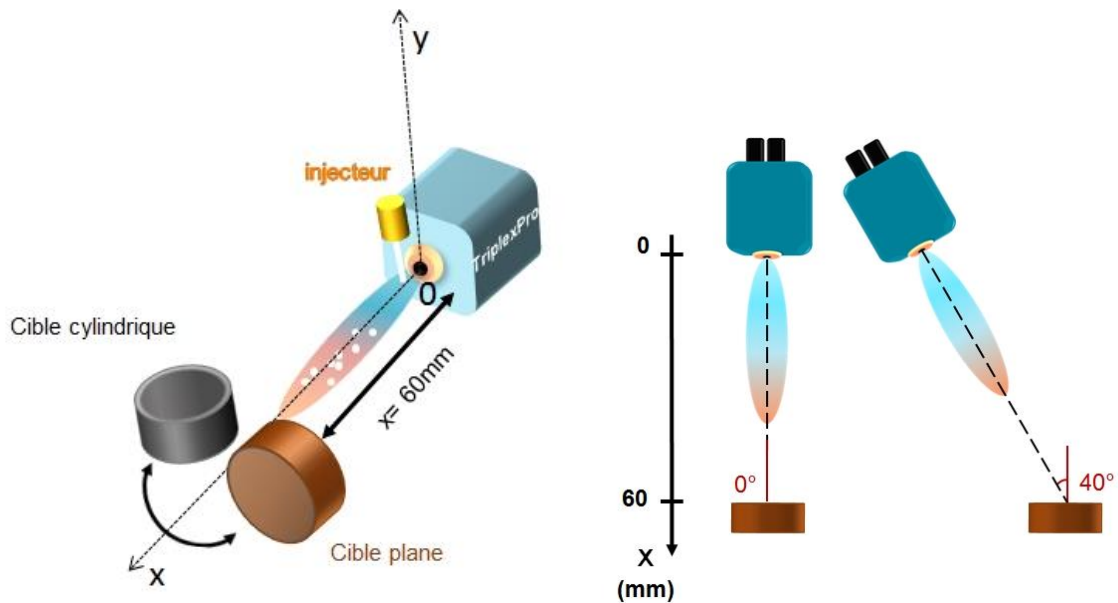


Fig. 5.6 Schémas du positionnement et du type de cible face au jet plasma

Le cylindre en cuivre a ensuite été maintenu fixe face à la torche tandis que les anneaux ont été mis en rotation à une vitesse de $100\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$. Afin de refroidir efficacement les cibles la pression des air-jets de la Triplex a été fixée à 3 bars, ce qui correspond à un débit d'air de $15\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$. Les paramètres de la projection de la suspension de zircone yttrée sur les cibles sont exposés dans le tableau **Tab. 5.1** ainsi que les caractéristiques thermodynamiques de l'écoulement plasma calculées à partir des données expérimentales de projection (voir la partie **4**, p. 80-84, de ce chapitre pour plus de détails).

Tab. 5.1 Paramètres SPS fixés pour les mesures PIV

Paramètres de la torche	Débit Ar - He (SLPM)	40 - 10
	Intensité (A)	480
	Puissance électrique totale (kW)	45-46
	Diamètre tuyère (mm)	6,5
Paramètres du robot et du mandrin	Distance de tir (mm)	60
	Vitesse de rotation ($\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$)	100
Paramètres d'injection	Pression (bar)	7,5
	Diamètre injecteur (μm)	200
Paramètres du refroidissement	Température des revêtements pendant le tir ($^{\circ}\text{C}$)	150
	Pression des air-jets Triplex (bar)	3
	Emissivité pyromètre	0,32
Propriétés thermophysiques de l'écoulement plasma	Enthalpie massique ($\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$)	21,2
	Vitesse moyenne en sortie de tuyère ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)	1400
	Température au cœur du jet en sortie de tuyère (K)	13400
	Viscosité en sortie de tuyère ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)	$2,3\cdot 10^{-4}$
	Densité en sortie de tuyère ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	$2,3\cdot 10^{-2}$

5.3.3. Elaboration et analyse de cordons

Des cordons ont aussi été réalisés sur des cylindres en acier inoxydables sablés préalablement ($R_a = 3,4\mu\text{m}$). Pour cela la torche est maintenue immobile à 60mm devant la cible en rotation. Les cordons permettent d'évaluer l'évolution morphologique du dépôt SPS du centre du jet plasma vers la périphérie. Ces cordons ont été accomplis selon les deux angles d'incidence précédemment décrits afin d'évaluer leur impact sur la morphologie du dépôt. Les observations des cordons ont ensuite été effectuées par MEB en mode électrons rétrodiffusés. L'analyse de la porosité des cordons a été faite de manière analogue au protocole décrit dans le paragraphe 4.5.1 de ce chapitre, p. 84.

5.4. Etude de l'écoulement particulaire dans la région de stagnation du jet

Le but de cette étude est de caractériser, de manière précise, le gradient de vitesses des particules de zircone yttrée submicroniques dans la région de stagnation du jet jusqu'à leur impact au point d'arrêt du plasma à la surface d'une cible plane (cf. chapitre 1 paragraphe

3.4.1, p. 52-53). L'angle décrit par les particules par rapport à l'axe central de la tuyère dans la région de stagnation est aussi caractérisé à l'aide de la PIV.

5.4.1. Volume de mesures des champs PIV

Pour cette étude, le grand et le petit champ ont été mis en œuvre sur le montage PIV (voir Fig. 5.7).

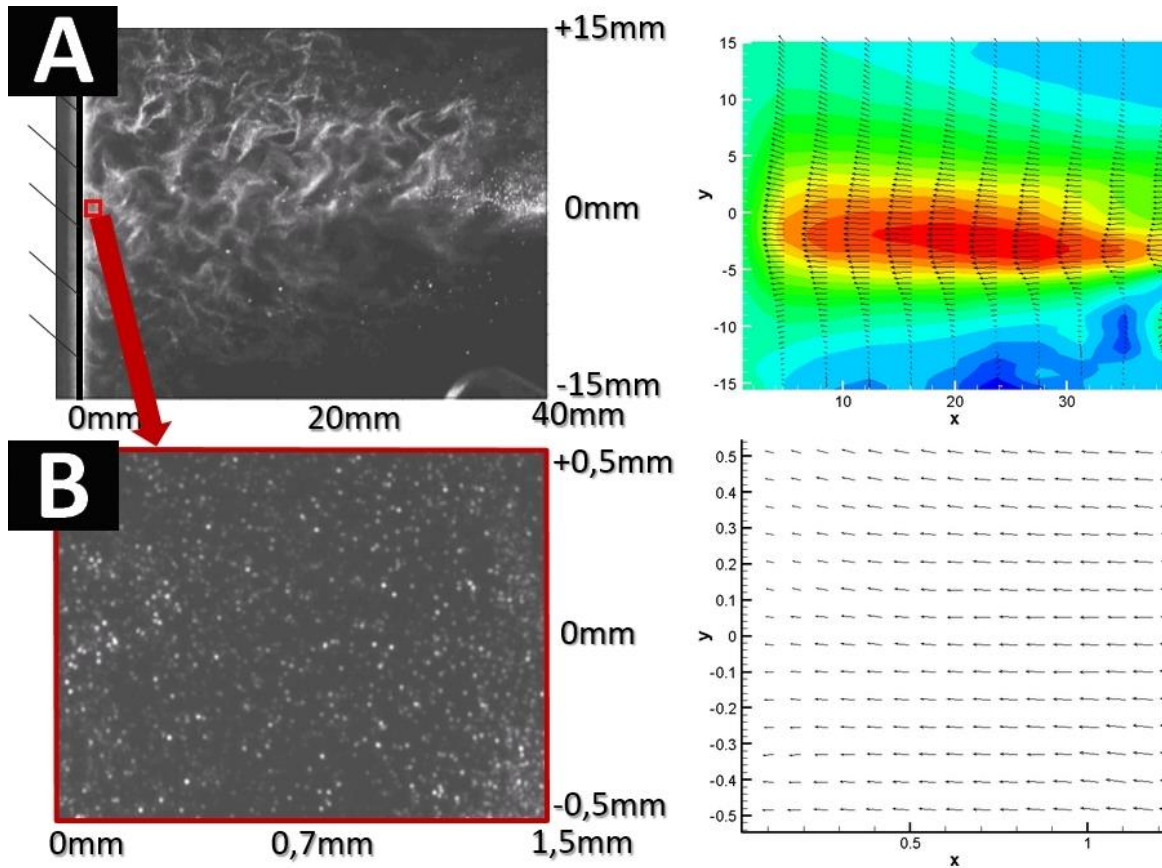


Fig. 5.7 Images obtenues par PIV en (A) grand champ (40x30mm²) et (B) petit champ (1,5x1mm²) avec un exemple de champ de vitesses obtenu après corrélation pour ces deux champs (grand, haut à droite, petit : bas à droite)

5.4.2. Cibles et paramètres de projection pour les mesures PIV

Pour mener cette étude, le substrat plan en cuivre est à nouveau utilisé, ainsi que des pavés en acier inoxydable plans et refroidis par circuit d'eau, d'hauteur 30mm, largeur 15mm et profondeur 15mm. Ces substrats sont maintenus immobiles devant le plasma, à 60mm de la sortie de la tuyère. Les conditions de projection employées sont les mêmes que celles décrites précédemment (paragraphe 5.3.2 de ce chapitre, p. 89-91), à l'exception du refroidissement à air fourni par les air-jets de la Triplex qui a été supprimé lors de ces essais.

5.4.3. Observation de l'étalement des splats de zircone yttrée et calcul de la vitesse d'impact des particules fondues

Pour former puis observer des splats sur des cibles inclinées, 5 pions en acier inoxydable de diamètre 25mm et de profondeur 5mm ont été polis miroir afin d'obtenir des surfaces planes

sans défaut. Ces pions sont montés sur des vis en acier inoxydable puis fixés individuellement avec un angle d'inclinaison croissant dans une barre métallique (voir **Fig. 5.8**). L'axe central de l'écoulement plasma décrit un angle d'incidence avec chaque pion, d'abord de 0° et de 10° , puis progressivement d'un pas de 20° jusque 70° d'incidence.

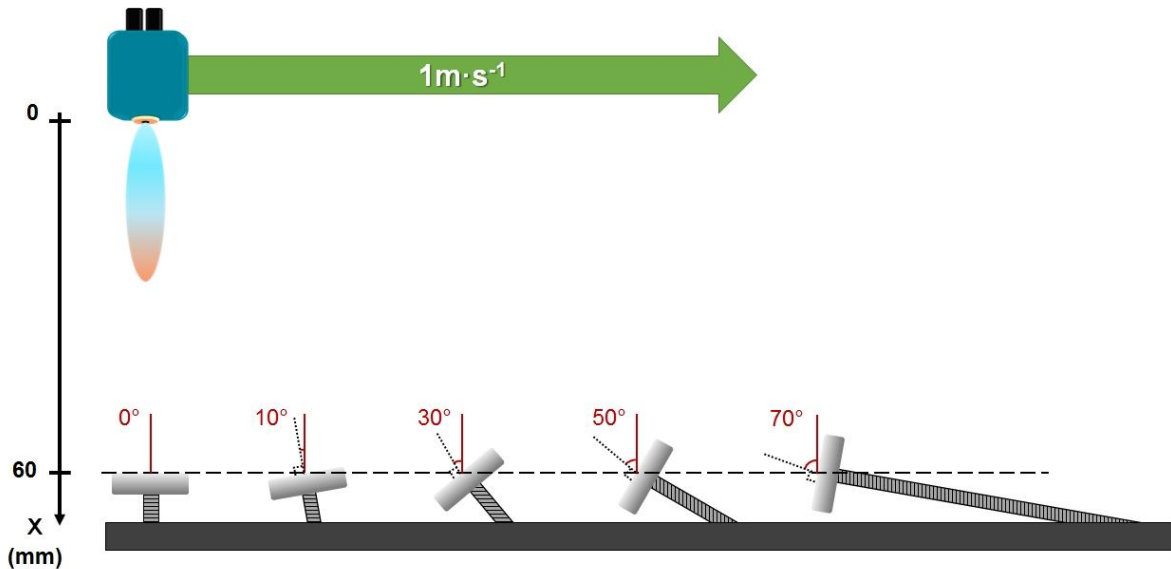


Fig. 5.8 Schéma du montage pour obtenir des splats sur des cibles ayant une inclinaison croissante

Le but est de simuler l'impact de particules fondues selon leur trajectoire d'origine dans l'écoulement plasma, en provenance du centre ou de la périphérie du jet. A l'aide du bras robotique, la torche est déplacée à la vitesse de $1\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ sur une ligne tangentielle à la barre métallique et à une distance de 60mm de la surface des cibles. Les splats ont ensuite été observés par microscopie optique et par microscopie électronique à balayage en mode électron secondaire.

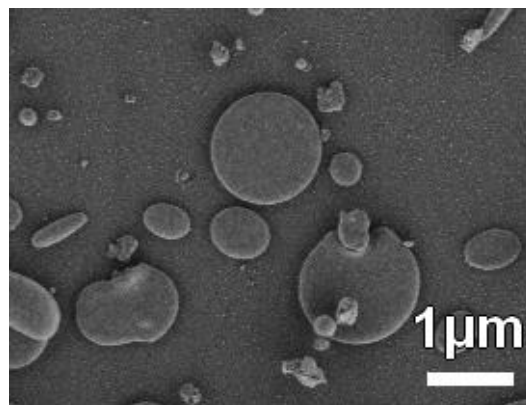


Fig. 5.9 Extrait d'une micrographie de splats obtenue au MEB en électrons secondaires

Grâce à ces observations, les diamètres des ellipses des splats ont pu être déterminés. Il est possible, à partir du diamètre médian D des splats et du diamètre médian d des particules collectées, de connaître le facteur d'étalement ξ_{exp} des particules submicroniques de zirconie yttrée, par cette simple formule :

$$\xi_{\text{exp}} = \frac{D}{d} \quad [\text{Eq. 5.1}]$$

Bidron *et al.* ont récemment pu déterminer une loi du facteur d'étalement s'appliquant aux particules inférieures au micron [165], en adaptant la valeur du facteur correctif établi précédemment par Bertagnolli *et al.* pour des particules de plus de 10 microns [166]. Cette loi est donnée par l'égalité ci-après :

$$\xi = 0,890 \cdot R_e^{0,2} \quad [\text{Eq. 5.2}]$$

R_e désigne le nombre de Reynolds. Ce facteur d'étalement permet ensuite de déduire une vitesse d'impact moyenne des particules sur la surface de la cible depuis l'expression du nombre de Reynolds :

$$v_{\text{impact}} = \frac{\eta_l \cdot D^4}{\rho_l} \left(\frac{1}{0,890 \cdot d} \right)^5 \quad [\text{Eq. 5.3}]$$

Cette expression sera donc utilisée par la suite pour estimer les vitesses d'impact des particules de zircone yttrée dans la région de stagnation du jet et les comparer aux vitesses mesurées par la méthode PIV.

6. Résistance des barrières thermiques colonnaires et bicouches aux sollicitations environnementales

Le but de ces essais est d'aider à l'identification des paramètres de projection plasma de suspensions menant aux meilleurs résultats en durée de vie en fatigue cyclique et en résistance à l'érosion suite à la caractérisation des revêtements colonnaires obtenus sur des plasma-formés (voir la partie 4 de ce chapitre, p. 80-85). Certains revêtements colonnaires sélectionnés pour leur morphologie ont subi ces tests. Des revêtements bicouches, dont la référence YSZ-GZ, ont de même été soumis à ces tests thermomécaniques ainsi qu'à des essais de vieillissement et d'infiltration au CAS. Le but est de gagner un premier aperçu de la viabilité sur le plan matériau et architectural des concepts bicouches entrepris lors de cette thèse.

6.1. Préparation des substrats métalliques

Les revêtements ont été projetés sur des substrats métalliques en superalliage base nickel de type AM1² afin de répliquer le système réel de barrière thermique.

Ces substrats ont été fournis par SAFRAN et se présentent sous la forme de pastilles de 25mm de diamètre et de 1 à 2mm d'épaisseur soudée à une tige métallique. Ces substrats sont fournis recouverts d'une sous-couche de liaison en β -(Ni,Pt)Al, déposée par APV.

² Composition AM1 : 65,5% Ni – 11,6% Al – 9% Cr – 6,7% Co – 2,6% Ta – 1,4% Ti – 1,3% Mo (%at.)

Avant la projection de suspensions, les substrats métalliques doivent être préparés. Les étapes sont détaillées ci-dessous.

6.1.1. Sablage

Les substrats AM1 ont d'abord dû être sablés à l'aide d'une sableuse conçue au laboratoire (**Fig. 6.1**) et d'un sable fin en corindon de tailles comprises entre 150 et 212 μm (norme F80). Le sablage est effectué à l'aide d'une pression de 2 bars. Les substrats sont maintenus sur un porte-échantillon en rotation et translation devant le conduit amenant le sable sous pression. Un aller-retour est effectué par ce porte-échantillon par l'intermédiaire de vérins. La rugosité de surface obtenue est ensuite mesurée à l'aide d'un rugosimètre portatif. La rugosité moyenne des substrats dans cette configuration est $R_a = 1,7\mu\text{m}$ avec un profil maximal $R_z = 12,2\mu\text{m}$ et une distance entre deux pics élevés $R_{Sm} = 98\mu\text{m}$. Les substrats sont ensuite dégraissés pendant 5min à l'aide d'éthanol dans un bain ultrason.

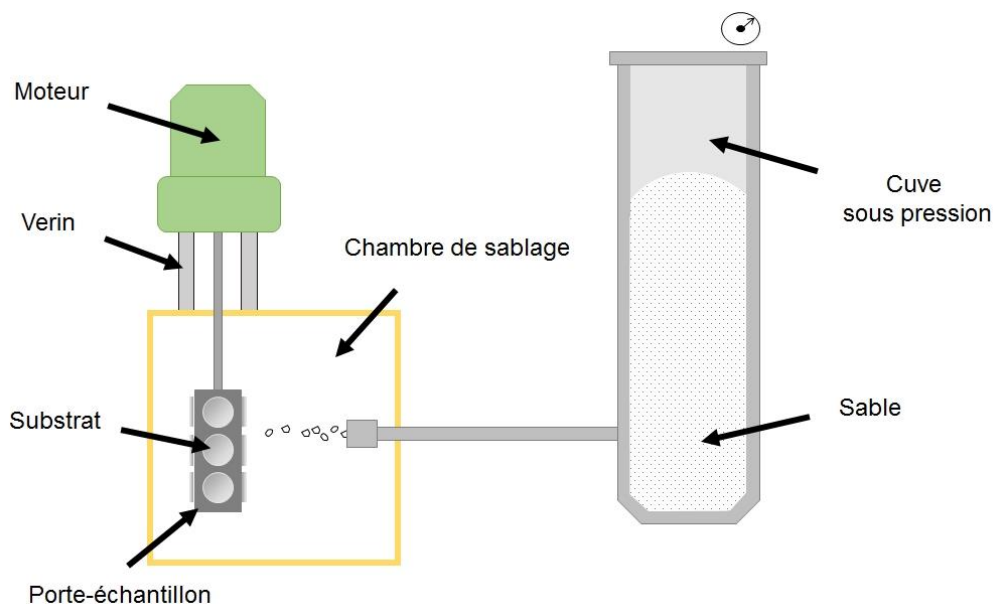


Fig. 6.1 Schéma de principe de la sableuse conçue au laboratoire

6.1.2. Pré-oxydation « flash »

Suite au sablage, les substrats en superalliage AM1 ont été pré-oxydés afin d'amorcer la formation de la TGO (définition dans le chapitre 1, paragraphe **1.1**, p. 20-23) avant l'étape de projection de suspensions. Le protocole suivi est proche de celui mis en place par B. Bernard au cours de sa thèse [1] pour la pré-oxydation des AM1.

Les pions AM1 sont encastrés dans une brique réfractaire en alumine par leur tige. L'ensemble est enfourné à chaud à 1100°C pendant une heure dans un four isotherme conçu au laboratoire. Les substrats sont ensuite sortis à chaud et subissent une trempe à l'air. La couche d'alumine alors formée a été observée au MEB et confirmée par analyse DRX et EDS. La TGO présente une épaisseur continue de 0,7 μm en moyenne.

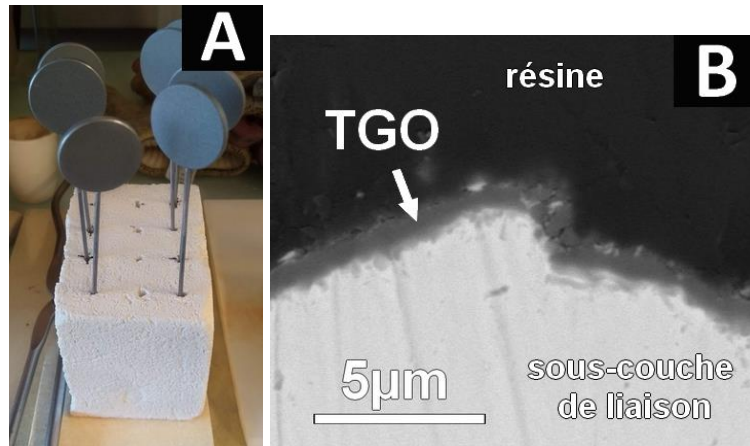


Fig. 6.2 (A) Photographie des pions AM1 après sablage et avant pré-oxydation sur leur brique réfractaire, (B) Micrographie d'un pion AM1 après pré-oxydation « flash » à 1100°C – 1h montrant la formation d'un film de TGO.

6.2. Banc pour évaluer la fatigue par oxydation cyclique à haute température

Les pions en AM1 recouverts par SPS ont subi des essais en fatigue par oxydation cyclique à haute température.

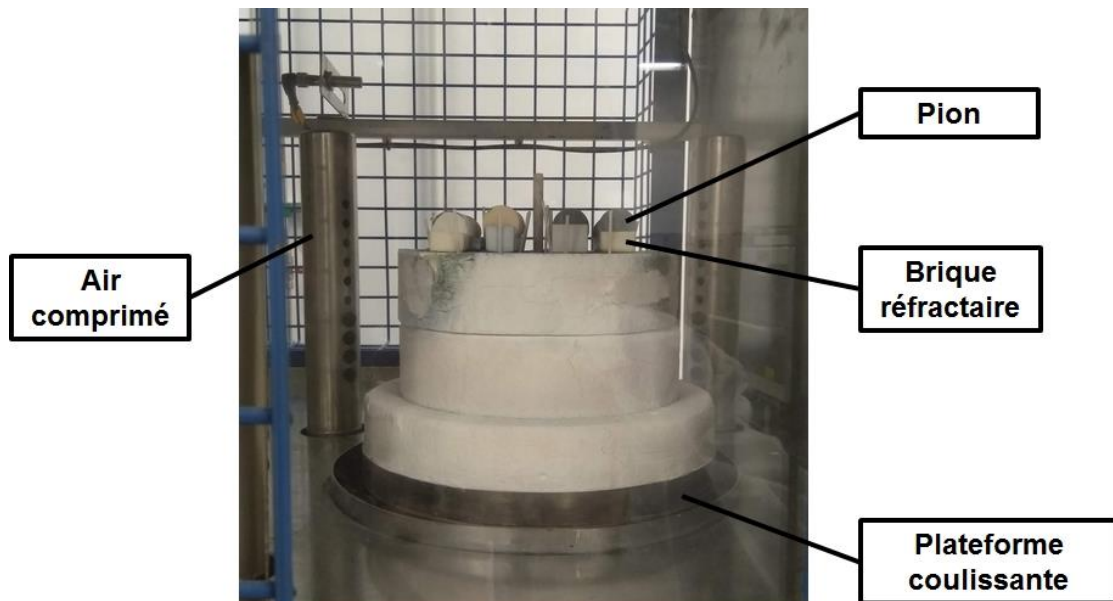


Fig. 6.3 Photographie du banc de fatigue par oxydation cyclique à haute température

Le banc de fatigue cyclique utilisé lors de cette thèse est présent sur le site de SAFRAN Tech (Magny-les-Hameaux, France, **Fig. 6.3**). Ce banc est identique au banc de SAFRAN Aircraft Engines à Villaroche qui est décrit dans la thèse de B. Bernard [1]. Il s'agit d'un four à moufle isotherme comprenant une plateforme coulissante montée sur des vérins. Les pions étudiés sont placés dans des briques réfractaires en alumine présentes sur cette plateforme coulissante. La plateforme est ensuite montée dans le four. Ils y subissent une chauffe jusque 1100°C en 15min seulement. Le four est ensuite maintenu à cette température pendant 45min. Au bout

de ces 45 minutes, les échantillons sont sortis du four à chaud en faisant descendre la plateforme. Ils sont refroidis à l'air libre sous air comprimé pendant 15min, ce qui abaisse leur température en-dessous des 80°C. Ce cycle est répété automatiquement. Les revêtements présents à la surface des pions sont contrôlés régulièrement, environ tous les 50 cycles. Ils sont retirés de la plateforme une fois que 20% de la surface du revêtement est écaillée ou cloquée. Ces 20% représentent le critère de durée de vie en fatigue cyclique de SAFRAN.



Fig. 6.4 Exemple d'un pion écaillé à 20% après cyclage

6.3. Banc d'érosion

Les pions AM1 recouverts par SPS ont aussi subi des essais de résistance à l'érosion sur le site de SAFRAN Aircraft Engines à Villaroche. Les critères de réalisation de ces essais s'appuient sur la norme ASTM G76.

Une poudre d'abrasifs, de l'alumine pure à 99,8% de diamètre médian $d_{50v} = 49\mu\text{m}$, est projetée en surface des échantillons selon un angle de 90° (0° d'incidence) ou de 30° (60° d'incidence) par rapport à leur surface à une vitesse de $30\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ et pour un débit de poudre de $2\pm 0,5\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$. La distance entre la buse (diamètre $\varnothing 1,55\text{mm}$) et la surface du pion est de 10mm. L'arrachement de matière est observé à l'aide d'une caméra rapide. L'essai est arrêté automatiquement une fois le perçage du revêtement atteint, c'est-à-dire lorsqu'un changement de couleur est détecté à la caméra. Quatre perçages sont réalisés par angle d'incidence de la poudre d'abrasifs. La perte d'épaisseur moyenne par masse d'abrasifs projetés est ensuite calculée pour chaque angle d'incidence en prenant en compte l'épaisseur moyenne du revêtement e_r , le temps de perçage t et le débit massique de poudre \dot{p} pour chaque essai, tel que :

$$\dot{e} = \frac{e_r}{t \cdot \dot{p}} \quad [\text{Eq. 6.1}]$$

6.4. Essais de vieillissement et d'infiltration au CAS des bicouches

Les revêtements bicouches ont aussi été projetés sur des plasma-formés en alumine comme ceux décrits dans le paragraphe 3.1 (p. 72-74). Ces revêtements ont ensuite été vieillis ou infiltrés par du CAS (composition précisée dans le paragraphe 3.3, p. 75-77).

Les revêtements bicouches vieillis ont ainsi été traités thermiquement à 1250°C durant un palier en température de 50h. Pour cela, ils ont été placés dans un creuset en alumine coiffé au cœur d'un four isotherme de type SuperKanthal de marque termolab (Agueda, Portugal). La rampe de montée et de descente en température utilisée dans ce four est de 10°C·min⁻¹.

Les tests d'infiltration au CAS de ces bicouches ont été exécutés selon le protocole décrit en amont (paragraphe **3.6** de ce chapitre, p. 79).

Chapitre 3

Etude et développement d'une couche résistante et non-mouillante à l'attaque des CMAS

Les recherches bibliographiques ont montré l'attrait des zirconates de terre rare, en particulier, du zirconate de gadolinium (GZ), dans l'inhibition de l'infiltration des particules d'aluminosilicates (CMAS) au sein des barrières thermiques provenant de sables ou cendres volcaniques. Cependant, des améliorations du caractère « anti-CMAS » peuvent encore être apportées par une meilleure compréhension de la résistance de la couche à l'infiltration du CMAS, du rôle et de la stabilité de chaque produit de réaction du matériau à base de zirconate de gadolinium avec les oxydes présents dans le CMAS. De même, la formation d'une couche superficielle non-mouillante aux CMAS permettrait de ralentir la consommation du revêtement de zirconate par les CMAS. Les matériaux identifiés dans le chapitre 1 pour une telle application sont des céramiques non-oxydes. En particulier, le choix pour développer une couche non-mouillante s'est porté sur le carbure de silicium SiC et le fluorure de calcium CaF₂. Le but de ce chapitre est alors centré sur la réalisation et la caractérisation d'une couche SPS d'aspect « dense » résistant de manière innovante à l'infiltration du CMAS.

La réactivité de GZ avec les oxydes du CAS modèle choisi sera étudiée, en température, selon la nature des oxydes et leur état de cristallinité. En parallèle, la réactivité de GZ avec les céramiques non-oxydes SiC et CaF₂ sera analysée dans le but d'établir la stabilité en température des phases initiales, de leurs produits de réaction puis de comparer cette réactivité à celle des oxydes correspondants (SiO₂, CaO). Le but de ces études est d'identifier si la formation d'oxyapatite de gadolinium est une condition suffisante pour la formation d'une barrière de diffusion aux éléments présents dans le CAS.

Les revêtements SPS de GZ et composites seront aussi caractérisés. Ce chapitre exposera les résultats de la résistance des revêtements à la corrosion du CMAS modèle. La preuve du concept de non-mouillabilité des revêtements sera aussi abordée. Pour cela, les revêtements SPS composites et de GZ seront examinés suite à l'infiltration d'un CMAS modèle et des essais de mouillabilité au CMAS.

L'ensemble des revêtements décrits dans ce chapitre a été élaboré à l'aide d'un plasma d'argon-hélium de 50L·min⁻¹, d'enthalpie massique élevée de 21MJ·kg⁻¹ et de vitesse moyenne du jet plasma de 1400m·s⁻¹ en sortie de tuyère, pour une faible vitesse d'éclairement ($\sqrt{v_{\text{rotation}}^2 + v_{\text{translation}}^2}$) de 0,63m·s⁻¹ sur des substrats en alumine de rugosité moyenne Ra=3-4µm. Le détail des conditions de projection est donné dans le chapitre 2, paragraphe **3.2** (p. 74-75).

1. Réactivité du zirconate de gadolinium aux particules de CMAS : approche et hypothèses

La réactivité entre les zirconates de terre rare, en particulier de gadolinium, et les verres de CAS ou CMAS commence à être bien connue par le milieu académique depuis quelques années.

Notamment, les travaux de C. G. Levi et D. L. Poerschke de l'Université de Californie [67,74,77,186] permettent une compréhension des mécanismes globaux de la réactivité de revêtements EB-PVD en zirconate avec les CMAS selon la terre rare mise en jeu dans le revêtement (cf. chapitre 1, paragraphe 2.3, p. 29-35). Ils insistent sur le fait que la taille du cation de terre rare présente dans le zirconate influe sur la stabilité et la vitesse de cristallisation de l'oxyapatite de terre rare à l'interface avec le CMAS. Les formulations types de la phase d'oxyapatite sont les suivantes : $RE_{9,33}(SiO_4)_6O_2$ (RE : « Rare Earth », c.-à-d. terre rare) sans calcium ou $RE_8Ca_2(SiO_4)_6O_2$ en présence d'une phase riche en calcium. Lorsque la taille du cation est importante, les zirconates de terre rare, allant du gadolinium au lanthane, peuvent précipiter de l'oxyapatite stable thermodynamiquement et dont la formule ne présente pas nécessairement d'ion calcium. La présence de chaux dans le CMAS n'est donc pas toujours requise dans la formation d'une phase d'oxyapatite. Enfin, leurs travaux mettent en évidence que la phase d'oxyapatite de terre rare formée permet de limiter voire de stopper suffisamment « tôt » l'infiltration du CMAS fondu dans les porosités des revêtements (voir **Fig. 1.1**).

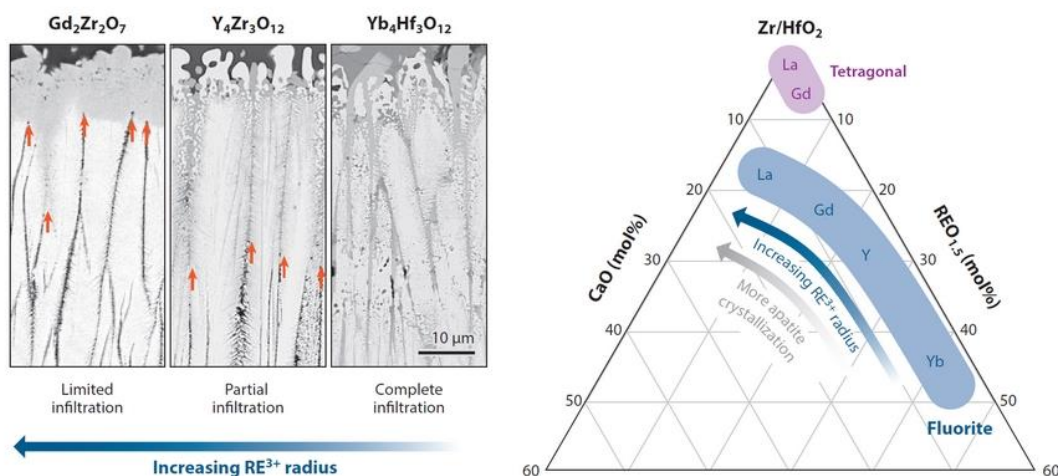


Fig. 1.1 Illustration, provenant de [81], montrant (à gauche) la différence d'infiltration de revêtement EB-PVD selon la terre rare utilisée, après 4h de contact à 1300°C avec un CMAS de formule abrégée $C_{33}M_9A_{13}S_{45}$. A droite est présenté un diagramme ternaire partiel CaO-Zr/HfO₂-REO_{1,5} où est exprimée la capacité de produire de manière stable de l'oxyapatite avec l'augmentation de la taille du cation de terre rare

Les récents travaux de thèse de François Perrudin (2018) [39], portant sur la réactivité de différents oxydes de terre rare piégés dans un verre de CMAS, mettent également en évidence que les cinétiques de précipitation des phases de disilicate $RE_2Si_2O_7$, d'oxyapatite $RE_2Ca_8(SiO_4)_6O_2$ et de cyclosilicate de terre rare $RE_2Ca_3(Si_3O_9)_2$ sont dépendantes de la taille du cation de l'oxyde de terre rare RE_2O_3 en contact avec des verres de CMAS. Ce dernier a pu montrer que la dissolution de RE_2O_3 dans le CAS, la cinétique de formation et la stabilité de la

phase d'oxyapatite formée augmentaient toutes avec la taille du rayon du cation de terre rare, dont l'ordre est le suivant : $\text{Yb}_2\text{O}_3 < \text{Dy}_2\text{O}_3 < \text{Gd}_2\text{O}_3 < \text{Sm}_2\text{O}_3 < \text{Nd}_2\text{O}_3$. A l'inverse, lorsque ce rayon diminue (cas de Yb_2O_3 et Dy_2O_3), la phase oxyapatite se transforme rapidement ($\leq 5\text{min}$) en une phase plus stable qu'est le cyclosilicate $\text{RE}_2\text{Ca}_3(\text{Si}_3\text{O}_9)_2$. L'oxyde de gadolinium se trouve à la frontière entre ces deux systèmes et une compétition s'opère entre la formation d'une phase stable d'oxyapatite et d'un cyclosilicate. Perrudin *et al.* [80] montrent ainsi que dans le cas de particules d'oxyde de gadolinium piégées dans un verre de CAS (mélange massique 70% $\text{m. C}_{24}\text{A}_{17}\text{S}_{59}$ – 30% $\text{m. Gd}_2\text{O}_3$), ces dernières sont entièrement dissoutes dans le CAS au bout de 90min à 1200°C . Ces particules forment d'abord à leur surface, et de manière quasi instantanée ($\leq 5\text{min}$), de l'oxyapatite de gadolinium avec le CAS. Puis cette phase d'oxyapatite s'accroît dans les grains d'oxyde de gadolinium par réaction avec le CAS et les consomme progressivement. L'oxyapatite de gadolinium commence à se transformer au bout de 90min en cyclosilicate de gadolinium avec le CAS environnant. Cette phase remplace entièrement les grains d'oxyapatite après 72h d'exposition à 1200°C . Ils stipulent toutefois que les revêtements en zirconate de gadolinium offrent à la fois la plus faible limite de solubilité de l'oxyde de terre rare correspondant avec les CMAS et la formation rapide d'une phase stable d'oxyapatite, ce qui pourrait jouer sur une récession plus faible de l'épaisseur du revêtement lors de l'infiltration des CMAS. Pourtant, la formation d'oxyapatite dans les revêtements de GZ n'empêche pas la dissolution progressive de ces revêtements par les CMAS entre 1100 et 1300°C [81].

Il est à noter que la phase d'oxyapatite de terre rare, de par sa structure cristalline en forme de grands canaux (Fig. 1.2), peut être conductrice d'ions oxyde [187], ce qui pourrait compromettre son rôle de barrière de diffusion.

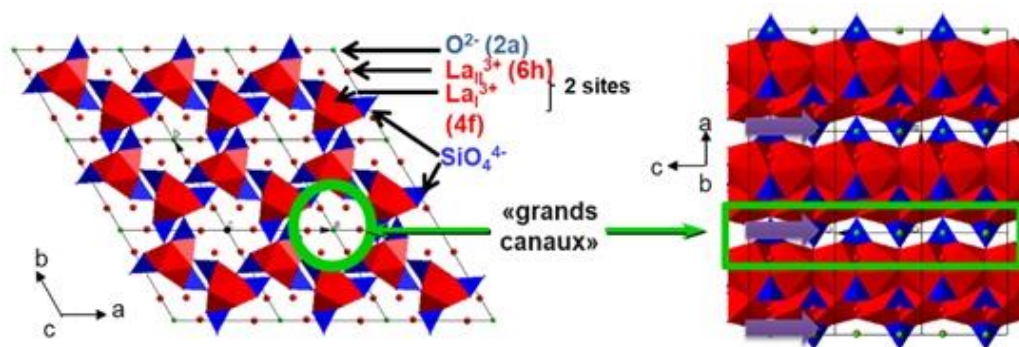


Fig. 1.2 Structure cristalline de l'oxyapatite de lanthane, tirée de [188], montrant la formation des canaux entre les tétraèdres

Cette phase est notamment étudiée dans le cadre de la fabrication de piles à combustible [188], en particulier les oxyapatites de lanthane ou au néodyme qui présentent des conductivités ioniques élevées entre 300 et 700°C ($1,1 \cdot 10^{-2} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ pour $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ et $1,9 \cdot 10^{-3} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ pour $\text{Nd}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ à 700°C) [189]. La conductivité de l'oxyapatite de gadolinium est rapportée à $1,7 \cdot 10^{-4} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 700°C [189]. Cette conductivité ionique est beaucoup plus faible mais peut être estimée comme non-négligeable, spécialement avec l'accroissement de sa valeur aux températures de fonctionnement bien plus élevées des moteurs aéronautiques. Dans un revêtement de zirconate de gadolinium en contact avec du CMAS, cela signifie que cette phase pourrait laisser diffuser les espèces ioniques de part et d'autre de l'interface GZ/CMAS au

travers de sa structure, à la température de fonctionnement des moteurs. Ainsi, ce composé pourrait ne pas limiter la réaction/diffusion à l'interface entre les deux matériaux. De plus, comme précédemment souligné, cette phase peut elle aussi évoluer en cyclosilicate lorsqu'elle est à l'interface avec un mélange comportant de la silice, de l'alumine et de la chaux.

De ce fait, il est intéressant d'explorer les propriétés des autres silicates de terre rare pouvant se former à partir du GZ et du CAS. Le diagramme ternaire $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-GdO}_{1,5}$ (**Fig. 1.3**) établi par Abdul-Jabbar *et al.* [59] donne quelques indications sur la composition et la stabilité des phases formées à 1400°C.

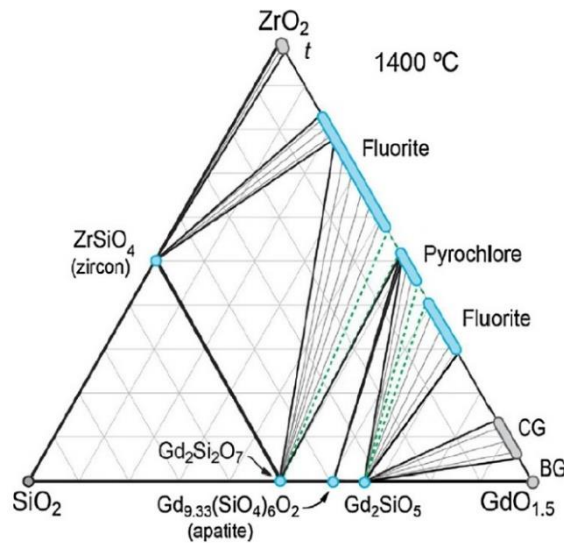


Fig. 1.3 Diagramme de phase ternaire $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-GdO}_{1,5}$ adapté de [59].

Ce diagramme révèle que la phase d'oxyapatite peut, avec un apport de silice suffisant, se transformer en disilicate de gadolinium de formule $\text{Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Etant la phase la plus riche en silice des silicates de terre rare, d'après le diagramme, ce composé pourrait présenter une plus grande stabilité en présence d'un excès de silice. Une fois le disilicate formé à l'interface GZ/CMAS, il ne devrait plus y avoir de diffusion de la silice des CMAS au travers de ce composé. La formation de cette phase pourrait apporter un rôle de barrière à la diffusion des CMAS et d'arrêt de la consommation du zirconate de gadolinium.

Une étude de Turcer *et al.* sur le disilicate d'ytterbium a montré des résultats en ce sens [190]. Au cours des 24h d'exposition à 1500°C au CMAS $\text{C}_{39}\text{M}_5\text{A}_4\text{S}_{52}$, le disilicate d'ytterbium massif et dense (formé par frittage flash) réagit très peu avec le verre. Ils arguent d'apparitions très sporadiques et locales de cristaux d'oxyapatite d'ytterbium contenant du calcium, $\text{Ca}_4\text{Yb}_6(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ (seule forme trouvée), à l'interface avec le CMAS. Les éléments présents dans le verre diffusent préférentiellement au travers des joints de grains sans attaquer la céramique. Néanmoins, d'autres études sur le disilicate d'ytterbium, élaboré sous forme de revêtement EB-PVD ou APS, font état de sa consommation par le CMAS $\text{C}_{33}\text{M}_9\text{A}_{13}\text{S}_{45}$ entre 1300 et 1500°C [191,192]. Le disilicate forme à nouveau de l'oxyapatite contenant du calcium, précipité dans le verre. Pour l'équipe de Poerschke *et al.* [191], cette faible résistance à l'infiltration est liée à la petite taille du cation d'ytterbium, qui réduit la vitesse de cristallisation de l'oxyapatite et qui nécessite la présence de calcium.

Parallèlement, F. Perrudin [80] expose dans ses travaux qu'après 1h d'exposition dans le verre de CAS $C_{24}A_{17}S_{59}$ à $1200^{\circ}C$, les grains d'oxyde d'ytterbium Yb_2O_3 forment 29%vol. d'oxyapatite, 52%vol. de cyclosilicate et jusqu'à 20%vol. de disilicate (voir **Fig. 1.4**). Il démontre que l'oxyde d'ytterbium Yb_2O_3 est le plus lent à se dissoudre dans le verre de CAS, avec une cinétique de 24h contre 90min pour Gd_2O_3 [80]. Les équipes de l'IJL et de l'ONERA, au travers des travaux de Perrudin, avance alors l'hypothèse que la formation du cyclosilicate agit comme une barrière de diffusion et diminue la vitesse de dissolution de l'oxyde d'ytterbium. Pour autant, l'oxyde de dysprosium se dissout en 4h à $1200^{\circ}C$ dans le CAS tout en précipitant autant de cyclosilicate dans le milieu que l'oxyde d'ytterbium (**Fig. 1.4**) et selon une cinétique de formation identique (≤ 5 min). La principale différence entre ces deux oxydes réside dans la présence des 20%vol. de disilicate précipités en surface des grains d'oxyde d'ytterbium. Cette phase, qui se forme également dès la première heure d'exposition au CAS (uniquement pour les petits cations), pourrait ainsi jouer le rôle de barrière de diffusion au CAS environnant et être à l'origine de la lente dissolution de ces grains d'oxyde.

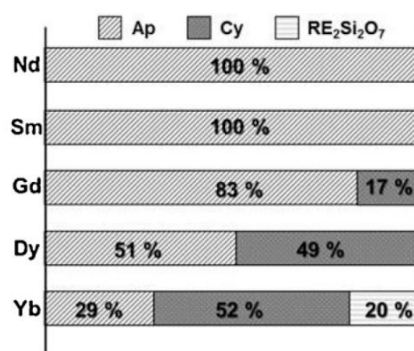


Fig. 1.4 Histogrammes représentant les phases en présence selon les oxydes de terre rare employées dans le mélange 30% $m.$ RE_2O_3 – 70% $m.$ CAS après 1h à $1200^{\circ}C$ [80]. « Ap » correspond à l'oxyapatite et « Cy » au cyclosilicate

L'hypothèse proposée dans les travaux de thèse ci-présents est que **la formation de la phase de disilicate de gadolinium, à l'interface des barrières thermiques avec les CMAS, pourrait avoir un rôle décisif comme barrière de diffusion des espèces ioniques.** Il reste toutefois primordial de promouvoir la production d'une oxyapatite stable dans les fissures et porosités des revêtements pour combler rapidement ces canaux d'infiltration sans rapide redissolution. De fait, le zirconate de gadolinium semble être un candidat incontournable aux nouvelles générations de barrières thermiques, de par la cinétique favorable de formation de l'oxyapatite de gadolinium, de la faible limite de solubilité de Gd_2O_3 et de par la stabilité du disilicate de gadolinium comme barrière de diffusion à l'interface avec les CMAS.

Il s'agit, dans la suite de cette étude, de comprendre dans quelles configurations d'oxydes du CAS il est possible de précipiter du disilicate et/ou de l'oxyapatite de gadolinium à partir du zirconate de gadolinium, pour mieux cerner sa réactivité aux différents éléments présents dans le CMAS. Il s'agit également, d'émettre ou de valider de nouveaux concepts de barrière thermique proposant une barrière de diffusion aux CMAS en plus d'une barrière à l'infiltration avec la création d'une phase qui précipite dans les porosités du revêtement aux premiers instants de contact avec les CMAS.

2. Stabilité du revêtement de zirconate de gadolinium à 1250°C

Le revêtement SPS de GZ sert de point de référence dans le cadre de ces travaux. Il a été étudié après un court frittage (1h à 1250°C) pour évaluer la stabilité du matériau sous forme de revêtement à la température principale de fonctionnement des moteurs aéronautiques de SAFRAN. L'évolution morphologique du revêtement après ce frittage est aussi analysée dans cette partie.

2.1. Stabilité de la phase après traitement thermique à 1250°C

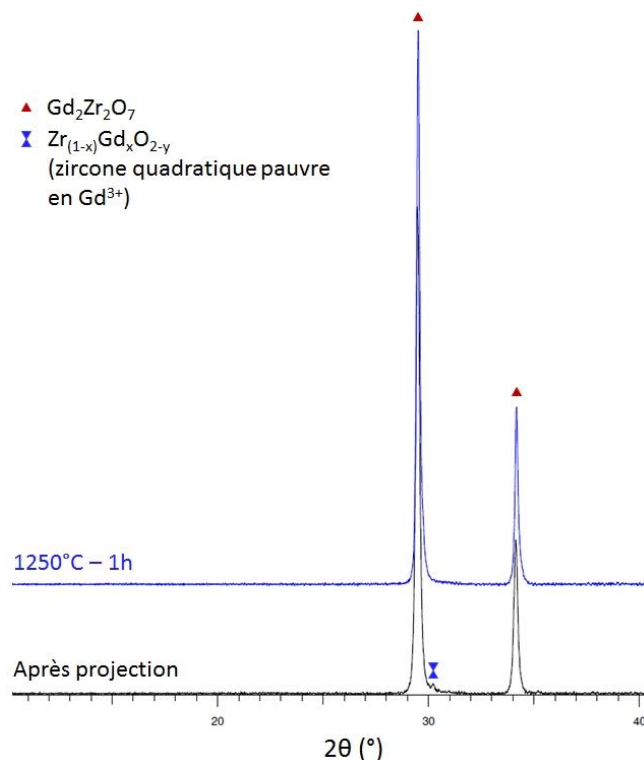


Fig. 2.1 Diffractogramme du revêtement SPS GZ après projection puis après le traitement thermique 1h-1250°C

La figure **Fig. 2.1** présente l'évolution du revêtement GZ produit par SPS après projection puis après traitement thermique à 1250°C pendant 1h. Il peut être noté que la phase de zirconate de gadolinium est bien présente dans le dépôt après tir et qu'un pic de diffraction peu intense de zirconate quadratique recristallisée $Gd_{0,07}Zr_{0,93}O_{1,965}$ est aussi visible à $2\theta=30^\circ$. Ce pic est absent du diffractogramme de la poudre de GZ issue de la suspension (cf. chapitre 2, paragraphe **1.2**, **Fig. 1.2**, p. 65). Il peut alors s'agir de la re-condensation à l'impact du nuage de vapeur entourant les particules liquides de zirconate suite à la vaporisation exacerbée de Gd^{3+} au sein des particules de GZ en vol, plus particulièrement dans un plasma à forte puissance ($\sim 46kW$), comme le suggèrent quelques travaux sur la projection SPS de GZ ou $La_2Zr_2O_7$ [169,193]. Après traitement thermique, la structure cristalline de GZ n'évolue pas, ce qui montre la stabilité de la phase de GZ dans le revêtement. La phase de zirconate quadratique n'est pas visible sur cette partie de revêtement qui a été portée en température, ce qui pourrait signifier

que le phénomène de vaporisation de Gd^{3+} dans l'écoulement plasma est sporadique pour les conditions de tir utilisées.

Ainsi, l'élaboration d'un dépôt sous une phase stœchiométrique de GZ est possible dans les conditions SPS testées. La forte puissance de la Triplex entraîne la détection sporadique de quelques traces de zircone quadratique dans les échantillons. Le traitement thermique à 1250°C pendant 1h n'entraîne pas non plus de changement dans la stabilité du zirconate.

2.2. Evolution de la microstructure du revêtement après traitement thermique

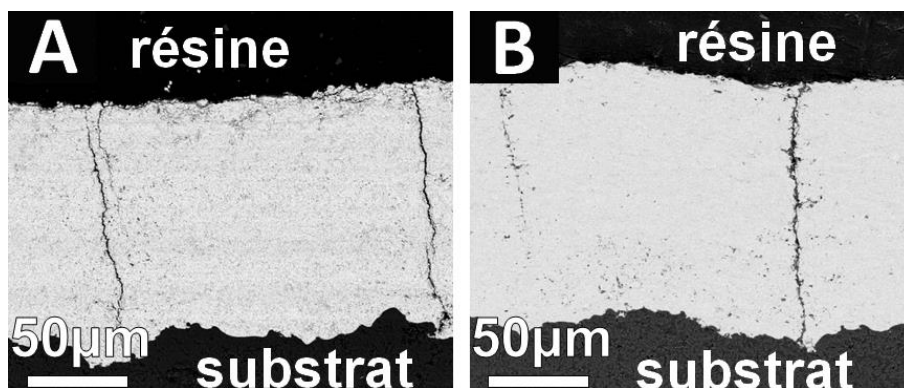


Fig. 2.2 Micrographies après tir (A) et après traitement thermique (B) à 1250°C pendant 1h du revêtement GZ

Les observations en section du revêtement GZ (**Fig. 2.2** (A)) montrent qu'après tir un dépôt plutôt dense et « lamellaire » est obtenu. Les analyses d'images sur ces revêtements permettent d'estimer que la porosité (micrométrique) moyenne totale est d'environ 8%. Le revêtement est parsemé de fissures verticales tous les 100µm environ. Après le traitement thermique (**Fig. 2.2** (B)), la morphologie du revêtement est inchangée. Le revêtement se densifie, la porosité totale est évaluée à 4%. Ce traitement thermique ne semble pas non plus suffisant pour amorcer une réaction apparente avec le substrat en alumine, car aucun nouveau contraste de couleur n'a été retrouvé qui pourrait révéler la présence d'une nouvelle phase à l'interface GZ/ Al_2O_3 .

L'objectif initial de parvenir à projeter une couche dense de GZ par SPS est ainsi atteint pour les conditions de tir utilisées. La présence de fissures verticales peut être imputée au relâchement des contraintes thermiques et à la rugosité assez élevée du substrat. La rugosité moyenne est égale à $R_a = 3-4\mu m$, tandis que l'écart moyen entre les profils d hauteurs maximaux R_z vaut environ $22\mu m$, et la largeur moyenne entre deux pics élevés R_{Sm} vaut $190\mu m$. Un effet d'ombrage important peut alors avoir lieu lors de l'empilement des particules de GZ (diamètre médian en volume $d_{50v} = 3,5\mu m$) pendant la projection et créer des vides par « construction ».

2.3. Conclusions

L'élaboration d'un revêtement dense de zirconate de gadolinium stoechiométrique est aisément atteignable par projection plasma de suspensions. Les conditions de tir testées permettent l'obtention d'un revêtement contenant 8% de porosité micrométrique. Les analyses après projection et après un court frittage d'une heure à 1250°C indiquent que la phase de zirconate de gadolinium est stable et que le revêtement tend à se densifier (perte de -50% en porosité totale). Des fissures verticales tous les 100µm sont aussi observées et sont entre autres le fruit de défauts d'empilement des particules lors de la projection thermique dus à une forte rugosité moyenne des substrats en alumine.

3. Réactivité du zirconate de gadolinium en présence de diverses sources de silicium

Cette première étude s'attache à décrire l'évolution de la réactivité du zirconate de gadolinium, entre 1100°C à 1400°C, en contact avec deux sources distinctes de silicium : la silice SiO_2 et le carbure de silicium SiC . Cette réactivité est d'abord étudiée sous forme de poudre, puis sous forme de revêtement pour les composites GZ – SiC envisagés dans l'application de barrière thermique non-mouillante aux CMAS. Le but est de connaître la stabilité des matériaux mis en jeu et de leurs produits de réaction en température. Des analyses sont réalisées avant et après l'étape de mise en forme par SPS dans le cas des composites. Les mélanges de poudre ont été caractérisés essentiellement par DRX. Les revêtements ont été analysés en surface par DRX puis en section à l'aide de la spectrométrie EDS.

3.1. Réactivité sous forme de poudre du zirconate de gadolinium avec la silice

La poudre de silice utilisée dans ces essais est amorphe et présente un diamètre médian en volume d_{50v} de 1µm. Elle a été mélangée intimement en différentes proportions avec la poudre de GZ ($d_{50v} = 3,5\mu\text{m}$) issue de la suspension fournie par SAFRAN séchée puis calcinée. Les mélanges ont subi des traitements thermiques de 4h à diverses températures.

3.1.1. Mélange 50%*m.* GZ – 50%*m.* SiO_2

Le mélange 50%*m.* GZ – 50%*m.* SiO_2 (amorphe) a été porté en température de 1100 à 1400°C. Si les pourcentages massiques des phases initiales sont convertis en pourcentage molaire des différents oxydes simples, le mélange initial est composé à 88%*mol.* de SiO_2 , 6%*mol.* de $\text{GdO}_{1,5}$ et de 6%*mol.* de ZrO_2 . En plaçant ce mélange sur le diagramme ternaire SiO_2 - ZrO_2 - $\text{GdO}_{1,5}$ (**Fig. 3.1**, mélange n°1), les produits stables à 1400°C devraient être un mélange de silice SiO_2 cristallisée en fort excès accompagnée de zircon ZrSiO_4 et de disilicate de gadolinium $\text{Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ en faibles proportions, dans l'hypothèse d'une réaction totale des oxydes constitutifs de GZ avec SiO_2 .

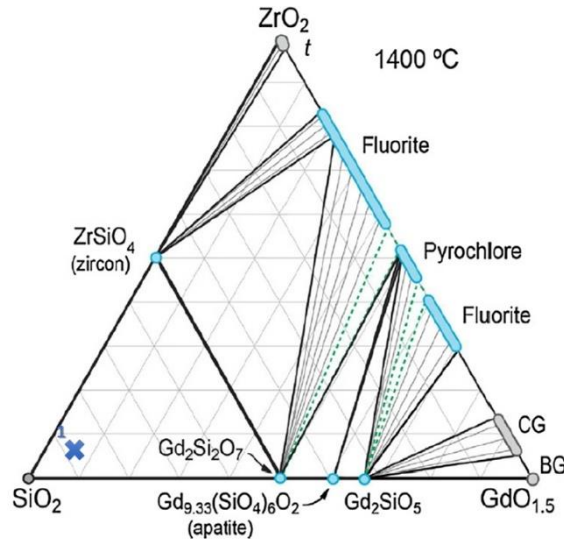


Fig. 3.1 Diagramme de phase ternaire $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-GdO}_{1.5}$ adapté de [59]. Le mélange 50%*m.* GZ – 50%*m.* SiO_2 est indiqué par la croix bleue adossée au chiffre 1

Les diffractogrammes des mélanges portés de 1100 à 1400°C sont rapportés **Fig. 3.2**.

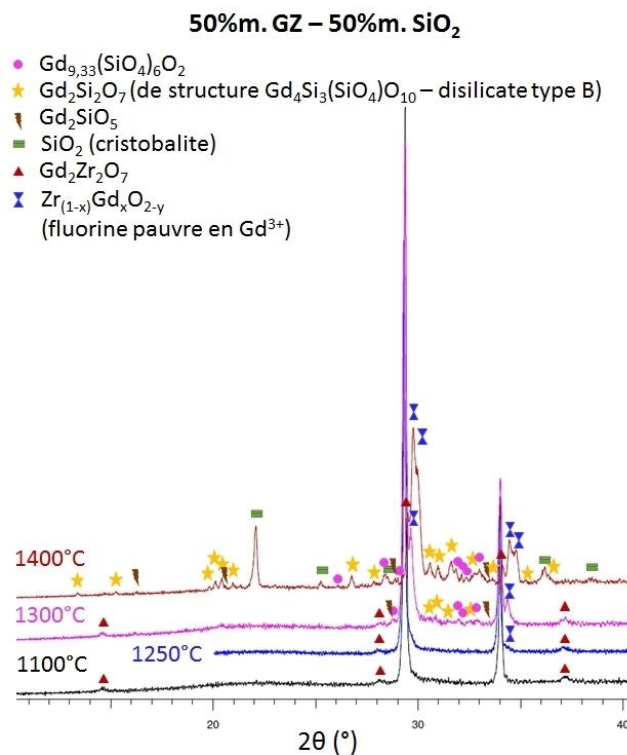
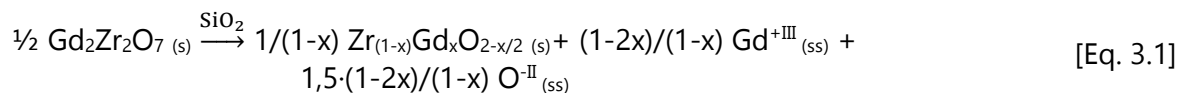


Fig. 3.2 Evolution en température des phases issues du mélange de poudre 50%*m.* GZ – 50%*m.* SiO_2 amorphe

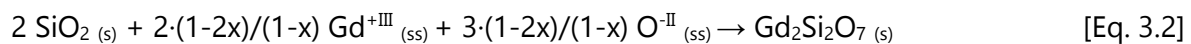
L'analyse DRX montre une bonne stabilité de la phase GZ jusqu'à 1250°C. Cette phase reste nettement majoritaire jusqu'à 1400°C mais l'intensité des pics diminue fortement en température par rapport au mélange à 1100°C. En outre, des pics de deux phases secondaires correspondant à des phases fluorines de GZ, appauvries en gadolinium, de formule $\text{Gd}_{0.3}\text{Zr}_{0.7}\text{O}_{1.85}$ et $\text{Gd}_{0.18}\text{Zr}_{0.82}\text{O}_{1.91}$ sont détectés à mesure que la température augmente.

L'intensité des pics attribuables à ces phases augmente à 1400°C au fur et à mesure que l'intensité des pics GZ, correspondant à la structure pyrochlore, diminue. La formation des phases fluorines $Gd_{0,3}Zr_{0,7}O_{1,85}$ et $Gd_{0,18}Zr_{0,82}O_{1,91}$ semble indiquer le début d'une réactivité entre les phases de GZ et de SiO_2 dès 1300°C qui pourrait résulter de la diffusion des éléments constitutifs des oxydes de GZ et SiO_2 mis au contact. Ce processus conduirait ainsi à la cristallisation de nouvelles phases à l'interface GZ/ SiO_2 .

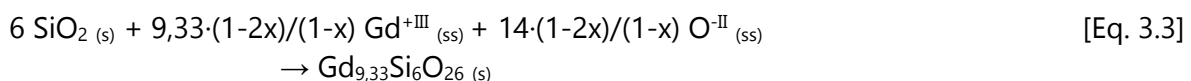
La dissociation de GZ en ces éléments constitutifs, proposée dans la réaction [Eq. 3.1], pourrait être provoquée par un processus d'interdiffusion de Gd^{+III} , O^{II} et Si^{+IV} à l'interface GZ/ SiO_2 tel que :



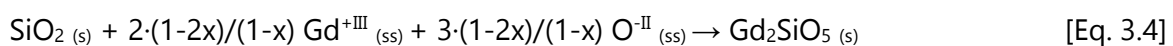
De la zirconne dopée peut alors recristalliser dans une zone appauvrie en gadolinium, et sa composition dépendra de la quantité x d'espèces Gd^{+III} et O^{II} présente dans le milieu. Cette zirconne peut évoluer de la structure quadratique ($x < 0,1$) à une structure cubique/fluorine ($x > 0,1$) (cf. **Fig. 3.1**). Cette hypothèse est appuyée par la détection par DRX de phases de zirconne pauvres en gadolinium dont la formation semble associée à la cristallisation de phases silicatées au gadolinium. La stœchiométrie du silicate de gadolinium formé à l'interface GZ/ SiO_2 aura une stœchiométrie qui dépendra du rapport molaire Si : Gd local. Dans le cas d'un large excès de silice (Si : Gd ≥ 1), la réaction mènera à la formation du disilicate :



Pour un rapport molaire Si : Gd < 1 (6 : 9,33), la réaction mènera à la formation d'une phase oxyapatite selon la réaction suivante :



Et de la même manière, pour un rapport molaire Si : Gd proche de 0,5, c'est le monosilicate de gadolinium qui devrait être privilégié :



Ces hypothèses et mécanismes sont appuyés par la présence de traces de phases secondaires à 1300°C pouvant être attribuée à l'ensemble des silicates de gadolinium, à savoir l'oxyapatite de gadolinium $Gd_{9,33}(SiO_4)_6O_2$, le monosilicate de gadolinium Gd_2SiO_5 et le disilicate de gadolinium de type B $Gd_4Si_3(SiO_4)O_{10}$. Les disilicates de terre rare comportent beaucoup de polymorphes dont la stabilité est dépendante de la température. Le disilicate de gadolinium de type B, de structure cristalline triclinique, est la forme stable à 1400°C rapportée dans la littérature [194,195]. Sa trace à 1300°C est donc plausible. A 1400°C, l'ensemble des silicates de gadolinium semblent fortement cristalliser dans le mélange. De par l'intensité des premiers

pics, la phase de disilicate type B est prédominante dans le milieu parmi ces phases, suivie par l'oxyapatite de gadolinium. Quelques pics de faible intensité sont attribués à la phase de monosilicate à $2\theta = 16^\circ, 29^\circ$ ou 33° . Il est aussi noté, dans cette configuration, que la silice amorphe cristallise en variété cristobalite et devient l'une des phases majoritaires dans le mélange.

Comparativement aux produits théoriques donnés par le diagramme ternaire (**Fig. 3.1**, p. 108), la cristallisation et la stabilité à 1400°C du disilicate de gadolinium sont favorisées par rapport aux autres phases silicatées contenant du gadolinium. Il est également à noter que la durée du traitement thermique ne permet pas de faire réagir entièrement le zirconate avec la silice et d'aboutir aux résultats théoriques du diagramme ternaire. La présence des autres phases silicatées de gadolinium dans le mélange suggère que la cinétique de formation de ces phases est plus rapide par rapport à celle du disilicate, et qu'une cristallisation progressive de ces phases dans le milieu peut avoir lieu.

En outre, la source de zircon dans GZ ([Eq. 3.1], p. 109) ne semble pas réagir avec la silice car le zircon n'est pas détecté dans le milieu. L'absence de zircon est en accord avec les travaux de Poerschke *et al.* [77] et Chellah *et al.* [38] qui mettent en évidence une cristallisation lente de ce dernier lorsque les terres rares de gros cation (Nd^{3+} , Gd^{3+} dans les cas rapportés) sont dans un milieu avec un excès important de silice.

L'ensemble de ces résultats semble confirmer qu'il y ait une dissociation de GZ ([Eq. 3.1]) provoquée par une interdiffusion des espèces Gd^{+III} , O^{-II} et Si^{+IV} à l'interface GZ/ SiO_2 pour former des silicates de gadolinium (selon les réactions [Eq. 3.2] à [Eq. 3.4] et une phase fluorine de GZ recristallisée, dans la zone alors appauvrie en gadolinium selon l'équation [Eq. 3.1] (p. 109).

Ainsi, l'obtention dans des proportions différentes d'oxyapatite et de disilicate de gadolinium est possible dès 1300°C . Un taux initial élevé en silice dans le mélange (88%mol.) semble diminuer la stabilité de l'oxyapatite de gadolinium, dont la cinétique de formation est très élevée en température, au profit de la formation et de la stabilité du disilicate.

3.1.2. Mélange 85%massique GZ – 15%massique SiO_2

Afin de mieux juger de l'influence du taux de silice initial sur la stabilité et la réactivité avec GZ, un mélange avec un faible taux massique de silice amorphe a été porté à haute température pendant 4h (de 1250 à 1400°C). Il s'agit du mélange 85%*m.* GZ – 15%*m.* SiO_2 (amorphe), qui en pourcentage molaire équivaut à $21 \text{ GdO}_{1,5} - 21 \text{ ZrO}_2 - 58 \text{ SiO}_2$.

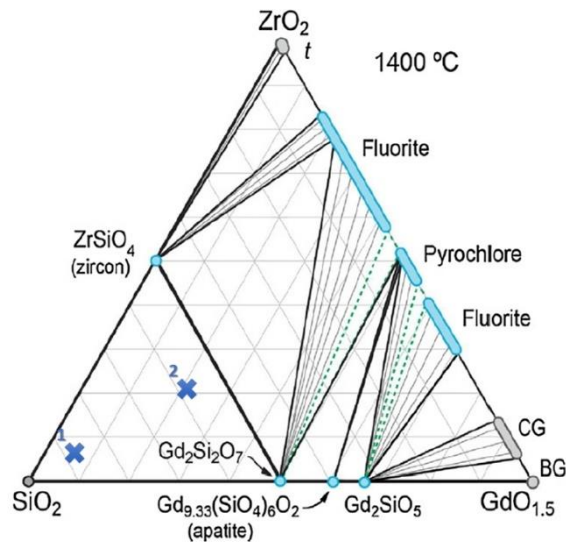


Fig. 3.3 Diagramme de phase ternaire $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-GdO}_{1.5}$ adapté de [59]. Le mélange 85%*m.* GZ – 15%*m.* SiO_2 est indiqué par la croix bleue adossée au chiffre 2

Le mélange rapporté dans le diagramme ternaire (**Fig. 3.3**), se situe toujours dans la même zone que le mélange précédemment décrit. Cela signifie que théoriquement de la silice cristallisée, du disilicate de gadolinium et du zircon devraient être retrouvés à 1400°C. Dans ce cas une proportion nettement plus importante et quasi équivalente de zircon et de disilicate de gadolinium devrait précipiter dans le milieu si le zirconate de gadolinium réagit totalement avec la silice.

Les analyses DRX présentées **Fig. 3.4** indiquent une réactivité différente de ce mélange GZ – SiO_2 amorphe porté en température. Les diffractogrammes montrent la formation dès 1250°C de traces de monosilicate de gadolinium. Des pics de diffraction appartenant à l'une des phases fluorines, riches en gadolinium, de formule $\text{Gd}_{0,3}\text{Zr}_{0,7}\text{O}_{1,85}$ sont également détectés à cette température.

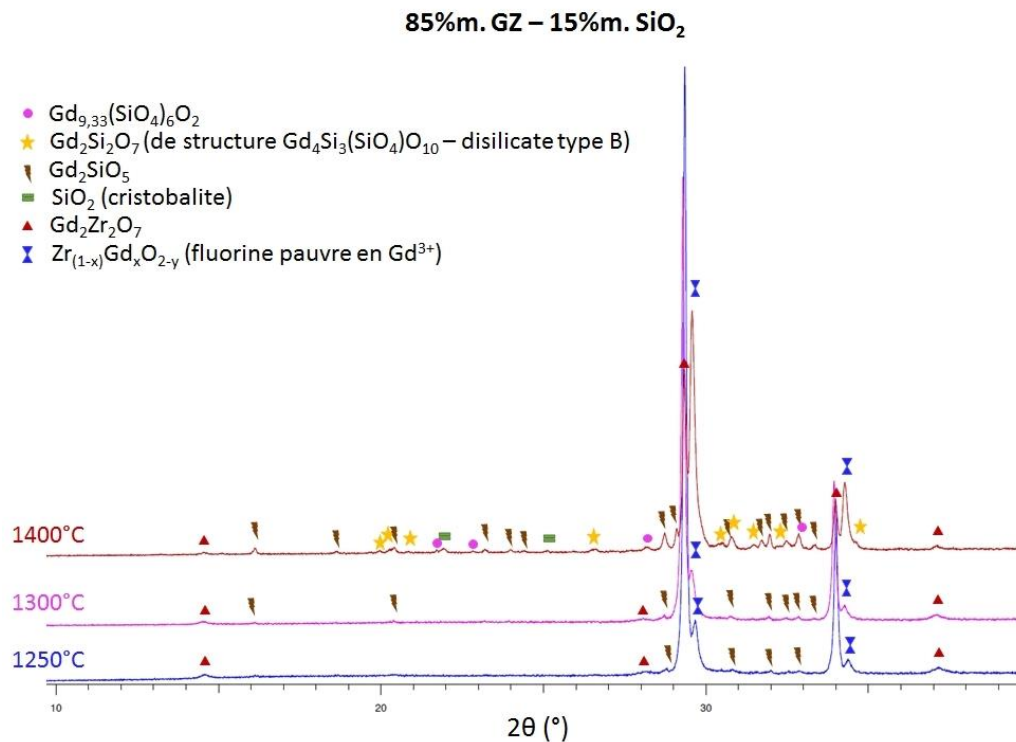


Fig. 3.4 Evolution en température des phases issues du mélange de poudre 85%*m.* GZ – 15%*m.* SiO₂ amorphe

A 1400°C, la stabilité des phases évolue et des pics appartenant aux phases du disilicate de gadolinium et de la silice cristallisée (cristobalite) apparaissent également. De l'oxyapatite de gadolinium peut aussi être détectée sous forme de traces à cette température. Les pics principaux de GZ diminuent quant à eux de quasiment 2/3 en intensité entre 1250°C et 1400°C. Ils sont remplacés par des pics très intenses correspondant à une phase fluorine recristallisée Gd_{0,3}Zr_{0,7}O_{1,85} qui pourrait provenir de la diffusion et l'appauvrissement en espèces Gd^{III} et O^{-II} de GZ, au profit de phases silicatées au gadolinium, à proximité de l'interface solide GZ et SiO₂ selon la réaction [Eq. 3.1] proposée précédemment (p. 109). Cette phase devient alors la phase à base de zircon majoritaire dans le milieu.

L'intensité des pics du monosilicate de gadolinium augmente également à 1400°C, signifiant que la concentration de cette phase croît dans le mélange en même temps que la silice amorphe et les autres phases silicatées cristallisent (cf. réactions [Eq. 3.2] à [Eq. 3.4], p. 109). L'ensemble de ces données montre que 58%*mol.* de silice est suffisant pour déstabiliser la phase pyrochlore à haute température et promouvoir la recristallisation de fluorine appauvrie en gadolinium, par l'activation de la diffusion du gadolinium vers la silice, pour former des silicates.

La phase de disilicate devrait être la seule identifiée parmi les produits contenant du gadolinium d'après les données du diagramme ternaire à 1400°C, or Gd₂SiO₅ est précipité préférentiellement dans ce milieu et reste une phase stable après 4h d'exposition à 1400°C. Les résultats obtenus permettent de mettre à nouveau en exergue la lente cinétique de formation du disilicate de gadolinium par rapport aux autres silicates de gadolinium.

Enfin, ces résultats DRX montrent que le taux de silice initial en mélange avec le zirconate de gadolinium impacte directement sur la nature et le ratio des phases produites stables pour des températures et des paliers identiques.

3.1.3. Conclusions sur les mélanges GZ – SiO₂

Ces résultats ont montré que **la seule présence de silice, sous forme amorphe, suffit à déstabiliser dès 1250-1300°C le zirconate de gadolinium.**

L'exposition de GZ à cette source de silice en diverses proportions et diverses températures a permis de mettre en évidence que la stabilité des silicates de gadolinium en température diffère selon le taux apporté en silice dans le mélange. **Le disilicate de gadolinium est stable à 1400°C dans les deux mélanges testés (50%m. et 15%m. en silice) tandis qu'il faut un taux supérieur à 15%m. en silice amorphe en mélange pour garantir la présence d'une phase d'oxyapatite stabilisée à 1400°C.**

Les résultats de DRX donnent aussi une indication détournée sur la cinétique de formation des phases silicatées dans ces mélanges GZ – SiO₂. **Le disilicate de gadolinium a ainsi la cinétique de formation la plus lente** dans les deux mélanges car l'ensemble des produits intermédiaires avec la silice, à savoir Gd₂SiO₅ et Gd_{9,33}(SiO₄)₆O₂, sont retrouvés après 4h de traitement thermique à 1400°C alors que le disilicate devrait être la seule phase silicatée stable dans la région du diagramme ternaire étudié.

La réactivité de GZ est ensuite évaluée en présence d'une autre source de silicium non-oxydée et sous forme cristalline à température ambiante : le carbure de silicium SiC. L'objectif est de vérifier si la réactivité du mélange est analogue à celle du mélange GZ – SiO₂ et si ce composé peut apporter une résistance chimique supplémentaire face aux CMAS des revêtements de GZ.

3.2. Réactivité sous forme de poudre du zirconate de gadolinium avec le carbure de silicium

Un mélange 50%m. GZ – 50%m. SiC a été porté à différentes températures allant de 1100 à 1300°C avec un palier de 4h. La poudre de β-SiC a un diamètre médian en volume d50_v = 1µm.

La conversion molaire de ce mélange indique la présence d'un excès en carbure SiC et donne les ratios suivants : 6 GZ – 94 SiC en pourcentage molaire. Il est à noter que le carbure de silicium réagit et s'oxyde en silice dès 1200°C sous air [90]. Ainsi, 1 mole de SiC peut être considérée comme 1 mole de SiO₂ à haute température. La conversion du mélange GZ – SiC en oxydes simples du diagramme ternaire (**Fig. 3.5**) équivaut au mélange : 4 GdO_{1,5} – 4 ZrO₂ – 92 SiO₂ en pourcentage molaire. Il est très proche du point n°1 du mélange 50%m. GZ – 50%m. SiO₂ et devrait donner à 1400°C une forte production de silice et un mélange équimolaire de quelques pourcents de zircon et de disilicate de gadolinium.

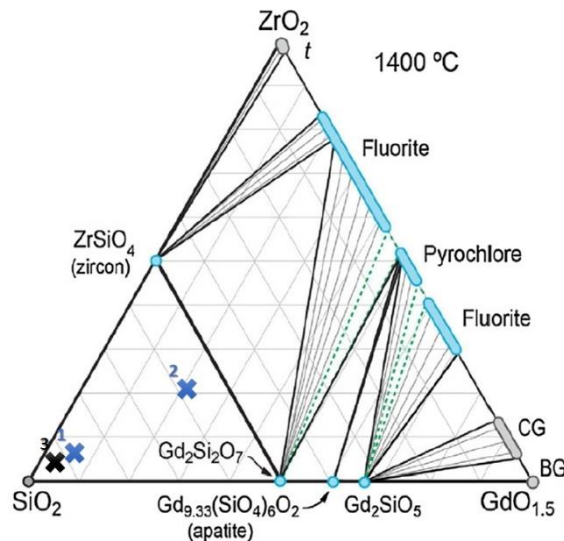


Fig. 3.5 Diagramme de phase ternaire $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-GdO}_{1,5}$ adapté de [59]. Le mélange GZ – SiC est indiqué par la croix noire associée au chiffre 3

Les diffractogrammes présentés **Fig. 3.6** montrent d'abord la dissociation et recristallisation progressive dès 1250°C , en présence d'une source de silicium, du zirconate de structure pyrochlore en phase fluorine appauvrie en Gd^{3+} (entre 18 et 30%mol. d'après les fiches d'indexation JCPDS correspondantes). Ces phases fluorines apparaissent dans ce cas à plus basse température (entre 50 et 150°C plus bas) que lorsque GZ est en présence d'une source de silice amorphe (cf. **Fig. 3.2** et **Fig. 3.4** p. 108 et 112). Cette différence en température peut être due à l'enthalpie de formation très basse de la silice comparativement au carbure de silicium (respectivement $\Delta H^\circ_{\text{SiC}} = -17,2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $\Delta H^\circ_{\text{SiO}_2} = -217,7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$), qui facilite thermodynamiquement l'oxydation du carbure en silice dès 1200°C sous air [90]. La réactivité de cette phase silicatée intermédiaire, vraisemblablement cristallisée mais dont la nature cristallographique reste encore à déterminer, avec le zirconate de gadolinium est difficilement comparable à celle de la silice amorphe étudiée précédemment. Or, la cinétique de diffusion des espèces dans un solide est directement liée à la structure cristalline. Ainsi, la différence de températures entre les réactions avec la phase pyrochlore GZ en fonction de la source de silice indique que la nature cristallographique de la silice pourrait avoir un impact sur la réactivité et la diffusion des espèces à l'interface entre ces deux solides. Aucune phase à base de silice autre que le SiC n'est détectée à 1250°C , la réaction de dissociation de GZ et de recristallisation en phases fluorines ([Eq. 3.1], p. 109) doit avoir lieu au fur et à mesure de la transformation SiC en SiO_2 .

Les pics principaux de GZ diminuent de $3/4$ en intensité au total entre 1100 et 1300°C . Le pic principal de SiC diminue apparemment aussi de $3/4$ en intensité dans cette fourchette de températures, sans pour autant disparaître à 1300°C . L'oxydation du SiC sous air ne semble donc pas totale. Quelques traces de silice cristallisée (cristobalite) sont détectées à 1300°C avec un pic de très faible intensité à 25° . Ces évolutions semblent confirmer le fait que la silice formée réagit rapidement en contact avec GZ du fait de l'interdiffusion probable des ions constitutifs de la silice et/ou de $\text{GdO}_{1,5}$. Des silicates de gadolinium vont alors cristalliser progressivement selon les réactions [Eq. 3.2], et/ou [Eq. 3.3] et [Eq. 3.4] (p. 109).

Les phases de silicates de gadolinium sont visibles à partir de 1300°C. La phase de disilicate de gadolinium apparaît, sous la forme de la variété cristalline triclinique $Gd_4Si_3(SiO_4)O_{10}$. Ces pics observés, de faible intensité à 1300°C, correspondent à l'émergence de premiers cristaux et sont donc cohérents avec les données de la littérature démontrant la stabilité de cette phase à 1400°C. A nouveau, cette identification est analogue à celle du mélange n°1 où la source de silice amorphe est présente en quantité similaire. Certains des pics du disilicate se confondent avec les pics principaux de la phase d'oxyapatite $Gd_{9,33}(SiO_4)_6O_2$ ce qui rend difficile la confirmation de la présence de cette phase dans le mélange. Seul l'épatement du pic de disilicate à 33° (échelle 2θ), dans les limites de détection, suggère cette possible présence.

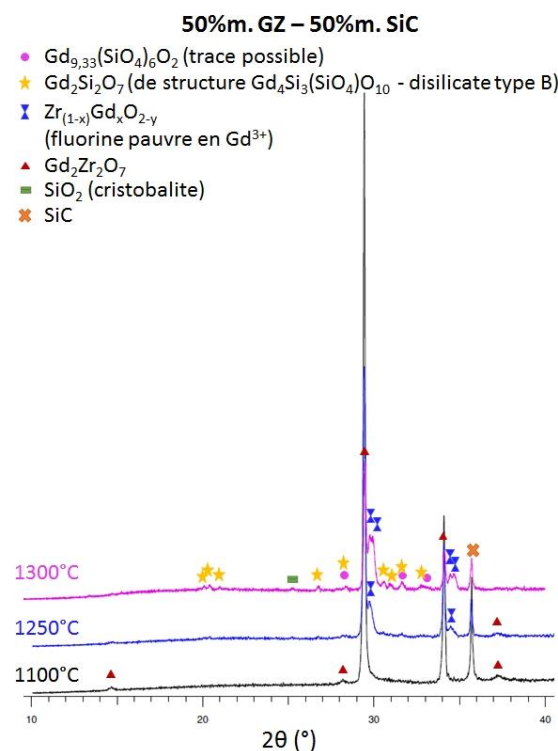


Fig. 3.6 Evolution en température des phases du mélange 50%*m.* GZ – 50%*m.* SiC après diffraction des rayons X

En comparaison aux produits prévus par le diagramme ternaire (**Fig. 3.5**), ces résultats montrent que le zirconate de gadolinium réagit plus difficilement après 4h d'exposition à 1300°C par le carbure. De même, la formation de zircon n'est pas non plus favorisée dans cette configuration d'essai, sûrement du fait de sa cinétique de formation très lente (ou de diffusion très lente de ces espèces), au profit d'une phase fluorine dopée au gadolinium. Néanmoins, en accord avec le diagramme ternaire, le carbure de silicium favorise la formation du disilicate dans le milieu.

Il ressort donc de ces essais une **réactivité importante à haute température (1300°C) entre les matériaux GZ et SiC lorsque SiC est en large excès (50%*m.*)**, menant à la **formation préférentielle d'une phase de disilicate de gadolinium** et de traces de silice cristallisée dans le mélange. **Ces résultats mettent aussi en lumière la forte déstabilisation du zirconate de**

gadolinium par diverses sources de silicium, présent dans des oxydes amorphes ou un carbure cristallin. Les produits de réaction sont analogues lorsque GZ est exposé à la même quantité de source siliceuse.

3.3. Elaboration et réactivité intrinsèque des revêtements composites GZ – SiC par traitement thermique

Les revêtements SPS composites GZ – SiC monocouches ont été projetés dans des ratios matériaux GZ/SiC 95/5, 85/15 et 50/50 en pourcentage massique à partir d'une suspension unique, et selon les paramètres de tir établis précédemment (cf. introduction au chapitre, p. 100). Ces revêtements ont ensuite été portés à 1250°C pendant 1h. Les paragraphes suivants détaillent la stabilité, la réactivité des phases et la morphologie des revêtements avant et après le traitement thermique.

3.3.1. Analyse des phases par DRX

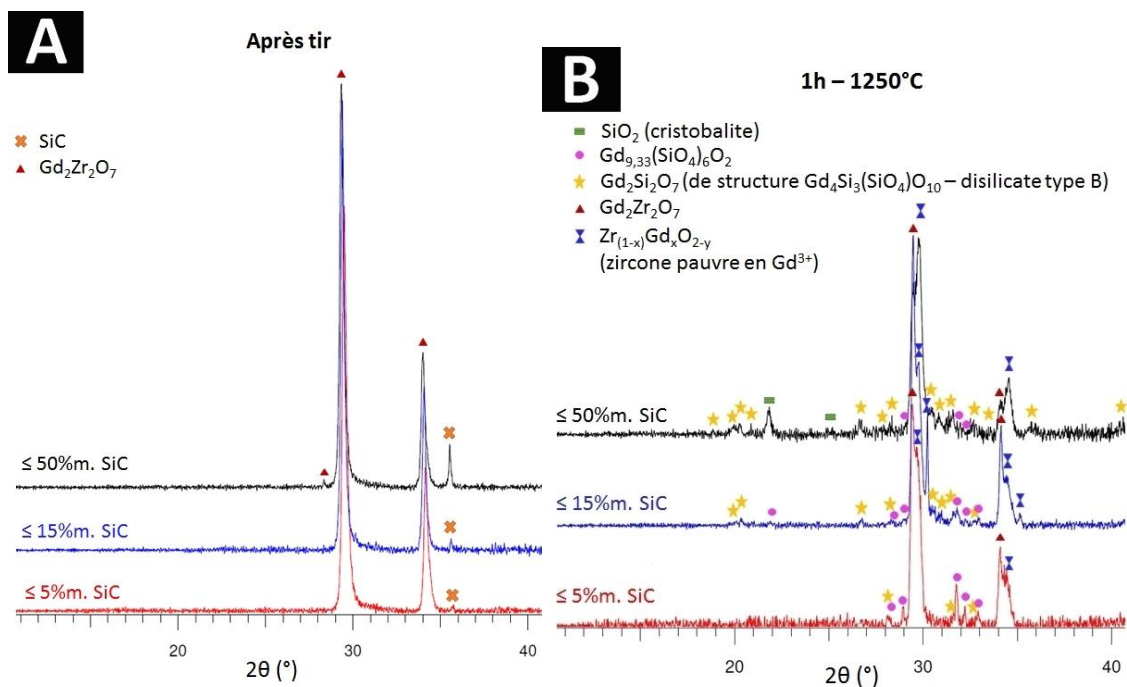


Fig. 3.7 Diffractogrammes (A) des revêtements GZ – SiC après tir, (B) après traitement thermique pendant 1h-1250°C

Les diffractogrammes **Fig. 3.7** (A) montrent que le SiC, présent en suspension, est retrouvé dans l'ensemble des revêtements après tir. Ces diffractogrammes montrent aussi la bonne adéquation entre l'augmentation de l'intensité du pic principal de SiC et l'augmentation du taux massique en SiC dans la suspension initiale. Concernant le revêtement au plus bas taux attendu en SiC (suspension initiale de 95% m. GZ – 5% m. SiC), le carbure de silicium reste difficilement détectable par DRX. L'évaluation visuelle des dépôts obtenus après tir montre, pour autant, une présence de SiC clairement identifiable sur l'ensemble des composites du fait de sa couleur noire caractéristique (voir **Fig. 3.8**). Concernant le zirconate, il est aussi bien retrouvé dans l'ensemble des revêtements. Enfin, aucune réaction entre ces deux phases ne

semble avoir eu lieu au cours de la projection thermique car aucune phase secondaire n'est identifiée après tir.

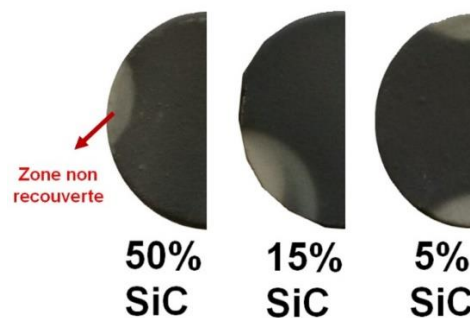


Fig. 3.8 Photographies de revêtements composites GZ – SiC après projection SPS. Les zones blanchâtres non recouvertes correspondent aux points de fixation des substrats sur le porte-substrat

Après le traitement thermique d'une heure à 1250°C, les diffractogrammes (**Fig. 3.7** (B)) montrent la présence de nouvelles phases silicatées au sein de l'ensemble des revêtements composites, confirmant la présence initiale d'une phase comportant du silicium dans chaque revêtement avant traitement. Les phases d'oxyapatite de gadolinium $Gd_{9,33}(SiO_4)_6O_2$ et de disilicate de gadolinium $Gd_4Si_3(SiO_4)O_{10}$ sont détectées dans tous les revêtements. Le zirconate pyrochlore est à nouveau recristallisé préférentiellement en fluorine de formule chimique $Gd_{0,3}Zr_{0,7}O_{1,85}$ dans l'ensemble des dépôts après ce traitement thermique, par interdiffusion de Gd^{+III} , O^{-II} et Si^{+IV} à l'interface GZ/SiO₂ (cf. [Eq. 3.1] p. 109). La réactivité des phases de SiC et de GZ au sein des revêtements est donc très analogue à celle des poudres détaillées précédemment (paragraphe **3.2**, p. 113-116).

La concurrence entre la formation et la stabilité des deux phases silicatées à 1250°C semble, de même, directement liée au taux initial de SiC en suspension (cf. [Eq. 3.2] à [Eq. 3.3] p. 109). Le revêtement contenant le moins de SiC ($\leq 5\%m.$) précipite principalement de l'oxyapatite. Quelques épaulements de pics de l'oxyapatite peuvent être attribués à la présence de traces de disilicate. Dans le cas du revêtement contenant le plus de SiC ($15\%m. \leq x_{SiC} \leq 50\%m.$), cette situation s'inverse en faveur de la phase de disilicate où quelques élargissements de pics peuvent alors être attribués à des traces d'oxyapatite.

De manière similaire, l'intensité des pics de fluorine dopée en gadolinium est proportionnelle au taux initial de SiC en suspension. Il est aussi possible de noter l'apparition de la zirconite quadratique $Gd_{0,07}Zr_{0,93}O_{1,965}$ (pic à $2\theta = 35^\circ$) dans le cas du revêtement contenant le taux intermédiaire en SiC ($\leq 15\%m.$). Enfin, de la silice cristallisée sous forme de cristobalite est détectée dans le revêtement contenant le plus de SiC.

Si les mélanges initiaux de poudre en suspension 50/50 et 85/15 GZ – SiC sont placés sur le diagramme ternaire SiO₂-ZrO₂-GdO_{1,5} (**Fig. 3.9**), seules les phases de silice, de zircon, de disilicate de gadolinium et de fluorine devraient être formées dans l'hypothèse d'une réaction totale des réactifs. La position du mélange n°5 (mélange 95/5 GZ – SiC) pourrait suggérer une plus forte probabilité de formation d'oxyapatite de gadolinium selon l'évolution de la transformation de GZ en espèces Gd^{+III} et O^{-II} par le SiC. Les deux autres mélanges devraient favoriser l'apparition du disilicate dans le cas de cette transformation.

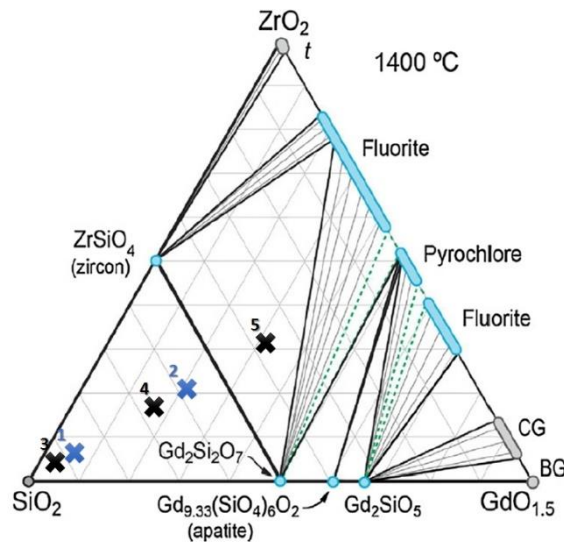
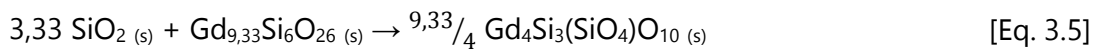


Fig. 3.9 Diagramme de phase ternaire $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-GdO}_{1,5}$ adapté de [59]. Les mélanges initiaux en suspension sont indiqués par des croix noires avec des chiffres dont l'ordre vient comme suit : 3= 50%*m.* GZ – 50%*m.* SiC, 4= 85%*m.* GZ – 15%*m.* SiC, 5= 95%*m.* GZ – 5%*m.* SiC

D'après la littérature [77,80], la phase d'oxyapatite est la phase la plus rapide à se former à 1250°C, lorsque GZ est en contact avec une source siliceuse. La persistance de l'oxyapatite dans les revêtements à plus forts taux en SiC est une indication que cette phase est continuellement cristallisée dans ces revêtements. Cette phase pourrait progressivement réagir et s'enrichir d'un excès de silicium selon la réaction suivante (en prenant pour source de silicium la silice dans cet exemple) :



Cette réaction n'est pas totale après une heure de chauffe à 1250°C, en effet la cinétique de formation du disilicate devrait être plus lente à cette température dans le revêtement. Cette dernière observation rejoint les tendances cinétiques relevées dans le mélange de poudre.

En résumé, la projection par SPS de suspensions contenant du GZ et du SiC est possible pour les paramètres de tir testés. Les deux phases sont présentes au sein des revêtements après tir sans réaction entre les matériaux. Après traitement thermique à 1250°C pendant 1h, la cristallisation de phases d'oxyapatite et de disilicate de gadolinium est constatée. La présence et la proportion de ces produits de réaction sont dépendantes du taux initial en SiC dans le revêtement. Un taux important favorise la formation du disilicate de gadolinium, un faible taux favorise la formation de l'oxyapatite. Des phases secondaires de fluorine ou de zircon quadratique ainsi que de la silice sont aussi détectées par DRX après le traitement thermique, leur présence étant aussi liée à la proportion de SiC dans le revêtement.

3.3.2. Observations et analyse spectrométrique des revêtements composites

L'étude en section des revêtements donne lieu aux observations suivantes (**Fig. 3.10**). Les revêtements GZ – SiC après tir sont ainsi tous d'aspect « denses » avec quelques fissurations

verticales. Le contraste chimique offert par les électrons rétro-diffusés permet de distinguer les inclusions granulaires de SiC (en gris foncé voire noir) entre les lamelles de GZ (en blanc) pour les revêtements à $x_{SiC} \leq 15\%$ ou 50% m (Fig. 3.10 (B) (C)). De plus, la répartition du SiC et du GZ dans ces revêtements semble relativement homogène. Les cartographies élémentaires édifiées par spectrométrie EDS montrent que le silicium n'est pas distingué dans le revêtement comportant le plus faible taux en SiC ($\leq 5\%$ m., Fig. 3.10 (D)), corroborant les résultats DRX (Fig. 3.7, p. 116). Pour les revêtements à plus fort taux en SiC, les cartographies de l'élément Si mettent en lumière la concentration des inclusions de SiC dans le revêtement selon ce taux. Les cartographies des éléments Zr et C sont quant à elles reportées en annexe (p. 246).

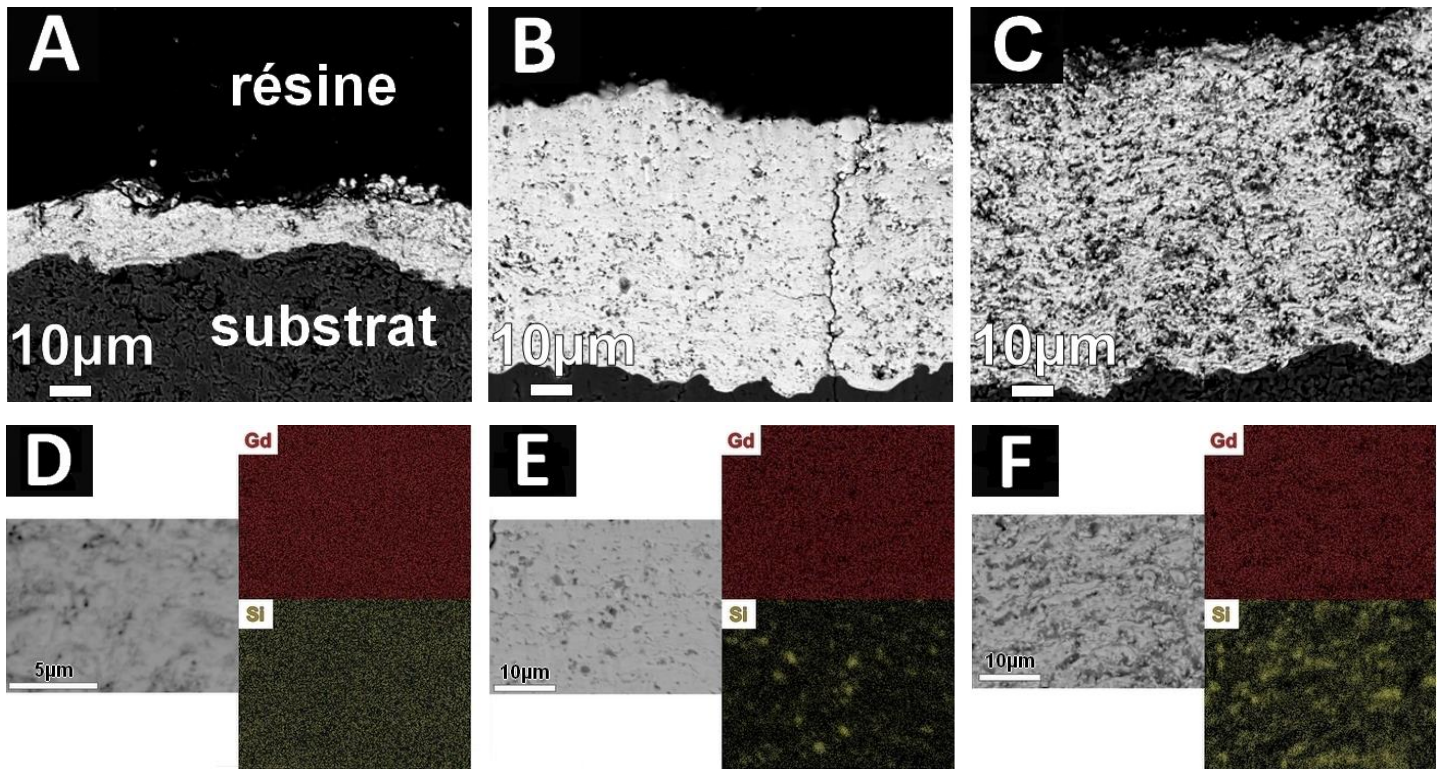


Fig. 3.10 Micrographies (A,B,C) des revêtements composites GZ – SiC et cartographies EDS (D,E,F) associées (élément Gd et Si) après tir SPS. (A) et (D) correspondent à la micrographie et la cartographie du revêtement à $\leq 5\%$ m. de SiC, (B) et (E) caractérisent le revêtement à $\leq 15\%$ m. de SiC, enfin (C) et (F) caractérisent le revêtement à $\leq 50\%$ m. de SiC

Après le traitement thermique à 1250°C pendant 1h (Fig. 3.11), les micrographies montrent une certaine densification visuelle des revêtements, qui n'a pu être quantifiée par analyses d'images, la porosité et les inclusions de SiC étant en nuance de gris. Les cartographies indiquent que quelques inclusions de SiC sont toujours repérables pour le revêtement à $x_{SiC} \leq 50\%$ m. après le traitement thermique (cartographies supplémentaires des éléments C et Zr en annexe, p. 249). Ces cartographies montrent aussi que l'élément silicium a diffusé autour des inclusions initiales de SiC vers la matrice riche en gadolinium. Ces zones riches en silicium et gadolinium pourraient alors correspondre aux phases de silicates de gadolinium détectées par DRX. Ces observations montrent aussi que ce traitement thermique et l'apparition des nouvelles phases ne sont pas néfastes à l'intégrité morphologique des revêtements.

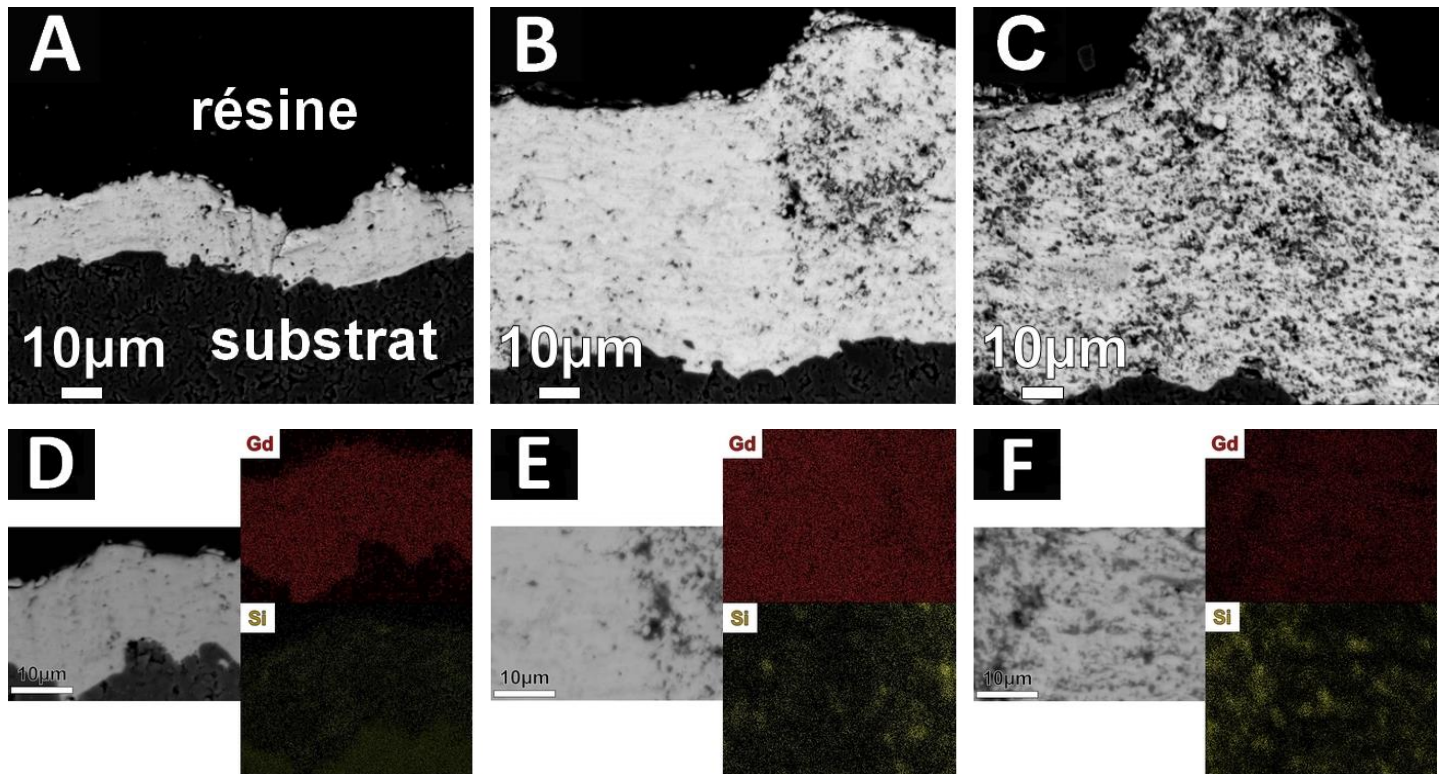


Fig. 3.11 Micrographies (A,B,C) des revêtements composites GZ – SiC et cartographies EDS (D,E,F) associées (élément Gd et Si) après traitement thermique à 1250°C-1h. (A) et (D) correspondent à la micrographie et la cartographie du revêtement à $\leq 5\%$ m. de SiC, (B) et (E) caractérisent le revêtement à $\leq 15\%$ m. de SiC, enfin (C) et (F) caractérisent le revêtement à $\leq 50\%$ m. de SiC

3.3.3. Conclusions sur l'élaboration et la réactivité des revêtements composites GZ – SiC

L'ensemble des résultats présentés ici stipule que **l'élaboration de revêtements composites d'aspect dense et contenant seulement les phases cristallines de GZ et SiC est possible pour les conditions de tir testées. Ces phases sont réparties de manière relativement homogène dans l'épaisseur des revêtements.** Toutefois, **ces phases ne sont pas stables** en température. Un traitement thermique à **1250°C** d'une heure suffit à cristalliser un ensemble de phases silicatées et de zircons pauvres en gadolinium. Cette réactivité corrobore avec la réactivité du mélange de poudre GZ – SiC détaillée auparavant. Ainsi, **plus le taux initial en SiC est élevé (> 15% m.), plus la formation de disilicate de gadolinium sera favorisée dans le revêtement à 1250°C.** Au contraire, **plus ce taux diminue (< 15% m.) et plus l'oxyapatite de gadolinium cristallisera préférentiellement.** La quantité de **fluorine appauvrie en gadolinium et de silice cristallisée à 1250°C est aussi dépendante du taux de SiC et croît proportionnellement à ce taux.** Les cartographies EDS après traitement thermique mettent en évidence la formation de zones riches en silicium et gadolinium au-delà des inclusions initiales de SiC dans le revêtement, ce qui indique la formation d'oxyapatite et/ou de disilicate de gadolinium dans l'épaisseur des revêtements. **Ces nouvelles phases ne nuisent pas à l'intégrité des revêtements après ce court traitement thermique (1h).**

3.4. Conclusions sur la réactivité du zirconate de gadolinium en présence de sources de silicium et conséquences sur les barrières thermiques GZ – SiC envisagées

Cette partie avait pour but d'identifier la stabilité et la réactivité en température du zirconate de gadolinium au contact de diverses sources de silicium.

Le zirconate de gadolinium est déstabilisé par la présence de l'oxyde amorphe de silice ou du carbure de silicium cristallin dès 1250°C. Un phénomène d'interdiffusion entre les espèces en phase solide semble se produire à l'interface GZ/source de silice. **Ce phénomène conduit majoritairement à la cristallisation de l'oxyapatite et du disilicate de gadolinium, (lorsque le taux de la source de silicium dépasse 5%_m. en mélange avec le zirconate).** Le défaut conséquent en Gd^{+III} et O^{-II} provoquerait dans un même temps la transformation de GZ en une phase **fluorine faiblement dopée au gadolinium.** **La proportion et la composition de ces phases sont liées au taux initial de la source de silicium.** Pour des **taux supérieurs à 15%_m.** **la formation du disilicate est privilégiée** dans l'ensemble des cas étudiés. De plus, **la nature non-oxyde de la source de silicium semble jouer un rôle sur la stabilité des produits en température.** En moyenne, **les phases d'oxyapatite et de disilicate de gadolinium sont rapportées 100°C plus bas lorsque la source** en contact avec le zirconate **est d'origine non-oxyde.**

L'étude de la stabilité et la réactivité des revêtements monocouches composites GZ – SiC a montré la possibilité de former *in situ* du disilicate et de l'oxyapatite de gadolinium dès 1250°C après 1h de traitement thermique. De plus, les observations MEB et cartographies EDS ont pu démontrer que **la formation de ces nouvelles phases dans le revêtement composite ne semble pas préjudiciable à la tenue de la morphologie initiale dense du revêtement.** En particulier, **ces caractéristiques pourraient être favorables à une meilleure résistance à l'infiltration du CAS.** C'est en effet ce qu'avance Poerschke et al. [77] vis-à-vis de l'évolution de la viscosité des CMAS lorsqu'ils réagissent avec le revêtement. Ils expliquent que toute réaction qui diminue la concentration de SiO_2 dans le verre CMAS en diminue sa viscosité et donc accélère l'infiltration du verre liquide dans les porosités du revêtement. A l'inverse, **si les réactions du revêtement avec le CMAS ont tendance à épuiser les réserves de CaO du verre, alors la viscosité du liquide augmente ce qui freine l'infiltration.** **La formation *in situ* de disilicate de gadolinium et d'oxyapatite de gadolinium dans le revêtement,** avant contact avec les CMAS, **pourrait aider** en ce sens, **en favorisant plutôt les réactions avec la chaux présente dans le réseau vitreux.**

4. Réactivité du zirconate de gadolinium en présence d'une source de calcium

Afin de mieux aborder la stabilité du zirconate de gadolinium en présence de multiples oxydes formant le CAS, il est intéressant d'étudier sa réactivité au contact d'une source de calcium. Le choix s'est porté sur l'étude de la réactivité du zirconate de gadolinium avec le fluorure de calcium CaF_2 , car ce matériau a été identifié pour son potentiel effet non-mouillant aux CMAS

et sera utilisé pour l'élaboration de revêtements SPS composites GZ – CaF₂ caractérisés par la suite.

4.1. Réactivité sous forme de poudre du zirconate de gadolinium avec le fluorure de calcium

Un mélange 50%*m.* GZ – 50%*m.* CaF₂ a été porté à différentes températures allant de 1100 à 1250°C avec un palier de 4h. La poudre de CaF₂ a un diamètre médian en volume d_{50v} compris entre 1 et 2,3µm après attrition (cf. chapitre 2, paragraphe 1.2, p. 64-67). De fait, dans un raisonnement analogue au carbure de silicium SiC, il est possible de considérer qu'une mole de CaF₂ est équivalente à une mole de CaO dès 1100°C. La conversion molaire de ce mélange en oxydes simples donne les ratios suivants (en pourcentage molaire) : 7 GdO_{1,5} – 7 ZrO₂ – 86 CaO.

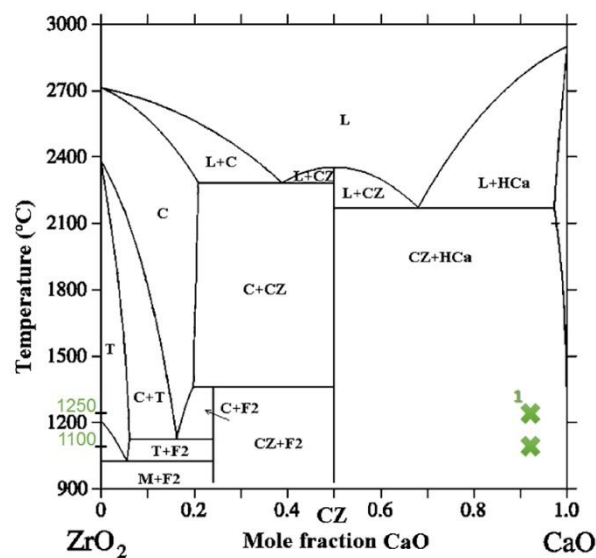


Fig. 4.1 Diagramme de phase ZrO₂-CaO, adapté de [196]. Les notations correspondent aux phases suivantes : L= liquidus, CZ= CaZrO₃, HCa= CaO cubique, C= ZrO₂ cubique, T= ZrO₂ quadratique, M= ZrO₂ monoclinique, F2= Ca₆Zr₁₉O₄₄. Le mélange ZrO₂ – CaO équivalent au mélange GZ – CaF₂ porté en température est noté par les croix vertes et le numéro 1

Il a été vu précédemment que GZ avait la possibilité de réagir avec de la silice par interdiffusion d'espèces à l'état solide, provoquant sa transformation en une phase fluorine dopée au gadolinium (réaction [Eq. 3.1], p. 109) et des phases silicatées au gadolinium (vraisemblablement dans la zone la plus riche en silice). Dans le cas d'un apport de calcium dans le milieu et dans l'hypothèse que la re-précipitation de GZ en fluorine est maintenue, le diagramme binaire ZrO₂-CaO (**Fig. 4.1**) montre que la zirconite formée pourrait réagir et former une phase pérovskite de formule CaZrO₃. Afin de pouvoir placer ce mélange sur le binaire ZrO₂-CaO, seules les proportions de zirconite et de chaux ont été considérées. Les ratios correspondants valent alors 8 ZrO₂ – 92 CaO (%mol.). L'ensemble de ces rapports molaires font état d'un très fort excès de chaux qui devrait être présent dans le mélange. D'après le diagramme binaire, la présence de chaux cubique et de pérovskite sont possibles aux températures étudiées si la présence de ZrO₂ est confirmée et sa réaction avec CaF₂ est totale.

Les analyses DRX du mélange 50%*m.* GZ – 50%*m.* CaF₂ présentées **Fig. 4.2** font état de traces de pérovskite CaZrO₃ dès 1100°C. Les pics du zirconate et du fluorure sont toujours très intenses après ce traitement thermique de 4h. Avec l'augmentation de la température de 1100 à 1250°C, ces pics diminuent d'environ 1/5 (soit 20%) dans le cas de GZ et d'environ 1/3 dans le cas de CaF₂ tandis que les pics de la phase pérovskite augmentent. La présence de Gd₂ZrO₅ est également détectée à partir de 1250°C en quantité non négligeable.

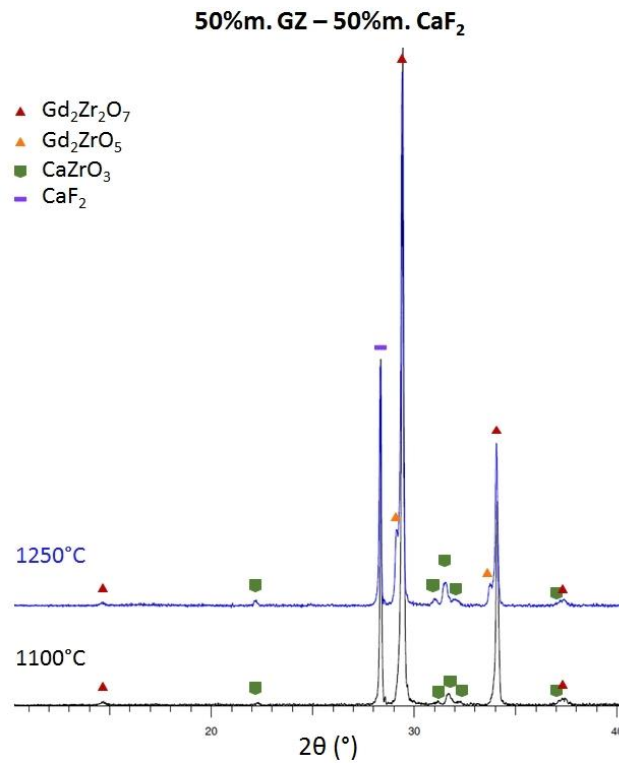
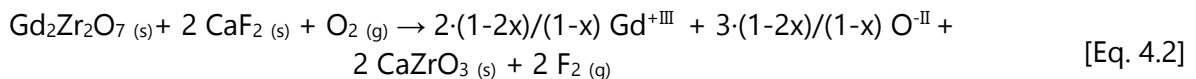
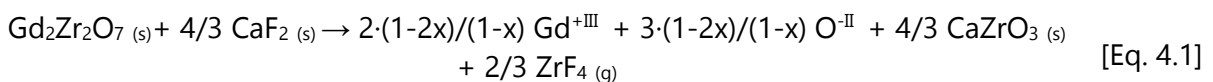


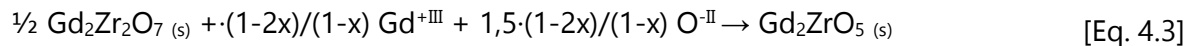
Fig. 4.2 Evolution en température des phases du mélange de poudres 50%*m.* GZ – 50%*m.* CaF₂ après diffraction des rayons X

L'apparition de la phase pérovskite CaZrO₃ confirme le fait que la phase GZ est déstabilisée dès 1100°C d'une manière similaire qu'en présence de sources de silicium (réactions [Eq. 3.1], p. 109 et [Eq. 4.1] ou [Eq. 4.2]). La zircone formée va pouvoir réagir avec l'excès de CaF₂ présent, expliquant ainsi la formation de la phase pérovskite attendue, selon le diagramme binaire **Fig. 4.1**. Les réactions proposées sont les suivantes :



Plusieurs gaz halogénés peuvent se former en réaction entre la zircone intermédiaire et le fluorure de calcium. De la même façon, le fluor de CaF₂ peut réagir avec le gadolinium ou l'ion aluminium du creuset pour former des gaz halogénés métalliques GdF₃ et AlF₃. D'après la thermodynamique $\Delta G^\circ_{1300^\circ\text{C}} < -12,5\text{kcal}$ dans le cas d'une réaction entre ZrO₂ et CaF₂ amenant au produit ZrF₄ (g). Cette réaction ([Eq. 4.1]) semble donc favorisée comparativement à un départ de fluor F₂ gazeux ($\Delta G^\circ_{1250^\circ\text{C}} = 111,7\text{kcal}$) proposé par la réaction [Eq. 4.2].

La formation de la phase Gd_2ZrO_5 à $1250^\circ C$ s'explique alors par le fait que les espèces non consommées de Gd^{+III} et O^{II} réagissent avec le zirconate tel que :



La proportion de phases pérovskite $CaZrO_3$ et de fluorure Gd_2ZrO_5 formées est donc directement liée aux quantités de GZ et CaF_2 consommées. Dans ce cas, il semble qu'il y ait une interdiffusion entre le calcium et le zirconium à l'interface GZ/ CaF_2 associée à une diffusion en phase vapeur de fluorure de zirconium.

L'absence de chaux confirme que l'ensemble des ions Ca^{2+} du CaF_2 réagit avec GZ pour former rapidement la phase pérovskite qui semble plus stable thermodynamiquement. Ces résultats sont en partie en accord avec le positionnement du mélange n°1 sur le diagramme binaire ZrO_2 - CaO (**Fig. 4.1**), montrant la stabilité de la pérovskite à ces températures pour ce mélange.

L'ensemble de ces résultats montrent donc que **le zirconate de gadolinium est également fortement déstabilisé par une source de calcium et/ou de gaz halogénés** (CaF_2 dans ce cas et en large excès), et ceci **dès $1100^\circ C$** . **La précipitation de la phase pérovskite $CaZrO_3$ est favorisée** dans le mélange **et est stable** en température de **$1100^\circ C$ à $1250^\circ C$** .

4.2. Elaboration et réactivité intrinsèque des revêtements composites GZ – CaF_2 par traitement thermique

Les revêtements SPS composites GZ – CaF_2 monocouches ont été projetés dans des ratios matériaux analogues aux revêtements GZ – SiC, c'est-à-dire dans des ratios GZ/ CaF_2 95/5, 85/15 et 50/50 en pourcentage massique afin de pouvoir comparer plus aisément la réactivité entre les composites, notamment ultérieurement face au CAS. Les paramètres de tir restent aussi inchangés. Ces revêtements ont aussi été portés à $1250^\circ C$ pendant 1h. Les paragraphes suivants détaillent la stabilité, la réactivité des phases et la morphologie des revêtements avant et après le traitement thermique.

4.2.1. Analyse des phases par DRX

La figure **Fig. 4.3** montre l'évolution des phases dans les revêtements après projection puis après le traitement thermique à $1250^\circ C$ pendant 1h. Après projection, les phases de GZ et de CaF_2 sont présentes dans deux des trois types de composite SPS, à savoir ceux issus des suspensions contenant 15 ou 50%*m.* de fluorure. L'intensité du pic de CaF_2 augmente, à nouveau, proportionnellement à la quantité de fluorure présente dans la suspension initiale. Un pic d'alumine est aussi détecté pour deux revêtements. Il provient du substrat en alumine non-revêtu. Dans ces deux revêtements ($x_{CaF_2} \leq 5$ et 15%*m.*), la phase de zircone quadratique, la plus faiblement dopée en Gd^{3+} , $Gd_{0,07}Zr_{0,93}O_{1,965}$ est aussi identifiée.

Après le traitement thermique (**Fig. 4.3** (B)), des traces de la phase pérovskite $CaZrO_3$ sont détectées dans l'ensemble des revêtements, même celui dont la présence de CaF_2 était difficile à déterminer. De plus, ce taux en $CaZrO_3$ dans les revêtements composites semble augmenter

proportionnellement avec le taux initial de fluorure en suspension, ce qui est en accord avec la réaction [Eq. 4.1] (p. 123) établie précédemment.

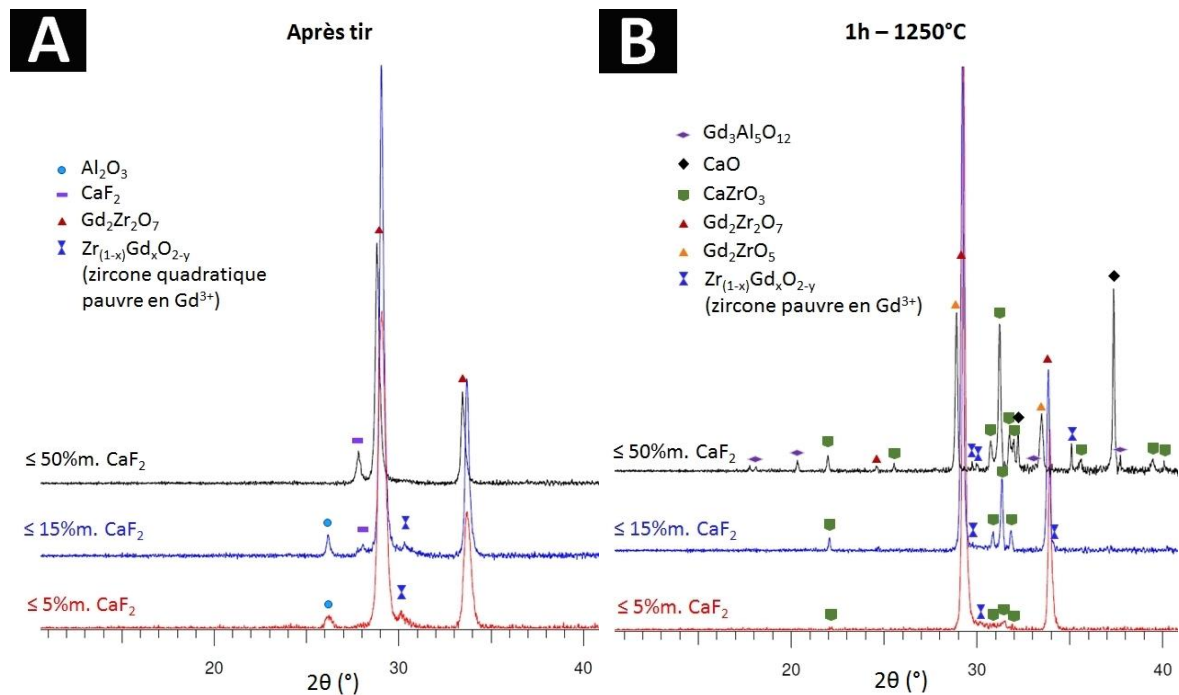
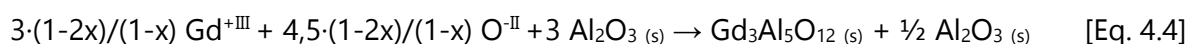


Fig. 4.3 Diffractogrammes (A) des revêtements GZ – CaF₂ après tir, (B) des revêtements après traitement thermique pendant 1h-1250°C

Le placement des mélanges initiaux sur le diagramme binaire ZrO₂-CaO (**Fig. 4.4**) tend à conforter ces observations, les mélanges se trouvant dans les domaines d'existence de la pérovskite. La présence de la phase Gd₂ZrO₅ est également confirmée dans le cas d'un large excès de calcium et de fluor. Ces résultats montrent que la réactivité dans les revêtements reste très proche de la réactivité du mélange de poudre décrite précédemment.

Les diffractogrammes **Fig. 4.3** (B) montrent aussi que la formation de la phase fluorine Gd_{0,3}Zr_{0,7}O_{1,85} est favorisée par la présence d'un excès important en CaF₂. Sa proportion et sa composition dépendent de la concentration initiale en CaF₂ (cf. [Eq. 4.1] p. 123). Comme pour les mélanges GZ – SiO₂, le départ ou la diffusion des espèces de GZ dans le milieu (transport par phase solide ou gazeux) peut aboutir à la re-précipitation d'une phase fluorine dopée au gadolinium selon la stœchiométrie locale (réaction du même type que l'équation [Eq. 3.1], p. 109, mais en présence de CaF₂ au lieu de SiO₂ et avec des mécanismes de diffusion plus complexe du fait de la présence d'interfaces solide et gazeux). La formation de cette phase et vraisemblablement en compétition avec la formation de la phase pérovskite ([Eq. 4.1], p. 123) et la formation de Gd₂ZrO₅ ([Eq. 4.3], p. 124). La phase de structure grenat Gd₃Al₅O₁₂ est également formée dans le milieu, ce qui traduit d'une réactivité des espèces Gd^{+III} et O^{-II} résiduelles avec le substrat en alumine après la déstabilisation de GZ par le CaF₂ (cf. [Eq. 4.1], p. 123), tel que :



Enfin, le diffractogramme **Fig. 4.3 (B)** montre que dans le cas du revêtement au plus fort taux en CaF_2 , une majorité du fluorure s'oxyde en chaux CaO , ce qui est en accord avec le diagramme binaire (**Fig. 4.4**, mélange n°1).

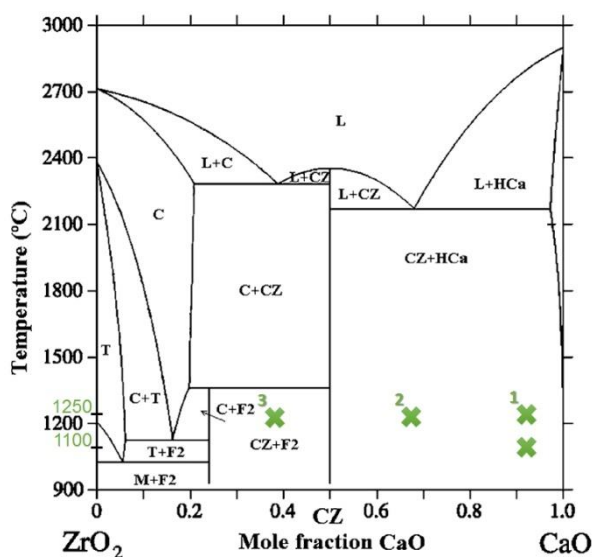


Fig. 4.4 Diagramme de phase binaire ZrO_2 - CaO adapté de [196]. Les mélanges initiaux en suspension sont indiqués par des croix vertes avec des chiffres dont l'ordre vient comme suit : 1 = 50%*m.* GZ – 50%*m.* CaF_2 , 2 = 85%*m.* GZ – 15%*m.* CaF_2 , 3 = 95%*m.* GZ – 5%*m.* CaF_2

De fait, comme pour les composites SPS GZ – SiC, il est possible d'obtenir des revêtements composites GZ – CaF_2 dans les conditions de tir SPS étudiées. Ces phases vont réagir à haute température pour former préférentiellement une phase pérovskite CaZrO_3 dans l'ensemble des dépôts. Son taux dans le revêtement est proportionnel au taux initial de CaF_2 présent après tir. Au-delà d'une certaine valeur de concentration en CaF_2 ($15\% \leq x_{\text{CaF}_2} \leq 50\%m.$), de la chaux est formée dans le revêtement et la phase pyrochlore subit une transformation complète vers la phase pérovskite et la phase fluorine Gd_2ZrO_5 ([Eq. 4.3], p. 124). Des réactions indésirables avec le substrat en alumine sont aussi observées, et une phase de structure grenat $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ se forme. Les analyses DRX après traitement thermique, indiquent ainsi qu'un taux initial très élevé en CaF_2 ($15\% \leq x_{\text{CaF}_2} \leq 50\%m.$) déstabilise considérablement le zirconate pyrochlore en température et amène à un grand nombre de réactions et de produits formés qui peuvent avoir un impact sur la tenue du revêtement.

4.2.2. Observations et analyse spectrométrique des revêtements composites

Comme pour les revêtements composites GZ – SiC, les revêtements GZ – CaF_2 ont été observés et analysés en section. Les micrographies (**Fig. 4.5 (A-C)**) montrent l'obtention après tir de revêtements d'aspect dense et « lamellaire » parsemés de fissures verticales. Le contraste chimique montre l'empilement progressif de lamelles de CaF_2 (gris foncé) entre des lamelles de GZ (blanc), surtout visible à ce grossissement pour le revêtement contenant $\leq 50\%m.$ de CaF_2 (**Fig. 4.5 (C)**). Les cartographies EDS (**Fig. 4.5 (D-F)**) font état de la présence de lamelles

contenant du calcium dans les revêtements composites à ≤ 15 ou 50% m. en CaF_2 . Dans le cas du revêtement à $\leq 5\%$ m. en CaF_2 , le calcium est détecté de manière plus sporadique. Les cartographies élémentaires de Zr et F appuyant ces remarques sont présentées en annexe (p. 247).

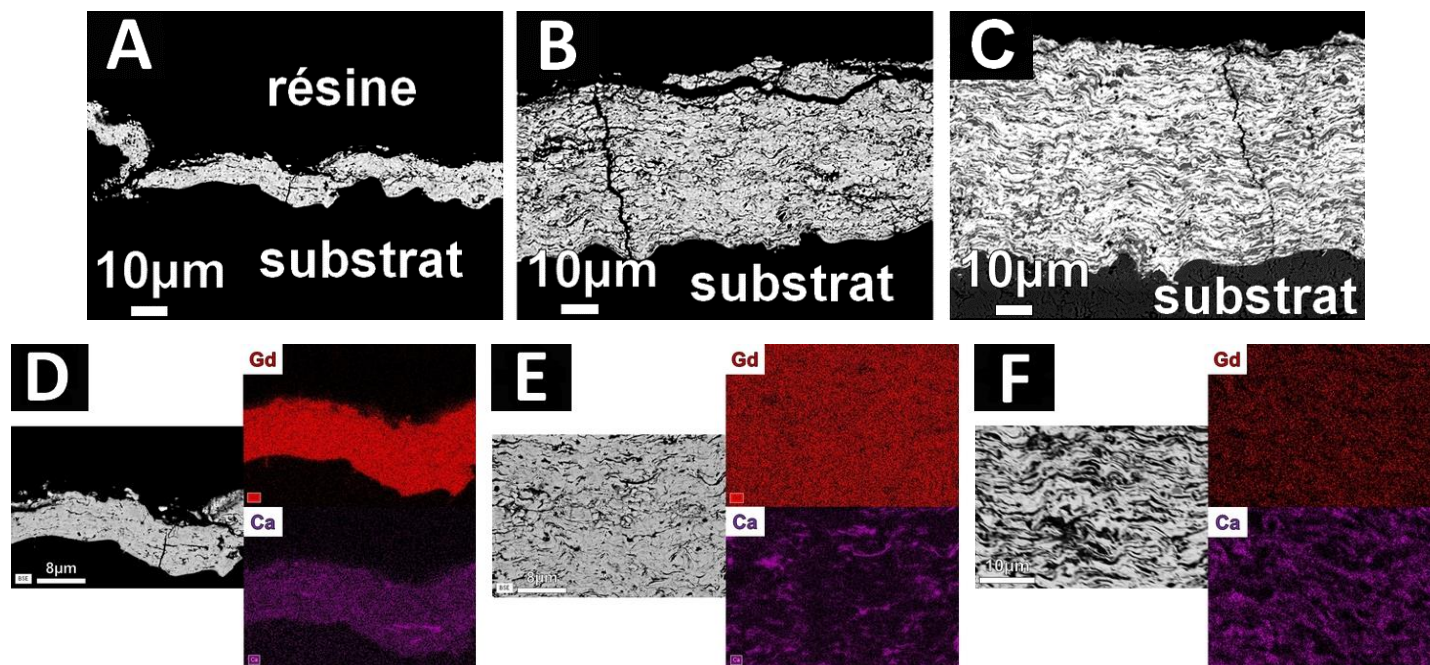


Fig. 4.5 Micrographies (A,B,C) des revêtements composites GZ – CaF_2 et cartographies EDS (D,E,F) associées (élément Gd et Ca) après tir SPS. (A) et (D) correspondent à la micrographie et la cartographie du revêtement à $\leq 5\%$ m. de CaF_2 , (B) et (E) caractérisent le revêtement à $\leq 15\%$ m. de CaF_2 , enfin (C) et (F) caractérisent le revêtement à $\leq 50\%$ m. de CaF_2

Après traitement thermique, une densification des revêtements est observée (**Fig. 4.6** (A-C)). Le contraste chimique met en évidence le maintien de lamelles contenant du calcium dans le cas du revêtement à $\leq 15\%$ m. en CaF_2 . Une évolution spectaculaire des phases peut être observée dans le cas du revêtement contenant le plus de CaF_2 (**Fig. 4.6** (C)). Une forte diffusion du calcium semble avoir eu lieu dans le revêtement depuis les lamelles contenant initialement du CaF_2 vers la matrice de GZ. Trois couches distinctes à l'interface avec le substrat en alumine sont aussi remarquées.

Les cartographies EDS (**Fig. 4.6** (D-F)) mettent alors en évidence la présence d'une majorité de calcium à l'interface avec le substrat en alumine pour l'ensemble des revêtements. Les cartographies du zirconium (en annexe, p. 250) témoignent d'un enrichissement en zirconium à cette même interface. Ces zones coïncident avec les zones appauvries en gadolinium, ce qui pourrait correspondre aux zones où la pérovskite est précipitée. Cet appauvrissement est surtout visible dans la cartographie **Fig. 4.6** (F).

Cette cartographie indique notamment qu'à l'interface entre le composite à $\leq 50\%$ m. en CaF_2 et le substrat, les trois zones distinguées au MEB sont enrichies différemment : la zone la plus éloignée du substrat contient du calcium et du gadolinium en majorité ; la zone centrale est formée essentiellement de calcium et de zirconium (cf. annexe), pouvant correspondre à une couche contenant majoritairement de la pérovskite ; la zone en contact direct avec le substrat

inclut principalement de l'aluminium et du gadolinium, ce qui pourrait correspondre à la couche de grenat détectée par DRX.

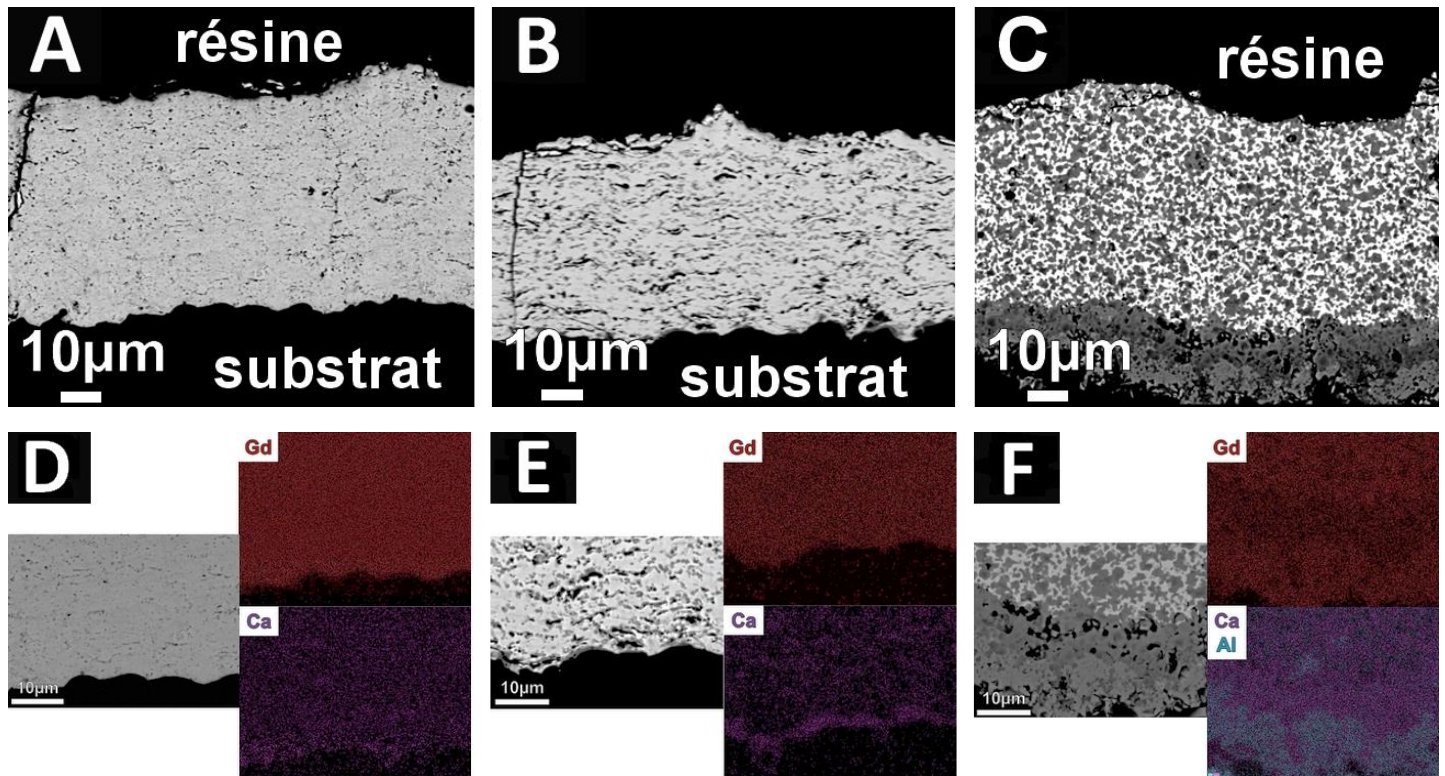


Fig. 4.6 Micrographies (A,B,C) des revêtements composites GZ – CaF₂ et cartographies EDS (D,E,F) associées (élément Gd, Ca, Al) après traitement thermique à 1250°C-1h. (A) et (D) correspondent à la micrographie et la cartographie du revêtement à ≤ 5%_m. de CaF₂, (B) et (E) caractérisent le revêtement à ≤ 15%_m. de CaF₂, enfin (C) et (F) caractérisent le revêtement à ≤ 50%_m. de CaF₂

La présence d'une interface enrichie en calcium et zirconium entre les revêtements et le substrat pourrait souligner une réaction exacerbée de GZ à la fois avec CaF₂ et Al₂O₃. Bien qu'aucune phase grenat n'ait été détectée par DRX pour les revêtements aux plus faibles taux de CaF₂ (≤ 15%_m.), la présence d'une majorité de calcium laisse présager un excès de Gd^{+III} et O^{-II} dans cette zone et donc des possibles réactions avec l'alumine pour des durées plus importantes de traitement thermique ou des températures plus élevées.

4.2.3. Conclusions sur l'élaboration et la réactivité des revêtements composites GZ – CaF₂

L'ensemble des données montre **que l'élaboration de revêtements composites d'aspect dense et contenant les phases de GZ et de CaF₂ est atteignable pour les conditions de tir testées. Ces phases sont réparties de manière homogène dans le revêtement**, à l'instar des revêtements GZ – SiC. Le court traitement thermique à 1250°C met en évidence une densification de cette couche ainsi **qu'une réactivité exacerbée entre les matériaux, avec un transport des espèces par phase solide ou gazeuse, dont le substrat**, spécialement dans le revêtement contenant la plus grande concentration initiale en CaF₂. Ainsi, **plus le taux de CaF₂ augmente et plus une multitude de phases sont précipitées en nombre dans le revêtement**, dont une **majorité de pérovskite CaZrO₃ retrouvée dans l'ensemble des**

composites. Ces phases sont aussi précipitées préférentiellement à l'interface avec le substrat en alumine. Enfin, comme pour les revêtements GZ – SiC, **la formation de ces nouvelles phases ne semble pas nuire à l'intégrité morphologique des revêtements après ce court traitement thermique (1h).**

4.3. Conclusions sur la réactivité du zirconate de gadolinium en présence d'une source de calcium et conséquences sur les barrières thermiques GZ – CaF₂ envisagées

Cette partie avait pour but de juger de la stabilité et de la réactivité du zirconate de gadolinium en présence d'une source de calcium, le fluorure de calcium.

Il ressort que **le zirconate de gadolinium est déstabilisé dès 1100°C** par le fluorure. **Il forme majoritairement de la pérovskite** de calcium, **dès la présence de quelques pourcents ($\leq 5\%m.$) de fluorure de calcium** dans le milieu. Dans ce cas, il semble qu'il y ait une interdiffusion entre le calcium et le zirconium à travers l'interface GZ/CaF₂. Cette interdiffusion a pour conséquence de libérer **des espèces constitutives de l'oxyde de gadolinium** du zirconate. Elles vont alors réagir **avec le zirconate** pour **crystalliser** graduellement **de la fluorine dopée au gadolinium et/ou une la phase Gd₂ZrO₅.**

L'étude de la stabilité et de la réactivité des revêtements GZ – CaF₂ confirme la formation *in situ* de pérovskite à 1250°C dans l'ensemble des revêtements. De même, **la présence d'un fort taux de calcium et de fluor ($x_{CaF_2} > 15\%m.$) dans le revêtement amorce des réactions avec le substrat en alumine, comme la formation de grenat.** Cela laisse **présager une réactivité similaire lorsque ce type de revêtements sera en contact avec du CAS.** La **précipitation du grenat pourrait se trouver en compétition avec la formation de l'oxyapatite de gadolinium, compromettant potentiellement l'inhibition de l'infiltration du CAS.**

5. Réactivité du zirconate de gadolinium avec les oxydes du CAS

Dans cette partie, la réactivité du zirconate sera analysée en présence d'un mélange croissant en oxydes composant le CAS. In fine, il s'agit de dégager ici une meilleure compréhension de la stabilité des phases de silicates de gadolinium ainsi que de leur cinétique de formation en température selon le milieu réactionnel. Le CAS choisi pour ces essais est celui de composition JIL-ONERA, et de formule 61,5%*m.* SiO₂ – 23,5%*m.* CaO – 15%*m.* Al₂O₃ en pourcentage massique.

5.1. Réactivité sous forme de poudre du zirconate de gadolinium avec un mélange de silice et chaux

Pour ce cas, de la silice amorphe et de la chaux cristalline ont été mélangées au zirconate de gadolinium dans un ratio massique 50%*m.* GZ – 50%*m.* (60% SiO₂ · 40% CaO). Le pourcentage

de silice est fixé à 60% dans le ratio silice-chaux afin de s'approcher du pourcentage de silice présent dans le verre de CAS synthétisé et utilisé dans le reste de ces travaux. Le mélange a été porté de 1100 à 1300°C par palier de 4h.

La poudre de silice amorphe utilisée est la même que celle décrite précédemment dans ce chapitre (cf. paragraphe 3.1, p. 107). La poudre de chaux a été obtenue par calcination à 1000°C d'une poudre de carbonate de calcium CaCO_3 .

La conversion molaire de ce mélange en oxydes simples donne les ratios $5 \text{ GdO}_{1,5} - 5 \text{ ZrO}_2 - 34 \text{ CaO} - 56 \text{ SiO}_2$ en pourcentage molaire. Afin de pouvoir placer ce mélange à la fois sur le diagramme ternaire $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-GdO}_{1,5}$ et $\text{CaO-SiO}_2\text{-GdO}_{1,5}$, il a été considéré comme un mélange de trois oxydes contenant soit $7,5 \text{ GdO}_{1,5} - 7,5 \text{ ZrO}_2 - 85 \text{ SiO}_2$ ou $5 \text{ GdO}_{1,5} - 36 \text{ CaO} - 59 \text{ SiO}_2$ en pourcentage molaire. Il s'agit alors du mélange n°6 reporté sur les figures **Fig. 5.1** (A, B).

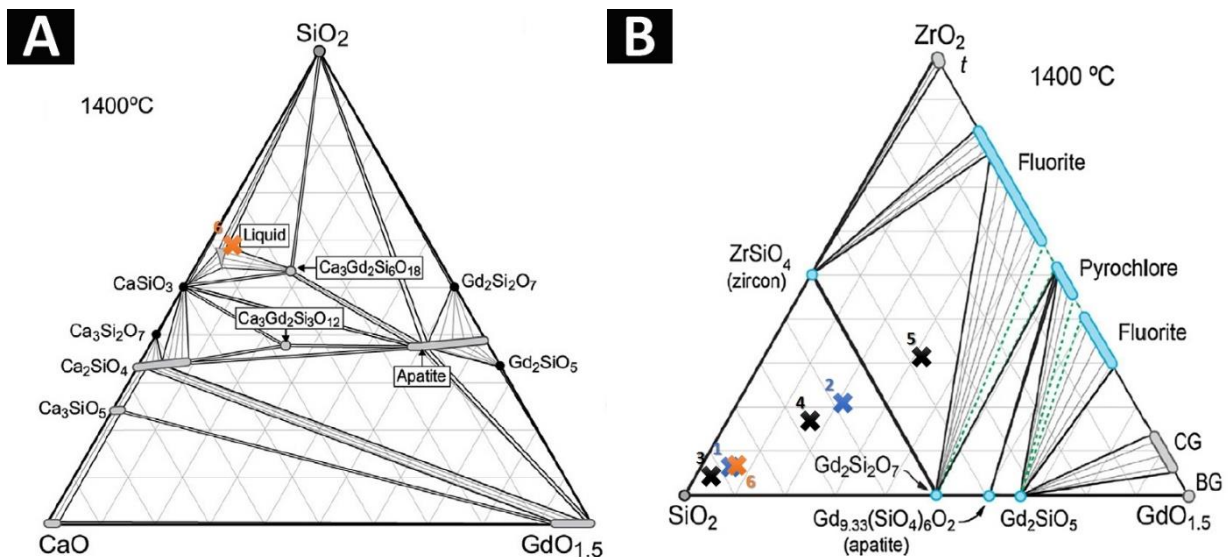


Fig. 5.1 (A) Diagramme de phase ternaire $\text{CaO-SiO}_2\text{-GdO}_{1,5}$ issu de [197] et (B) diagramme de phase ternaire $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-GdO}_{1,5}$ adapté de [59]. Le mélange 50%*m.* GZ – 50%*m.* (60% SiO_2 · 40% CaO) est indiqué par la croix orange adossée au chiffre 6 sur les deux diagrammes

Le diagramme **Fig. 5.1** (A) renseigne sur la réactivité de l'oxyde de gadolinium à la fois avec la silice et la chaux. Pour le mélange considéré, il se situe très proche d'un liquidus à 1400°C. Les phases de silice et de cyclosilicate de gadolinium $\text{Gd}_2\text{Ca}_3(\text{Si}_3\text{O}_9)_2$ sont aussi attendues si la réaction est totale. Le diagramme **Fig. 5.1** (B) montre que le mélange n°6 est aussi analogue au mélange n°1 (50%*m.* GZ – 50%*m.* SiO_2). La réaction totale entre les composés devrait donc montrer vers 1400°C la formation majoritaire de silice et une précipitation équimolaire de disilicate de gadolinium et de zircon. Dans les faits, il a été observé dans les mélanges précédents :

- L'absence de zircon au profit d'une phase fluorine dopée au gadolinium et/ou d'une phase pérovskite CaZrO_3 (privilegiée dans le cas d'un apport de calcium)
- L'apparition d'une phase oxyapatite de formule $\text{Gd}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ en compétition avec le disilicate de gadolinium. Dans le cas d'un apport de calcium dans le mélange, cette

oxyapatite peut être substituée partiellement par du calcium pour former le composé $Gd_2Ca_8(SiO_4)_6O_2$.

Il est aussi à noter que la phase de cyclosilicate de gadolinium $Gd_2Ca_3(Si_3O_9)_2$ n'a pu être observée jusqu'alors du fait de l'absence d'une source de silicium et de calcium dans la composition des mélanges étudiés précédemment. L'ensemble de ces observations laisse présager qu'il y aura une forte compétition entre plusieurs phases de silicates dans le mélange n°6.

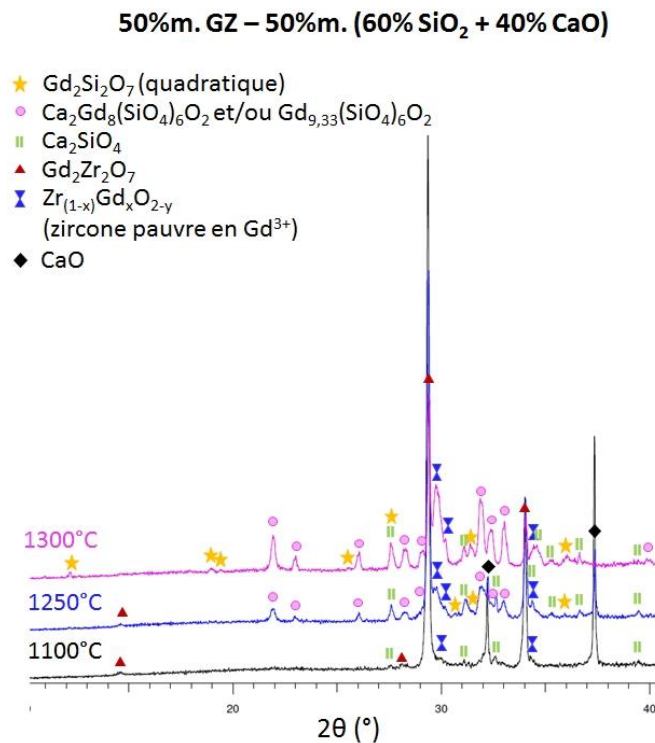


Fig. 5.2 Evolution en température des phases issues du mélange 50%*m.* GZ – 50%*m.* (60% SiO₂ · 40% CaO)

Les résultats DRX (**Fig. 5.2**) indiquent que dès 1100°C, il y a réaction entre la silice et la chaux. Des traces de la phase d'orthosilicate de calcium Ca_2SiO_4 sont retrouvées à cette température en plus des pics de zirconate et de chaux. De la zirconite quadratique dopée $Gd_{0,07}Zr_{0,93}O_{1,965}$ peut être aussi relevée. A 1250°C, l'intensité des pics de GZ et CaO diminue au profit de l'intensité des pics de plusieurs phases. D'abord, l'intensité des pics de l'orthosilicate de calcium augmente à cette température. Des nouveaux pics de faible intensité sont détectés et correspondent en grande majorité aux phases d'oxyapatite de gadolinium $Ca_2Gd_8(SiO_4)_6O_2$ et/ou $Gd_{9,33}(SiO_4)_6O_2$. Des traces de disilicate de gadolinium $Gd_2Si_2O_7$ attribuées au polymorphe quadratique peuvent aussi être identifiées. Une phase liquide peut aussi se former à cette température (température au-delà du liquidus sur le diagramme de phase). Une agglomération des poudres est ainsi constatée dans le creuset après le traitement thermique, liée probablement à la formation d'une phase liquide entre grains de poudre, au cours du traitement thermique. Enfin, une part importante de fluorine $Gd_{0,3}Zr_{0,7}O_{1,85}$ cristallise aussi dans le milieu en plus de la zirconite quadratique dopée précédemment détectée. A 1300°C, la chaux

n'est plus détectée dans le milieu réactionnel et l'intensité des pics du zirconate a été fortement réduite par rapport au mélange à 1100°C. Il est aussi noté après traitement thermique une agglomération importante des poudres en un seul bloc massif, confirmant l'apparition d'une phase liquide avant 1300°C. Les phases d'oxyapatite de gadolinium semblent être majoritaires parmi les produits silicatés, accompagnées par l'orthosilicate de calcium, tandis que le disilicate de gadolinium semble rester sous forme de traces. De même, l'intensité des pics de la fluorine dopée est fortement augmentée à cette température.

Ces analyses montrent que l'ajout d'une source de calcium (de l'oxyde CaO dans ce cas) dans le mélange GZ – SiO₂ amène à un abaissement de 150°C pour obtenir des phases silicatées par rapport aux mélanges GZ – SiO₂ ou SiC précédemment étudiés (cf. partie 3 p. 107-121). L'apparition de la fluorine Gd_{0,3}Zr_{0,7}O_{1,85} à cette température (1100°C) démontre également de l'abaissement en température occasionné par l'ajout d'une source de calcium dans la déstabilisation du pyrochlore en contact avec de la silice (cf. [Eq. 3.1] et [Eq. 4.1], p. 109 et 123). Ce mélange, proche des conditions du mélange n°1 (cf. paragraphe 3.1, p. 107-113), montre à 1250°C qu'il y a à nouveau une concurrence entre la formation de l'oxyapatite ([Eq. 3.3], p. 109) et le disilicate de gadolinium ([Eq. 3.2], p. 109) lors de la diffusion des espèces de GZ (notamment de Gd^{+III} et O^{-II}) dans le milieu. Dans ce cas-ci, elle se fait au profit de l'oxyapatite (pics plus intenses).

En comparaison des diagrammes de phase ternaire (**Fig. 5.1**, p. 130), ces résultats DRX montrent que le mélange d'oxydes a une réactivité assez différente de celle attendue. En particulier, aucune des phases identifiées sur le diagramme ternaire CaO-SiO₂-GdO_{1,5} (**Fig. 5.1** (A)) n'est retrouvée, à savoir la silice ou le cyclosilicate de gadolinium Gd₂Ca₃(Si₃O₉)₂. Par ailleurs, la position des mélanges n°1 et n°6 sur le diagramme ternaire SiO₂-ZrO₂-GdO_{1,5} (**Fig. 5.1** (B)), accompagnée des résultats d'analyses DRX correspondants (cf. paragraphe 3.1, p. 107-113, pour les résultats du mélange n°1), semblent indiquer que plusieurs points de comparaison peuvent être soulevés :

- Pour le mélange n°1, seules des traces de disilicate et d'oxyapatite de gadolinium sont détectées à 1300°C (cf. **Fig. 3.2**, p. 108).
- Dans le cas du mélange n°6, les oxyapatites de gadolinium prédominent au contraire parmi les produits de réaction détectés tandis que seules des traces de disilicate sont retrouvées à cette température.

Par déduction, il semblerait que ces pics intenses d'oxyapatite dans le mélange n°6, 50%*m.* GZ – 50%*m.* (60% SiO₂ · 40% CaO), correspondent majoritairement à l'espèce Ca₂Gd₈(SiO₄)₆O₂. De plus, l'absence de pics d'oxyapatite à 1250°C dans le cas du mélange n°1 mais leur présence pour le mélange n°6 indique que cette phase d'oxyapatite dopée au calcium se forme plus rapidement et est plus stable en température, ce qui est en accord avec les données de Poerschke *et al.* et Perrudin *et al.* [80,186].

Ainsi, ces résultats montrent que le zirconate de gadolinium en présence de chaux et de silice pour un ratio identique au mélange 50%*m.* GZ – 50%*m.* SiO₂ ou SiC (et une composition en silice proche du CAS IJL-ONERA) précipite préférentiellement les phases d'orthosilicate de calcium CaSiO₄, d'oxyapatite Ca₂Gd₈(SiO₄)₆O₂, de zircone quadratique dopée Gd_{0,07}Zr_{0,93}O_{1,965} et de fluorine Gd_{0,3}Zr_{0,7}O_{1,85}. Ces phases sont stables dès 1250°C. Des traces de disilicate quadratique peuvent être détectées à 1250 ou 1300°C mais la précipitation de cette phase n'est pas favorisée. De fait, la chaux joue un rôle important dans la formation et la stabilité de la phase de disilicate de gadolinium en température à l'interface avec le zirconate, pour un même temps d'exposition que les mélanges GZ – SiO₂ ou SiC étudiés précédemment.

5.2. Bilan de la réactivité sous forme de poudre du zirconate de gadolinium avec le CAS à 1250°C

Après avoir étudié l'impact de différents oxydes du CAS sur la réactivité de GZ, un dernier mélange, sous forme de poudre, est réalisé cette fois-ci avec l'ensemble des oxydes du CAS (mélange 50%*m.* GZ – 50%*m.* CAS). Un bilan de la réactivité de GZ est réalisé en comparant ce dernier mélange avec les mélanges de poudres : 50%*m.* GZ – 50%*m.* SiO₂ et 50%*m.* GZ – 50%*m.* (60% SiO₂ · 40% CaO). Le but est d'appréhender l'évolution de la réactivité du zirconate selon la nature des oxydes de CAS présents, leur état de cristallinité (cristallin ou amorphe) et leur configuration, à savoir en réseau vitreux (poudre de CAS) ou sous forme de grains d'oxydes de composés définis (poudres de silice amorphe et de chaux).

A titre d'indication, le mélange n°7, 50%*m.* GZ – 50%*m.* CAS a été ajouté sur les diagrammes ternaires SiO₂-ZrO₂-GdO_{1,5} et CaO-SiO₂-GdO_{1,5} (**Fig. 5.3**).

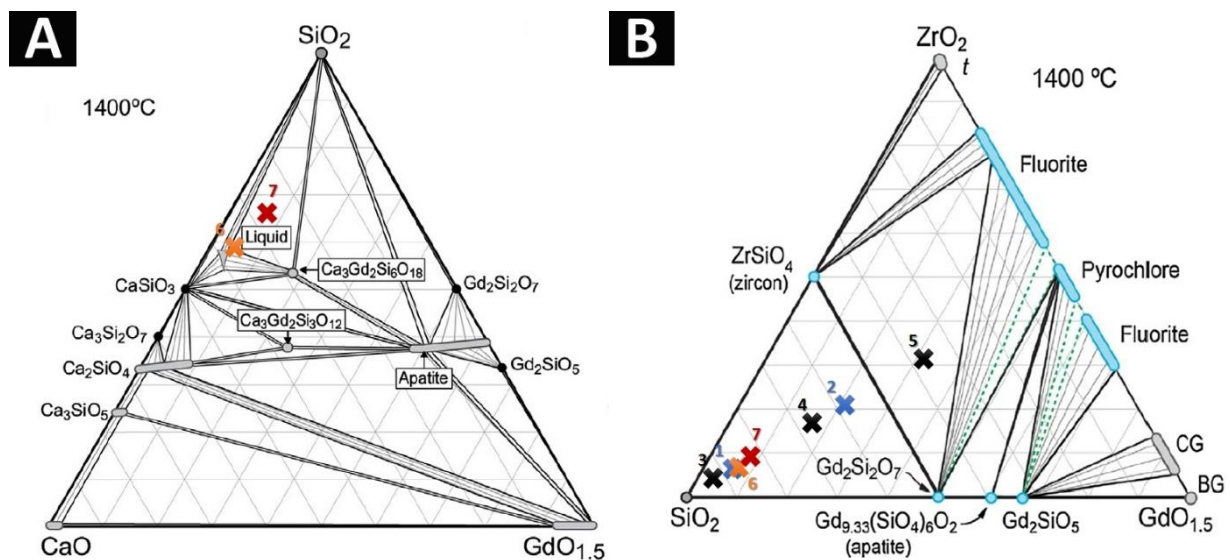


Fig. 5.3 (A) Diagramme de phase ternaire CaO-SiO₂-GdO_{1,5} issu de [197] et (B) diagramme de phase ternaire SiO₂-ZrO₂-GdO_{1,5} adapté de [59]. Le mélange 50%*m.* GZ – 50%*m.* CAS est indiqué par la croix rouge adossée au chiffre 7 sur les deux diagrammes

D'après les diagrammes, ce mélange n°7 se situe dans une zone très proche des mélanges n°1 et 6 pour lesquels les points suivants ont été observés :

- Présence d'un liquide lorsque la silice et la chaux sont en mélange dans un ratio massique 60/40, dès 1250°C.
- Précipitation des oxydes ajoutés en orthosilicate de calcium de formule Ca_2SiO_4
- Cristallisation concurrentielle du disilicate de gadolinium et de phases oxyapatites dopées ou non selon l'apport de calcium dans le mélange. L'ajout de calcium semble favoriser la formation et stabilisation de l'apatite de formule $\text{Gd}_2\text{Ca}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$.
- Absence de zircon, malgré une déstabilisation importante de GZ dès 1100°C, au profit d'une phase pérovskite de formule CaZrO_3 (si la source de calcium est suffisante) et de phases type fluorine ou quadratique de formule générale $\text{Gd}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_{2-x/2}$ (la quantité x étant, tout comme le calcium, fortement dépendante de la quantité de Gd^{+III} consommée par les phases silicatées de gadolinium)
- Absence du cyclosilicate de gadolinium $\text{Gd}_2\text{Ca}_3(\text{Si}_3\text{O}_9)_2$ malgré un palier de 4h en température. Ce composé devrait découler de la transformation progressive de l'oxyapatite en présence d'oxydes du CAS, en température. En effet, Perrudin [80] indique, dans ses essais, une transformation complète de l'oxyapatite de gadolinium formée en cyclosilicate au bout de 90min.

La figure **Fig. 5.4** présente les diffractogrammes de chacun de ces mélanges (n°1, 6-7) après un traitement thermique de 4h à 1250°C.

50% m. GZ – 50% m. [SiO_2 ou (60% SiO_2 + 40% CaO) ou CAS]
à 1250°C

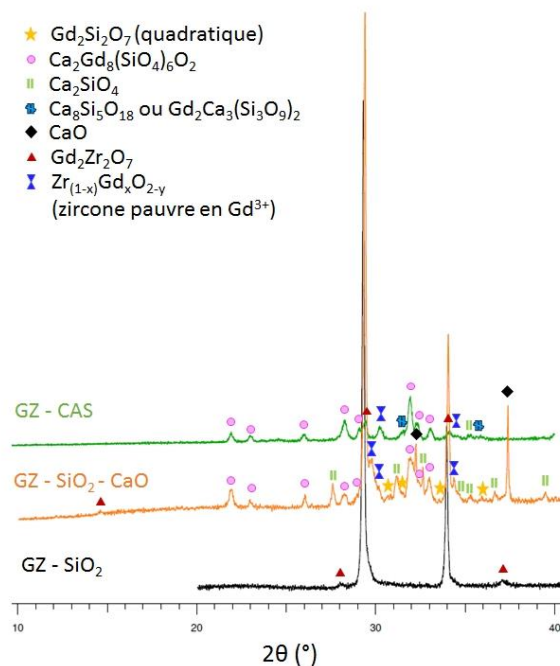


Fig. 5.4 Comparaison des phases en présence à 1250°C lorsque GZ est graduellement mélangé avec chaque oxyde jusqu'au CAS dans un ratio massique GZ – oxydes de 50/50

Ils mettent en évidence que l'ajout de CaO dans le mélange déstabilise à plus basse température le zirconate. En effet à cette température, GZ reste stable dans le mélange ne contenant que de la silice. Pour les deux autres mélanges, la présence d'oxyapatite dopée au calcium est clairement identifiée, ce qui permet de confirmer que la chaux tendrait à stabiliser la précipitation de cette composition d'oxyapatite, comme évoqué précédemment.

Pour le dernier mélange, de nombreuses différences sont observées dans la précipitation de phases produites. L'état de cristallinité et la configuration des oxydes du CAS mélangés au GZ semblent jouer un rôle important sur la stabilité du zirconate ainsi que sur la nature des produits réactionnels stables obtenus à 1250°C. En effet, le CAS (où SiO₂, CaO et Al₂O₃ sont en réseau vitreux) est la phase la plus « corrosive » pour GZ. Un liquide apparaît à cette température, la température de fusion du verre se situant aux alentours de 1170°C, ce qui se traduit par l'ajout d'une réactivité solide – liquide et non plus strictement solide – solide. Les deux premiers pics principaux de GZ disparaissent quasiment entièrement après 4h à 1250°C. Comparativement, lorsqu'un des deux oxydes principaux rentrant dans la composition du CAS est sous forme cristalline et que les deux oxydes sont sous forme de poudres pulvérulentes, comme dans le mélange GZ – SiO₂ – CaO, la transformation du zirconate est ralentie car la formation d'une phase liquide « corrosive » est moins importante. Il est également à noter dans le mélange GZ – CAS la disparition totale de l'orthosilicate Ca₂SiO₄ (qui devrait se former par précipitation des deux oxydes du CAS) et du disilicate Gd₂Si₂O₇ formés dans le mélange avec CaO. Seule la phase silicatée d'oxyapatite de gadolinium Ca₂Gd₈(SiO₄)₆O₂ est prépondérante parmi les produits possibles à cette température confirmant sa plus grande stabilité par rapport aux autres phases silicatées envisageables. Des traces du cyclosilicate Gd₂Ca₃(Si₃O₉)₂ (indexé par la phase Ca₈Si₅O₁₈) sont probablement présentes dans le milieu, du fait de l'épaulement du pic d'oxyapatite vers 2θ = 32° et du pic large vers 36°. Le positionnement du mélange n°7 sur le diagramme ternaire CaO-SiO₂-GdO_{1,5} (cf. **Fig. 5.3** (A), p. 133) appuie en ce sens la présence de cette phase qui n'avait pas été observée jusqu'alors dans les mélanges. Des pics de faible intensité de la zircone quadratique dopée Gd_{0,07}Zr_{0,93}O_{1,965} sont aussi détectés. Dans le cas du mélange GZ – SiO₂ – CaO, la fluorine Gd_{0,3}Zr_{0,7}O_{1,85} est privilégiée indiquant que la quantité de gadolinium consommée pour former des silicates est moindre.

De fait, ces résultats montrent que l'ajout de chaux dans le milieu réactionnel augmente la réactivité de GZ quelle que soit sa cristallinité. Lorsque la chaux et la silice sont en réseau vitreux avec l'alumine (CAS), l'oxyapatite de gadolinium est très préférentiellement formée et stabilisée dans le mélange à 1250°C. Cette réactivité exacerbée est analogue à celle locale des revêtements composites GZ – CaF₂ en contact avec Al₂O₃ (cf. partie 4, p. 121-129). La présence d'alumine dans le CAS semble favoriser la dissolution de GZ. Lorsque la silice et la chaux sont sous forme de poudres pulvérulentes en mélange, il y a alors une compétition entre la croissance de l'oxyapatite et du disilicate de gadolinium parmi les produits silicatés avec l'oxyde de gadolinium. La formation simultanée de l'orthosilicate Ca₂SiO₄ entre les deux oxydes conditionne les quantités de Si^{+IV} et Ca^{+II} disponibles pour former ces silicates de gadolinium.

5.3. Conclusions générales sur la stabilité de GZ en présence des oxydes du CAS

L'ensemble des réactivités étudiées dans ce chapitre montre que **le zirconate de gadolinium, en présence d'un excès d'au moins un oxyde de CAS n'est pas stable en température. La température minimale de déstabilisation et de transformation du zirconate, essentiellement en oxyapatite de gadolinium et zirconne dopée en Gd^{3+} , est alors gouvernée à la fois par la nature, l'état de cristallinité et la configuration des oxydes de CAS en présence. Ces trois paramètres déterminent aussi la prépondérance, les variations chimiques et polymorphiques des produits silicatés obtenus ainsi que la vitesse de consommation du zirconate de gadolinium.**

A haute température ($\geq 1300^\circ C$), si aucun ion calcium n'est présent dans le milieu, alors la **phase prépondérante** issue de la réaction entre le GZ et la silice sera **le disilicate de gadolinium de type B de formule $Gd_4Si_3(SiO_4)O_{10}$** . Dans cette configuration l'oxyapatite de gadolinium cristallise aussi mais en proportion moindre et sous la forme $Gd_{9,33}(SiO_4)_6O_2$. Le rôle barrière du disilicate reste encore à clarifier du fait de la plus faible réactivité de ces mélanges. **Si l'oxyde de CaO est présent en quantité suffisante** dans le mélange équi-masse, alors **l'oxyapatite de gadolinium de formule $Ca_2Gd_8(SiO_4)_6O_2$ est la phase préférentiellement obtenue** à cette température et un polymorphe du disilicate de gadolinium cristallise en moindre proportion. Le GZ semble alors plus rapidement consommé du fait de la présence d'une phase liquide.

A température équivalente et suffisante ($1250^\circ C$), l'état de cristallinité et la configuration des oxydes du CAS jouent essentiellement sur la vitesse de consommation du zirconate de gadolinium. Ainsi lorsque les oxydes forment un verre d'aluminosilicate de calcium, le zirconate de gadolinium est quasiment entièrement consommé à $1250^\circ C$ du fait de la transition du verre d'un état solide vers un état liquide. Si ces composés sont sous forme de poudres d'oxydes et que l'un d'entre eux est cristallisé à cette température, notamment l'oxyde de CaO, alors le zirconate de gadolinium réagit moins vite, car la proportion de la phase liquide est moins conséquente.

Les résultats obtenus en température montrent enfin que la phase d'oxyapatite de gadolinium est cristallisée en premier puis est continuellement produite par la réaction du zirconate de gadolinium avec l'un ou l'ensemble des oxydes du CAS. Cette phase oxyapatite a la possibilité de s'enrichir par apport de silice pour former du disilicate de gadolinium, d'après le diagramme binaire $SiO_2 - GdO_{1,5}$, si le milieu réactif le permet. Les espèces chimiques peuvent diffuser au travers de l'oxyapatite pour former le disilicate en surface du zirconate, tel que proposé par le mécanisme illustré **Fig. 5.5**.

En outre, l'oxyapatite peut également en présence du CAS se transformer en cyclosilicate $Gd_2Ca_3(Si_3O_9)_2$, comme indiqué dans la littérature. Cela n'a pas pu être observé et confirmé directement dans cette étude.

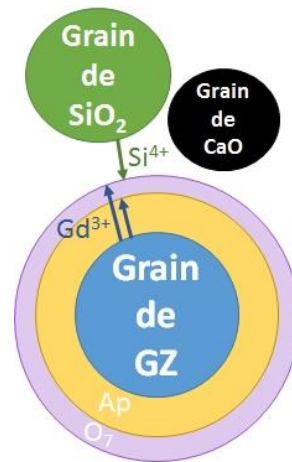


Fig. 5.5 Schéma du mécanisme réactionnel proposé pour la formation et concurrence de stabilité entre les phases d'oxyapatite (« Ap ») et de disilicate (« O₇ ») de gadolinium en surface d'un grain de zirconate de gadolinium entre 1100 et 1300°C

Les composites céramiques de type GZ – SiC précédemment étudiés sont des matériaux prometteurs comme couche superficielle innovante dans un système de barrière thermique, car ils permettent la formation *in situ* d'un **réservoir d'oxyapatite et de disilicate de gadolinium** dans le dépôt SPS. La formation d'oxyapatite, qui semble avoir une cinétique rapide de formation, permet dans un système de BT de boucher les éventuelles fissures de faible ouverture ainsi que les espaces inter-colonnaires de la couche céramique où des particules de CMAS fondues pourraient s'infiltrer. L'apport d'inclusions ou d'une surface riche en Gd₂Si₂O₇ à cette couche céramique pourrait permettre de faire barrière de diffusion aux espèces ioniques à l'interface Gd₂Zr₂O₇/CMAS et de limiter la dégradation du revêtement dans le temps par la corrosion des CMAS.

La résistance à l'infiltration du CAS et à la mouillabilité au CAS de ces revêtements est étudiée par la suite, afin de confirmer ou d'infirmer cette nouvelle hypothèse et piste d'innovation.

6. Résistance à l'infiltration et mouillabilité des revêtements au CAS

Les parties précédentes ont mis en évidence que les revêtements GZ – SiC et GZ – CaF₂ sont réactifs en température. Ils forment des nouvelles phases soit riches en terre rare et silice (cas GZ – SiC) soit riches en calcium et zircon (cas GZ – CaF₂). L'influence de ces facteurs et l'évolution des revêtements sont évaluées dans cette partie lors de différents tests environnementaux avec le CAS. La résistance à l'infiltration et la résistance à la mouillabilité du CAS sont les facteurs principaux qui seront étudiés ici.

6.1. Infiltration des revêtements

Les revêtements de GZ, GZ – SiC et GZ – CaF₂ décrits dans la partie 2 (p. 105-107), puis les paragraphes 3.3 (p. 116-121) et 4.2 (p. 124-129) de ce chapitre ont subi un test d'infiltration du CAS (composition IJL-ONERA) pendant 1h à 1250°C. La poudre de CAS a été étalée sur une

surface précise (0,5 ou 1cm²) des revêtements pour obtenir un taux de contamination équivalent à 30mg·cm⁻². Les résultats après analyse DRX et observations MEB sont décrits ci-après.

6.1.1. Revêtement monophasé de zirconate de gadolinium

La résistance à l'infiltration du revêtement de GZ a été étudiée afin de servir de point de référence dans la réactivité avec le verre de CAS. Les analyses DRX et EDS après infiltration sont rapportées ci-après (**Fig. 6.1**).

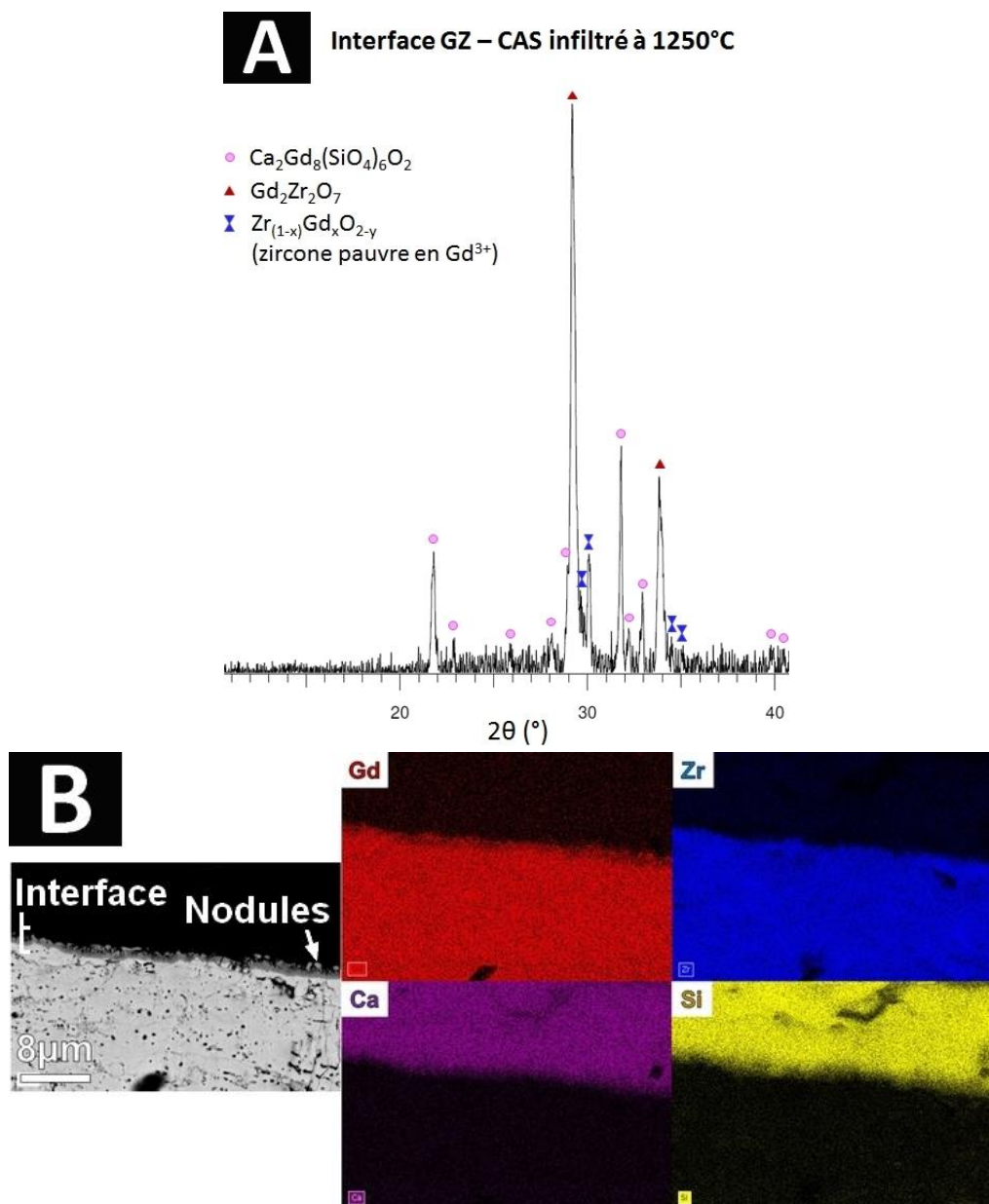


Fig. 6.1 (A) Diffractogramme, (B) micrographie et cartographies EDS associées des éléments Gd, Zr, Ca, Si à l'interface GZ/CAS après infiltration du CAS pendant 1h à 1250°C

Le diffractogramme du revêtement SPS de GZ infiltré (**Fig. 6.1** (A)) montre que la phase d'oxyapatite de gadolinium, de type Ca₂Gd₈(SiO₄)₆O₂, s'est formée en surface du revêtement à l'interface avec le CAS. Les pics de la zircones dopée quadratique Gd_{0,07}Zr_{0,93}O_{1,965} et la fluorine

$Gd_{0,3}Zr_{0,7}O_{1,85}$ précédemment identifiées dans ce chapitre sont aussi retrouvés après infiltration, pour une majorité de zircon quadratique (pic très intense à $2\theta = 30^\circ$).

Les micrographies et cartographies EDS, dont un exemple est donné **Fig. 6.1** (B), confirment la présence d'une interface très fine en épaisseur (inférieure à $2\mu m$) entre le revêtement et le CAS après 1h de contact à $1250^\circ C$. Cette interface, croissant dans le revêtement, est composée des éléments Gd, Zr, Ca et Si. Les cartographies montrent notamment que les nodules en surface du revêtement sont composés en majorité de zirconium et sont appauvris de gadolinium. Ces nodules peuvent alors correspondre aux grains de zircon dopée au gadolinium, re-précipités et détectés par DRX. Les cartographies mettent aussi en évidence la diffusion à la base de l'interface avec GZ des éléments silicium et calcium provenant du CAS. Cette zone pourrait donc correspondre à la formation d'un film dense d'oxyapatite de gadolinium. Ces résultats, après exposition au CAS, sont en cohérence avec les données de la littérature sur la réactivité entre des revêtements de GZ et le CAS dans cette gamme de température [30,67,70,186] ainsi qu'avec les mécanismes de diffusion/précipitation discutés dans ce chapitre. Enfin, aucune infiltration en-dessous de cette interface de $2\mu m$ d'épaisseur n'a été constatée dans le revêtement SPS.

Le revêtement de GZ ainsi produit par SPS est donc efficace pour stopper l'infiltration du CAS dans les conditions opératoires testées.

6.1.2. Revêtements GZ – SiC

Les revêtements GZ – SiC 50/50, 85/15 et 95/5 (pourcentage massique) ont été infiltrés à $1250^\circ C$ pendant 1h. Il est important de préciser que la présence de SiC dans le revêtement produit un dégazage du dioxyde de carbone lors de la montée en température et conduit à la formation de bulles dans le CAS et à la surface du revêtement (**Fig. 6.2**). Cet aspect bombé rend plus difficile l'interprétation des analyses DRX

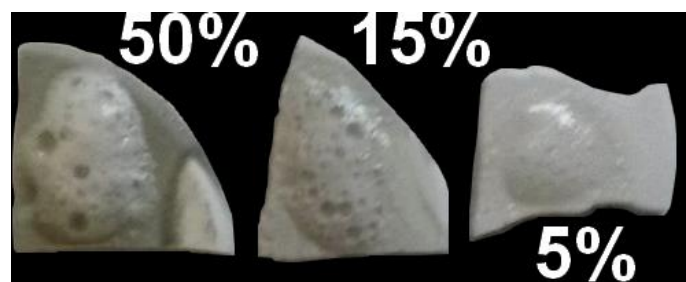


Fig. 6.2 Photographies des surfaces des revêtements GZ – SiC après infiltration du CAS pendant 1h à $1250^\circ C$. Apparition de bulles dans le CAS dont la proportion augmente avec le taux de SiC dans le revêtement.

La figure **Fig. 6.3** présente les diffractogrammes après infiltration de ces revêtements.

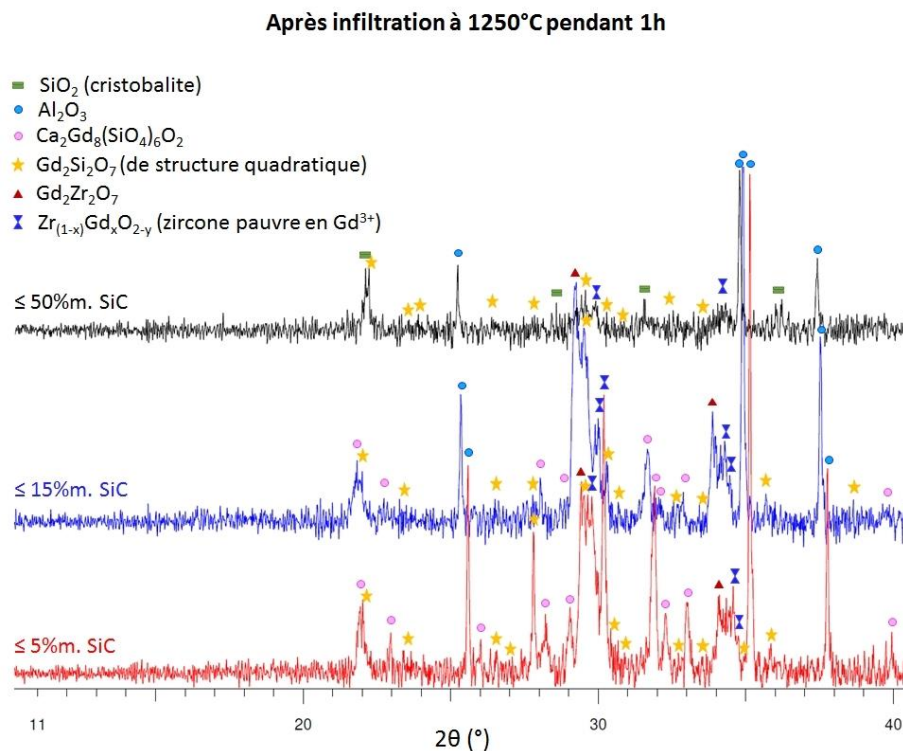


Fig. 6.3 Diffractogrammes après infiltration du CAS à 1250°C pendant 1h des revêtements composites GZ – SiC

Le revêtement composite comportant le moins de SiC forme une interface composée de phases proches de celles retrouvées après infiltration du revêtement de GZ seul précédemment étudié. L'oxyapatite de gadolinium Ca₂Gd₈(SiO₄)₆O₂ est précipitée en grande quantité ainsi qu'une majorité de zirconate quadratique Gd_{0,07}Zr_{0,93}O_{1,965} (pic intense à 2θ = 30°). La largeur des pics principaux du zirconate peut aussi être attribuée à la présence de fluorine Gd_{0,3}Zr_{0,7}O_{1,85}. Quelques épaulements de pic ainsi que des pics larges proches du bruit de mesure peuvent de même être identifiés, avec quelques réserves, comme appartenant à une phase de disilicate de gadolinium Gd₂Si₂O₇ quadratique. Enfin, des pics très intenses d'alumine sont détectés. Ces pics ne sont pas détectés lors de l'infiltration du GZ par le CAS. Ceci induit un changement de mécanisme réactionnel à l'interface avec le CAS et/ou dans le CAS dû à l'introduction de SiC dans le revêtement. La précipitation d'alumine dans le CAS serait donc favorisée par la présence *in situ* de silice dans le revêtement composite.

Lorsque le taux de SiC augmente dans le revêtement ($x_{SiC} \leq 15\%m.$), la part d'oxyapatite détectée diminue. Un pic intense de Gd₂Si₂O₇ quadratique est, quant à lui, mis en évidence dans la région 2θ = 30° pouvant aider à confirmer la présence de cette phase dans le milieu après 1h d'interaction avec le CAS à 1250°C. Les deux zircons dopés précipités sont aussi détectés dans cette configuration. Enfin, la présence d'alumine cristallisée est de nouveau mise au jour par la DRX. L'intensité de ces pics est équivalente à celle des pics retrouvés après infiltration du revêtement contenant ≤ 5% m. de SiC.

Dans le cas du revêtement composite GZ – SiC contenant le plus fort taux massique initial (15% m. ≤ x_{SiC} ≤ 50% m.), les signaux de diffraction recueillis sont beaucoup moins intenses que précédemment. Ceci est dû principalement à une couche de CAS en surface plus épaisse et

plus bombée lors du passage de l'échantillon aux rayons X (voir **Fig. 6.2**, p. 139). Quelques pics peuvent correspondre à de la silice cristallisée ou à de l'oxyapatite, notamment à $2\theta = 22^\circ$. Le choix s'est alors plutôt porté sur la présence de silice du fait de l'absence de pics principaux d'oxyapatite de même intensité que $2\theta = 22^\circ$ aux 32° , comme c'est le cas pour les autres revêtements. Les pics du zirconate $Gd_2Zr_2O_7$ ne sont plus repérés dans cette configuration. Toutefois, les larges pics vers $2\theta = 30^\circ$ et 34° peuvent être accordés à la présence d'au moins une phase de zircon, de structure quadratique et de formule $Gd_{0,05}Zr_{0,95}O_{1,975}$. La largeur des pics autour de $2\theta = 30^\circ$ et 34° peut aussi être attribuée à la présence de la phase quadratique de disilicate de gadolinium, mise en évidence plus aisément antérieurement dans le revêtement composite contenant un taux intermédiaire en SiC. Enfin, la phase d'alumine est à nouveau bien identifiée dans le diffractogramme.

L'ensemble de ces analyses DRX semble indiquer que la réactivité du CAS avec GZ est modifiée par la présence de silice dans les revêtements. La cristallisation de l'alumine dans le verre indique de manière détournée l'altération de l'appauvrissement du verre en silice et en chaux par réaction avec le zirconate, en comparaison de la réactivité du CAS avec le revêtement monophasé de GZ. La formation de l'oxyapatite montre que la chaux contenue dans le verre réagit toujours potentiellement avec le revêtement mais ces analyses DRX ne permettent pas de quantifier cette dissolution de la chaux vers le revêtement composite en comparaison avec le revêtement monophasé de GZ. La présence de la phase de disilicate à l'interface pourrait être l'actrice de cette réactivité modifiée.

L'étude des sections de l'interface GZ – SiC/CAS pour les trois types de revêtements composites peuvent aider à mieux appréhender l'influence de la source interne de silice sur la réactivité avec le CAS. Les micrographies (**Fig. 6.4**) et cartographies EDS (**Fig. 6.5**) correspondantes sont présentées ci-dessous.

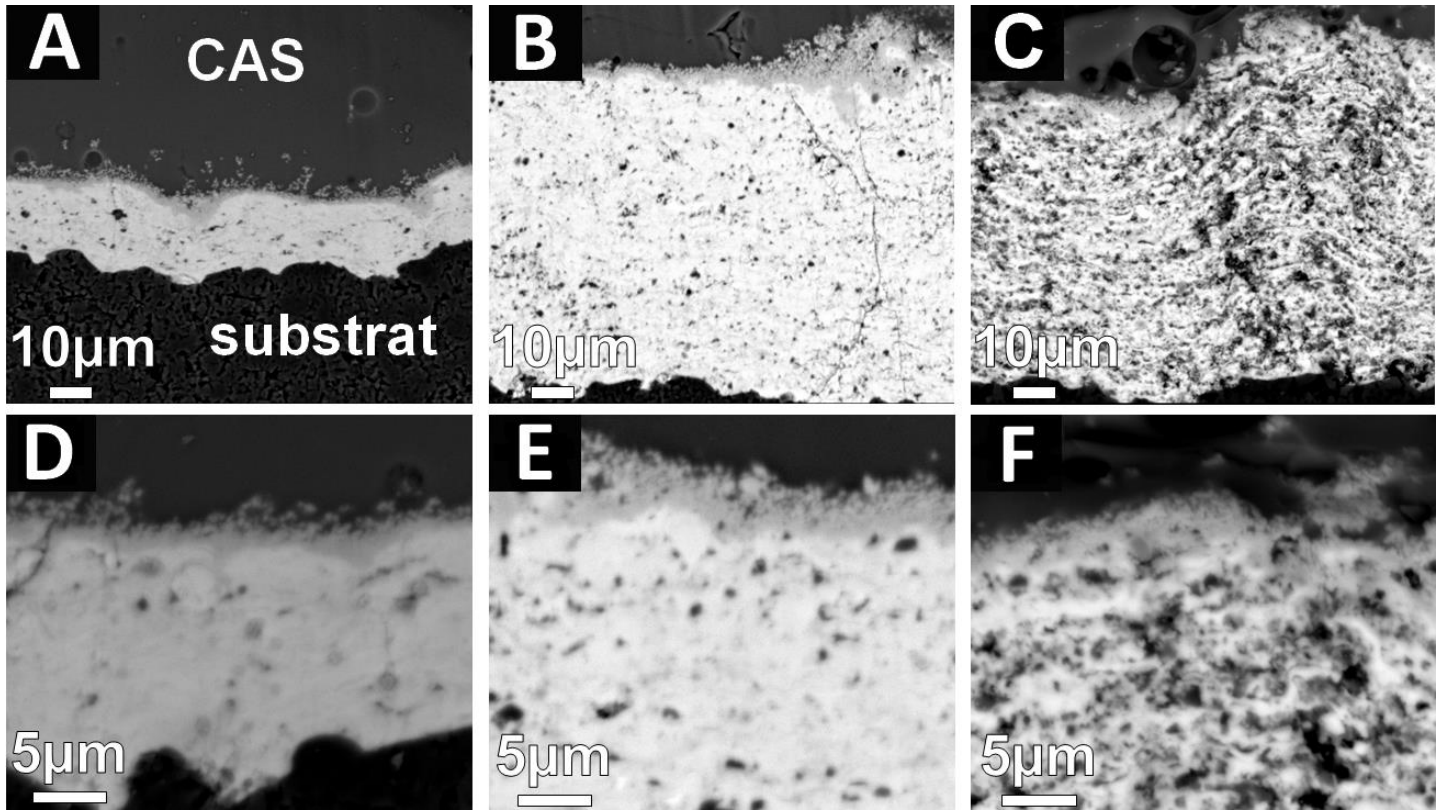


Fig. 6.4 Micrographies des revêtements composites GZ – SiC après infiltration du CAS à 1250°C pendant 1h. (A, D) correspondent au revêtement 95% - 5%, (B, E) au revêtement 85%-15% et (C, F) au revêtement 50%-50% GZ – SiC

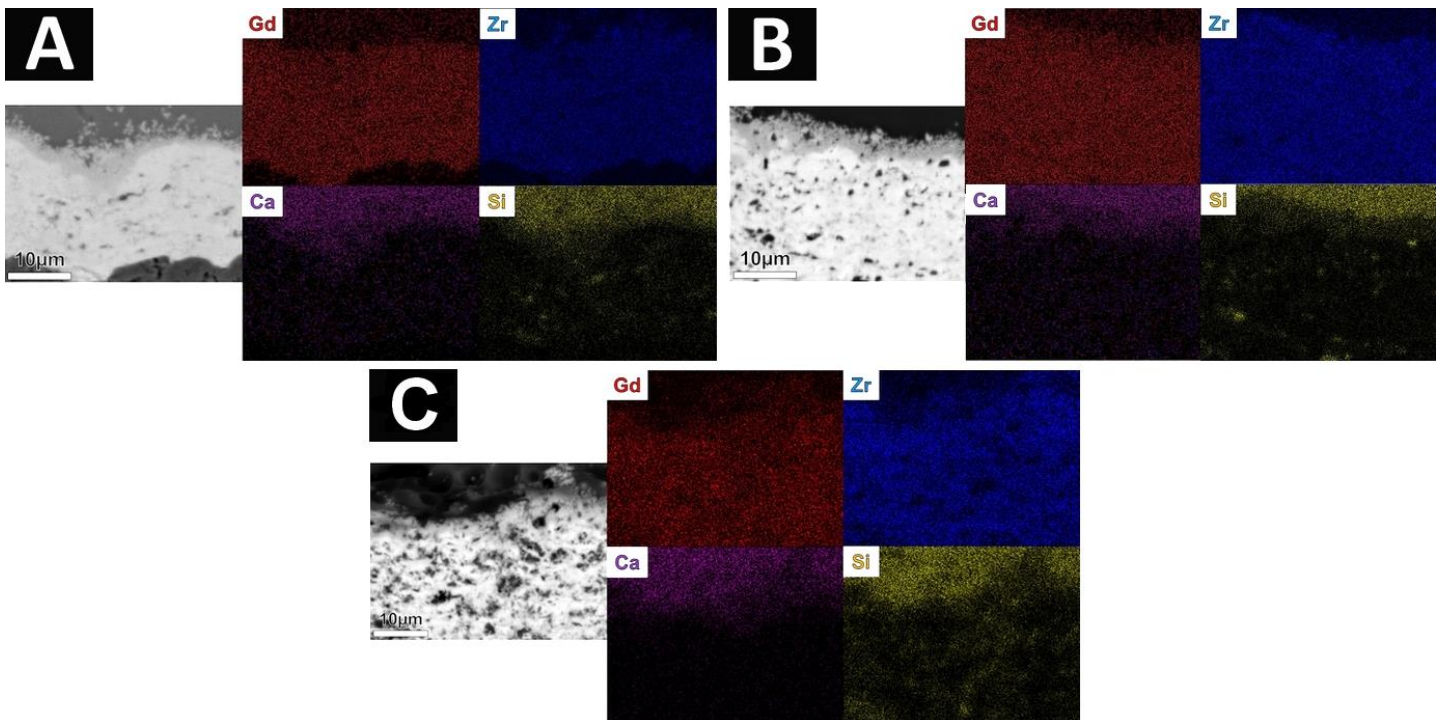


Fig. 6.5 Cartographies EDS des éléments Gd, Zr, Ca, Si à l'interface revêtement/CAS après infiltration du CAS à 1250°C pendant 1h des revêtements GZ - SiC. (A) correspond à l'interface du revêtement 95% - 5%, (B) à celle du revêtement 85% - 15% et (C) à l'interface pour le revêtement 50% - 50% GZ – SiC

En premier lieu, un nombre important de bulles de diamètres variés est constaté en section dans le CAS au-dessus de l'ensemble des revêtements composites après la chauffe à 1250°C pendant 1h. Ces bulles témoignent du dégazage du carbure dans le CAS lors de la chauffe. Ces observations en section des bulles rejoignent les observations faites à l'œil nu en surface des revêtements (cf. **Fig. 6.2**, p. 139).

Le revêtement contenant le moins de SiC (**Fig. 6.4** (A,D)) a une interface ressemblant à celle observée entre le revêtement SPS de GZ et le CAS. Des nodules sont remarqués en surface du revêtement dans le CAS, tandis qu'un film au contraste plus sombre est mis en évidence dans la profondeur du revêtement sur une épaisseur variant entre 1 et 2,5µm. Les cartographies EDS associées (**Fig. 6.5** (A)) montrent que ces nodules sont pourvus d'une majorité de zirconium, tandis que le film contient une majorité de gadolinium, de calcium et de silicium. Par association aux résultats de DRX (**Fig. 6.3**, p. 140), ces deux zones doivent correspondre respectivement à des nodules de zircone dopée re-précipitée et à une couche contenant majoritairement de l'oxyapatite dense. La cartographie du calcium indique aussi pour ce revêtement que cet élément n'est pas détecté sous le film. Les chemins possibles de diffusion du calcium, et donc d'infiltration du CAS, vers la profondeur du revêtement SPS sont les fissures. C'est en effet en embouchure de fissure que le film dense est le plus épais (**Fig. 6.4** (D)), bien qu'après 1h d'exposition au CAS à 1250°C, l'infiltration est stoppée à 2,5µm de la surface du revêtement dans ces zones.

Globalement, la même interface est retrouvée pour le revêtement au taux initial intermédiaire en SiC ($\leq 15\%$ m., voir **Fig. 6.4** (B,E) et **Fig. 6.5** (B)). De la même façon, il est possible de constater une infiltration un peu plus profonde du CAS par les fissures du revêtement, néanmoins, en moyenne, l'épaisseur de la zone dense de l'interface reste aux alentours de 2,5µm dans le revêtement.

Une évolution de la morphologie de l'interface revêtement/CAS peut être constatée lors de l'infiltration du composite GZ – SiC contenant le plus de SiC (**Fig. 6.4** (C,F) et **Fig. 6.5** (C)). Dans ce cas-ci, les nodules en surface du revêtement sont, visuellement, plus petits que précédemment. Le film dense est à nouveau présent mais est plus difficilement discernable au MEB dû à une baisse de contraste chimique de l'interface par rapport au reste du revêtement. Ce changement de contraste peut être expliqué par la présence *in situ* d'un taux élevé en disilicate de gadolinium et en silice dans le revêtement par simple traitement thermique (cf. paragraphe **3.3** de ce chapitre, p. 116-121). L'épaisseur du film dense formé est aux alentours du micron. Les cartographies EDS montrent, quant à elles, que l'élément calcium est retrouvé dans la couche dense, ce qui pourrait impliquer la présence d'oxyapatite ou de cyclosilicate de gadolinium à cette interface, qui n'a pas été mise en évidence par DRX (**Fig. 6.3**, p. 140). La faible épaisseur de l'interface ainsi que la grosseur réduite des nodules de zircone pourraient donc être le fruit du taux élevé en disilicate de gadolinium dans le revêtement qui réduirait alors la cinétique de dissolution du zirconate en constituant une couche barrière. Ce point reste à clarifier du fait de la difficulté d'interprétation des DRX, compte tenu de la formation de bulles sur la surface.

En résumé, les résultats des tests d'infiltration du CAS dans les revêtements composites GZ – SiC montrent que la présence *in situ* de disilicate et/ou d'oxyapatite de gadolinium dans l'ensemble des revêtements promeut la précipitation dans le CAS d'alumine cristallisée, ce qui signifie que cette présence altère les mécanismes de diffusion et de réaction des oxydes du CAS avec les revêtements composites par rapport aux mécanismes de référence ayant lieu entre le revêtement de GZ et le CAS.

Les observations au MEB et les analyses EDS associées des sections des revêtements infiltrés montrent, quant à elles, que la morphologie des interfaces GZ – SiC/CAS est ressemblante à celle présente entre le revêtement SPS de GZ et le CAS, à savoir comportant deux zones : un film dense contenant majoritairement de l'oxyapatite de gadolinium et une zone dans le CAS, proche de la surface du film, pourvue de nodules de zircone dopée re-précipitée. Dans l'ensemble des revêtements, l'épaisseur de cette interface n'excède pas les 3µm après 1h à 1250°C. La phase de disilicate de gadolinium détectée par DRX après l'infiltration dans l'ensemble des revêtements pourrait aussi se trouver au sein du film dense ou en-dessous, dans les premiers microns du revêtement. Il est difficile de discerner par MEB et EDS si cette phase forme un film continu avec l'oxyapatite ou si elle est majoritairement entremêlée au zirconate sous l'interface avec le CAS. Néanmoins, dans le cas du revêtement à fort taux en SiC ($\leq 50\%m.$), la réduction du diamètre des nodules de zircone à l'interface suggère un rôle du disilicate de gadolinium dans le ralentissement de la dissolution du zirconate en contact avec le CAS pour produire cette interface.

Enfin, ces résultats mettent en évidence que **l'ensemble des revêtements SPS GZ – SiC a une capacité de résistance à l'infiltration du CAS équivalente au revêtement SPS de GZ.**

6.1.3. Revêtements GZ – CaF₂

Les revêtements GZ – CaF₂ 50/50, 85/15 et 95/5 (pourcentage massique) ont aussi été infiltrés à 1250°C pendant 1h. Les diffractogrammes après infiltration de ces revêtements sont donnés ci-après, **Fig. 6.6.**

Le revêtement contenant le moins de fluorure présente une réactivité avec le CAS, après infiltration, analogue au revêtement de GZ, avec la formation d'oxyapatite de gadolinium Ca₂Gd₈(SiO₄)₆O₂, de zircone quadratique dopée Gd_{0,07}Zr_{0,93}O_{1,965} et de fluorine Gd_{0,3}Zr_{0,7}O_{1,85} à l'interface avec le CAS.

Lorsque le taux de fluorure avoisine les 15%*m.*, la phase pérovskite CaZrO₃ est détectée par DRX en plus de ces phases, de même que la phase de cyclosilicate Ca₆Al₃Si₄O_{18,5}. Les proportions en oxyapatite et zircone dopée re-précipitée sont aussi amoindries dans ce second cas, par rapport au revêtement contenant moins de 5%*m.* de fluorure, au profit des deux nouvelles phases détectées qui consomment une partie de la silice et du calcium (pour le cyclosilicate) et de la zircone (pour CaZrO₃). La phase pérovskite peut préalablement être formée dans le revêtement, comme cela a été montré précédemment après traitement thermique (cf. paragraphe 4.2, p. 124-129) ou précipitée à l'interface avec le CAS. Les ajouts de calcium et du fluor dans le revêtement semblent également promouvoir la cristallisation de cyclosilicate à l'interface revêtement/CAS ou dans le verre au moment de l'infiltration, ce qui diffère du comportement du revêtement monophasé de GZ avec le CAS. Les espèces

constitutives de l'oxyde de gadolinium n'étant que faiblement consommées (uniquement par la précipitation de l'oxyapatite) par rapport à la zirconite, il devrait en résulter à terme la formation d'une phase fluorine Gd_2ZrO_5 selon l'équation [Eq. 4.3] (p. 124), consécutive à la déstabilisation de GZ. Cette phase Gd_2ZrO_5 est difficilement détectable sur le diffractogramme car ses pics sont situés dans les pieds des pics principaux de GZ.

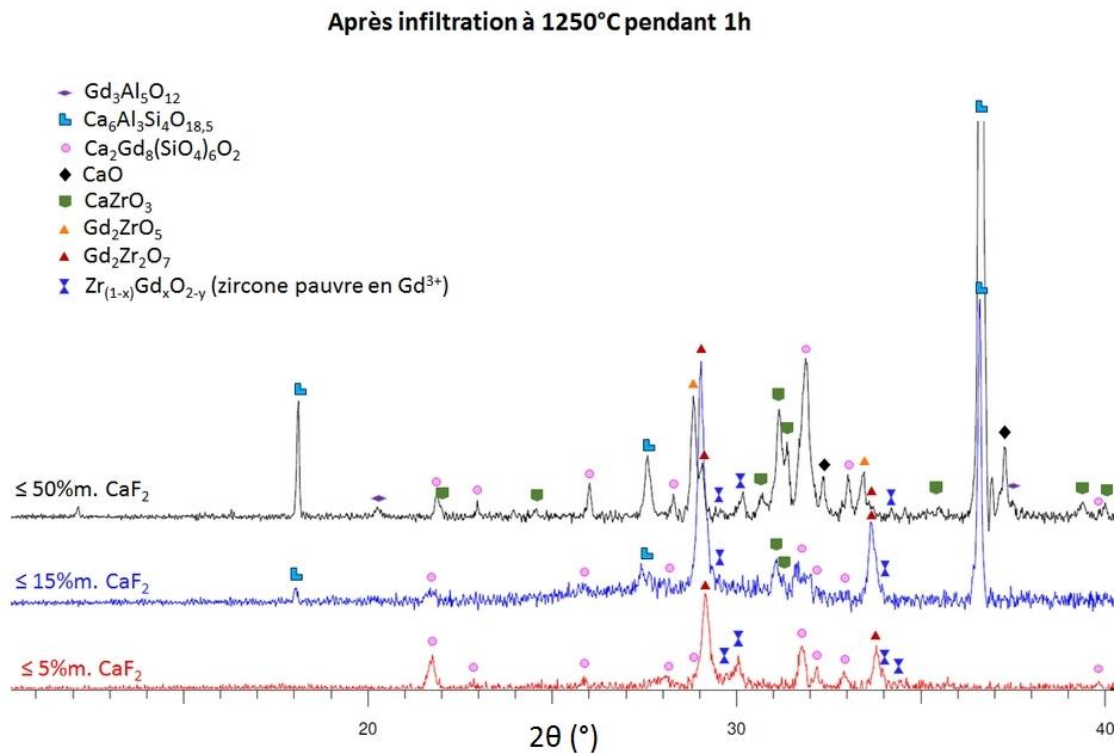


Fig. 6.6 Diffractogrammes après infiltration du CAS à 1250°C pendant 1h des revêtements composites GZ – CaF_2

Quand le taux initial de CaF_2 est compris entre au moins 15 et 50% m., la décomposition de GZ est quasiment totale et la cristallisation du cyclosilicate prédomine à l'interface avec le CAS. Les phases d'oxyapatite et de zirconite dopée sont à nouveau formées, en proportions plus importantes (cf. évaluation qualitative à partir des DRX) par rapport aux revêtements précédents. La phase pérovskite est aussi favorisée dans le milieu et se forme majoritairement dans le revêtement. Une part importante du zirconate pyrochlore est aussi transformée en fluorine Gd_2ZrO_5 et les phases de chaux CaO et de grenat $Gd_3Al_5O_{12}$ sont aussi retrouvées par DRX, comme cela avait été aussi constaté après simple traitement thermique.

L'observation et l'analyse élémentaire des sections des revêtements peuvent aider à comprendre où ces phases sont précipitées dans le système GZ – CaF_2 /CAS. Les micrographies (**Fig. 6.7**) et les cartographies EDS (**Fig. 6.8**) sont exposées ci-après.

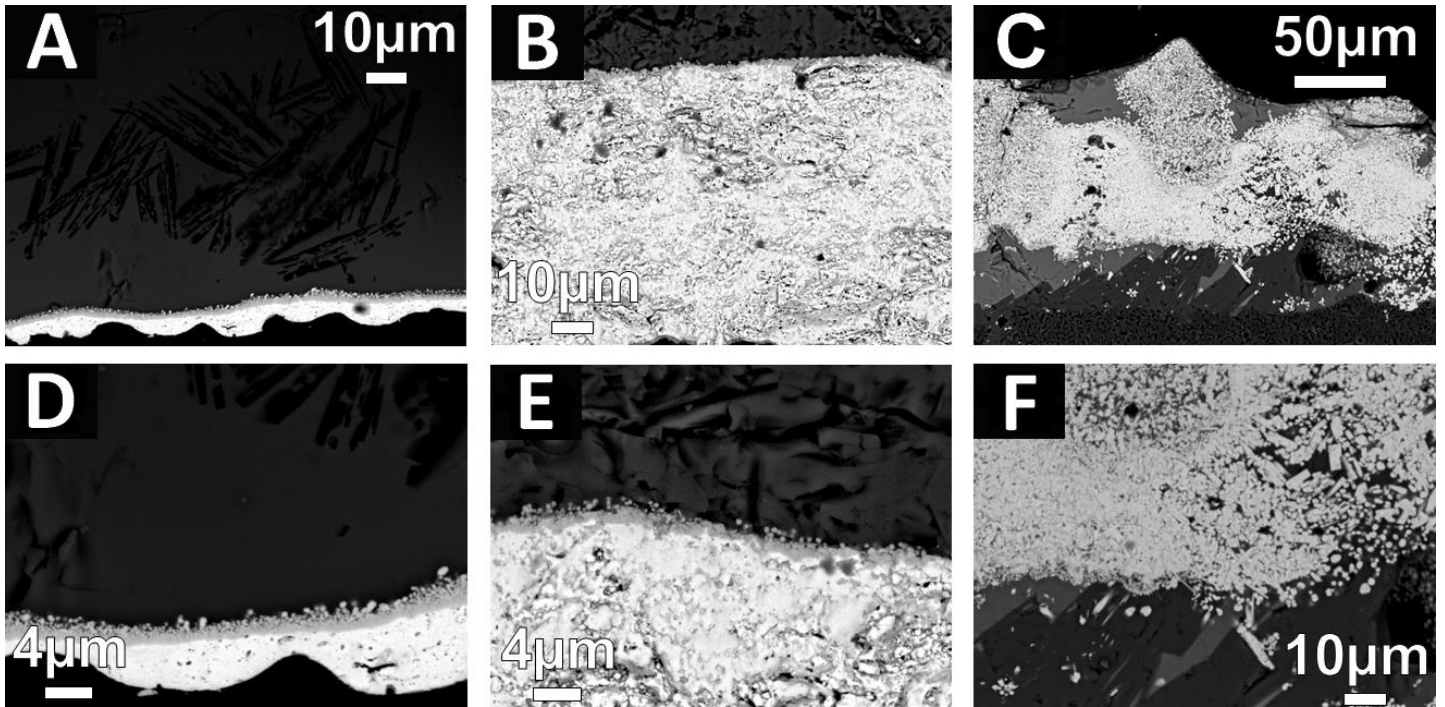


Fig. 6.7 Micrographies des revêtements composites GZ – CaF₂ après infiltration du CAS à 1250°C pendant 1h. (A, D) correspondent au revêtement 95% - 5%, (B, E) au revêtement 85%-15% et (C, F) au revêtement 50%-50% GZ – CaF₂

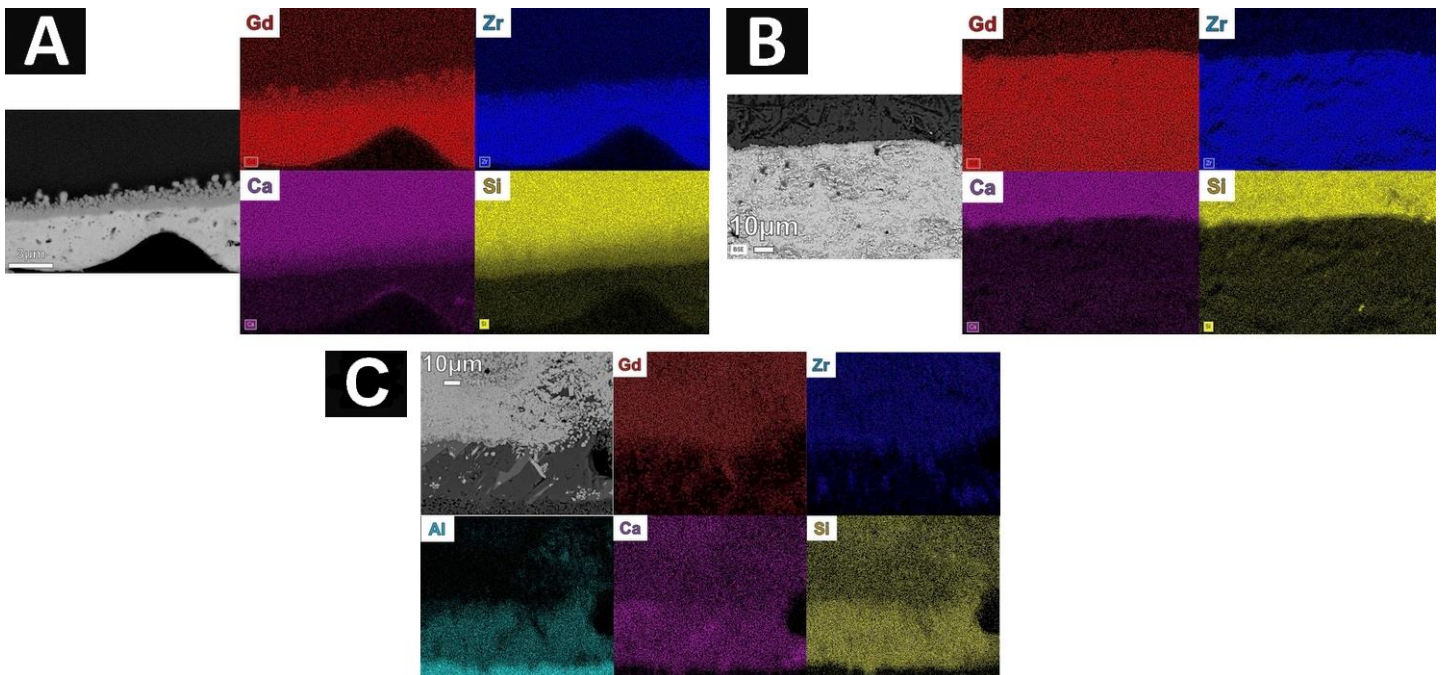


Fig. 6.8 Cartographies EDS des éléments Gd, Zr, Ca, Si et Al à l'interface revêtement/CAS après infiltration du CAS à 1250°C pendant 1h des revêtements GZ – CaF₂. (A) correspond à l'interface du revêtement 95% - 5%, (B) à celle du revêtement 85% - 15% et (C) à une zone dissoute par le CAS proche du substrat du revêtement 50% - 50% GZ – CaF₂

Les micrographies de la figure **Fig. 6.7** dévoilent que les interfaces existantes sur les revêtements contenant moins de 5 ou 15% m. en CaF_2 présentent des morphologies équivalentes à celle existantes entre le revêtement de GZ pur et le CAS, avec une zone de nodules dans le CAS et une zone de film dense dans le revêtement (**Fig. 6.7** (A,D) (B,E)). Les cartographies EDS (**Fig. 6.8** (A,B)) montrent que ces interfaces sont composées de silicium, de gadolinium, de zirconium et de calcium. De même, dans ces deux cas, les cartographies montrent que l'infiltration du CAS est interrompue sous cette interface.

Dans le cas du revêtement au plus faible pourcentage en fluorure, la composition élémentaire et la morphologie de l'interface, accompagnées par les phases identifiées en DRX (**Fig. 6.6**, p. 145), confirment que l'interface et la réactivité de ce revêtement composite sont identiques à celles du revêtement monophasé de GZ. Il est possible de déduire que le faible taux de pérovskite de calcium précipité *in situ* (cf. **Fig. 4.3**, p. 125) ne modifie pas, dans ce cas-ci, la réactivité générale du zirconate de gadolinium avec le CAS. Néanmoins, cette phase pérovskite n'est pas détectée sur le diffractogramme **Fig. 6.6** après infiltration, ce qui laisse à penser que le fluorure de calcium n'est pas présent sur cette portion de revêtement qui a été soumis à l'infiltration.

Concernant le second revêtement, au taux de fluorure inférieur à 15% m., la concentration en nodules est plus faible (voir **Fig. 6.7** (B,E)), ce qui corrobore les résultats de DRX (**Fig. 6.6**, p. 145) où la proportion en zircone dopée est moindre. L'épaisseur du film mince est, de même, plus fine dans ce cas-ci, avoisinant le micron en moyenne, tandis qu'elle s'approche des $2\mu\text{m}$ dans le premier revêtement. Cet abaissement de la concentration en nodules de zircone et de l'épaisseur du film dense d'oxyapatite de gadolinium pourraient être dû à la promotion de la cristallisation des oxydes CaO , SiO_2 et Al_2O_3 du CAS en cyclosilicate $\text{Ca}_6\text{Al}_3\text{Si}_4\text{O}_{18,5}$ du fait de l'augmentation du taux de calcium présent dans le revêtement ([Eq. 6.1]). La déstabilisation de GZ par la présence de CaF_2 ([Eq. 4.1], p. 123) pourrait alors être ralentie du fait de cette précipitation concurrentielle des oxydes du CAS et de la source de calcium supplémentaire apportée par le revêtement :



La dégradation complète du revêtement à fort taux en fluorure de calcium est remarquée suite au test d'infiltration (**Fig. 6.7** (C,F)). Le revêtement a été entièrement dissous pour former des grains sphériques ou allongés en forme d'aiguille. Les cartographies EDS associées (**Fig. 6.8** (C)) font état de la présence de calcium, silicium et aluminium jusqu'à la base du revêtement. Notamment les grains blancs sphériques ou légèrement allongés contiennent des ions calcium, gadolinium et zirconium. Il pourrait alors s'agir de grains contenant les phases de pérovskite CaZrO_3 , de zirconates de type pyrochlore $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, de fluorure Gd_2ZrO_5 ou encore de zircone dopée $\text{Gd}_{0,07}\text{Zr}_{0,93}\text{O}_{1,965}$ (pic à $2\theta = 30^\circ$, **Fig. 6.6**), ce qui correspond aux phases présentes lorsque GZ réagit avec CaF_2 sans infiltration ([Eq. 4.1] à [Eq. 4.3], p. 123-124). Sous ces grains, il est possible de noter des cristaux aciculaires, gris et imposants présentant une forte concentration en calcium, silicium et gadolinium. Il pourrait alors s'agir des zones où se situent de l'oxyapatite de gadolinium $\text{Ca}_2\text{Gd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ en grande majorité. Enfin, des cristaux au contraste chimique gris foncé sont constatés à la base du revêtement en contact avec le

substrat (**Fig. 6.7** (C,F)) et entre les cristaux apparentés à l'oxyapatite. Ces cristaux présentent une majorité d'aluminium, calcium et silicium d'après les cartographies EDS. Par élimination, ces cristaux peuvent être identifiés comme appartenant à la phase du cyclosilicate $\text{Ca}_6\text{Al}_3\text{Si}_4\text{O}_{18,5}$ majoritaire d'après les résultats DRX (**Fig. 6.6**, p. 145).

Ainsi, ces résultats et observations après infiltration du CAS montrent que la présence d'oxyapatite de gadolinium dans le milieu n'est pas toujours suffisante pour garantir l'arrêt de l'infiltration et la corrosion chimique du revêtement composite par le CAS. Notamment, un fort taux en pérovskite CaZrO_3 formé *in situ* dans le revêtement s'avère avoir un effet négatif sur la stabilité de GZ. La précipitation de CaZrO_3 va déstabiliser fortement GZ en consommant une partie importante de zircon. Les espèces Gd^{+III} et O^{-II} localement en excès peuvent réagir à nouveau avec la phase GZ non consommée pour former la phase fluorine Gd_2ZrO_5 . Ainsi, le taux de calcium dans le revêtement, associé au dégazage de gaz halogénés tels que ZrF_4 , joueront un rôle sur la cinétique de formation puis l'épaisseur du film dense d'oxyapatite de gadolinium et la concentration en nodules de zircon dopée à la surface en contact avec le CAS. L'épaisseur de cette interface se réduit avec l'augmentation du fluorure de calcium dans le revêtement et n'est plus visible après 1h d'exposition au CAS à 1250°C lorsque ce taux est très important (cas du revêtement 50%*m.* GZ – 50%*m.* CaF_2). Ceci pourrait s'expliquer par la formation concurrentielle du cyclosilicate qui va limiter l'apport en calcium et silicium nécessaire à la formation de l'oxyapatite à l'interface. Cette inhibition de la formation d'une interface en surface du revêtement, associée probablement à la formation de la phase Gd_2ZrO_5 dont la stabilité reste à étudier, empêchent donc de limiter l'infiltration en profondeur du CAS vers la base du revêtement. Le revêtement contenant le plus de CaF_2 est ainsi totalement dissous, perdant sa morphologie dense avant infiltration, au profit d'une myriade de grains sphériques et aciculaires. Une proportion importante d'oxyapatite de gadolinium et de zircon dopée reste toutefois détectée par DRX dans ce dernier mélange.

De fait, seuls deux des trois revêtements composites GZ – CaF_2 , produisant le moins de pérovskite *in situ*, semblent présenter une résistance suffisante à l'infiltration au CAS après 1h à 1250°C.

6.1.4. Conclusions sur les tests d'infiltrations par le CAS des revêtements composites

Les tests d'infiltrations ont montré la capacité d'une majorité des revêtements SPS testés de résister à l'infiltration du CAS après 1h d'exposition à 1250°C. Cette résistance est due à la **formation d'une interface bicouche formée d'un film dense contenant majoritairement de l'oxyapatite de gadolinium et d'une couche supérieure composée de nodules de zircon** re-précipitée contenant quelques pourcents de gadolinium.

L'ensemble des revêtements composites GZ – SiC est ainsi résistant à l'infiltration du CAS. Une forme quadratique de disilicate de gadolinium $\text{Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ est détectée par DRX sur

l'ensemble des revêtements après infiltration. Il semblerait que **cette phase**, si présente en quantité suffisante à l'interface ou dans le revêtement, **réduit la vitesse de dissolution du zirconate de gadolinium en contact avec le CAS.** Ainsi, **l'avantage d'avoir ou de former du disilicate de gadolinium dans un revêtement de zirconate de gadolinium est** d'avoir une barrière de diffusion aux CMAS et donc de **limiter l'infiltration du CMAS.**

Concernant les revêtements composites GZ – CaF₂, la formation exacerbée de pérovskite CaZrO₃ dans le revêtement consécutive à la déstabilisation de GZ par CaF₂ semble être un frein à la résistance à l'infiltration du CAS. Lorsque le taux de pérovskite augmente dans le revêtement, l'épaisseur de l'interface diminue jusqu'à disparaître totalement après 1h d'exposition au CAS. **De l'oxyapatite de gadolinium est formée dans l'ensemble des revêtements mais n'est pas une condition suffisante pour arrêter l'infiltration** et la corrosion du CAS dans ces revêtements composites.

Par la suite, les revêtements ayant montré une capacité de résistance à l'infiltration du CAS ont été observés en température dans un four à hublots en contact avec un plot de CAS, afin de mesurer l'évolution des angles de contact avec le CAS fondu.

6.2. Mouillabilité des revêtements

Les essais de mouillabilité sur les revêtements GZ – SiC 50/50, 85/15, 95/5 (%m.) et les revêtements GZ – CaF₂ 85/15 et 95/5 (%m.) ont été effectués sous air et à pression atmosphérique. Un plot de CAS d'hauteur 5mm et de diamètre 5mm a été apposé en surface de chaque échantillon, puis lorsque le four monte en température, une succession de photos sont prises afin de suivre l'évolution de l'angle de contact, dit angle de mouillage, entre le plot fondu et le revêtement. Les diagrammes **Fig. 6.9** présentent l'évolution des angles de contact en montée de température entre le CAS et les revêtements selon le pourcentage d'inclusions de céramiques non-oxydes dans le revêtement de GZ. La mesure de ces angles et leur définition sont données dans le chapitre 1, paragraphe **2.5.1** (p. 36-37). Les lignes pointillées désignent les valeurs sous lesquelles le CAS est considéré soit comme mouillant le revêtement (angle de contact $\theta < 60^\circ$) soit comme partiellement mouillant ($60^\circ < \theta < 120^\circ$).

Le premier graphique **Fig. 6.9** montre les résultats de mesures d'angle lorsque la température du substrat est à la température théorique de fusion du CAS (1175°C). Il ressort alors de ces mesures que le CAS commence déjà à mouiller le revêtement de zirconate de gadolinium à cette température, tandis que l'inclusion de céramiques non-oxydes dans les revêtements composites semble majoritairement inhiber l'étalement de la goutte de CAS. En particulier, le revêtement contenant une majorité de SiC est très « oxyphobe » à 1175°, le CAS exhibant alors des angles de contact très supérieur à 120° sous air. De manière générale, ce premier graphique indique que **la présence du carbure en surface du revêtement est bénéfique à un effet anti-mouillant au CAS tant que sa concentration est suffisante.** Le revêtement composite GZ – SiC contenant le moins de SiC montre en effet le même comportement au CAS que le revêtement de GZ à cette température. La présence d'un faible pourcentage en fluorure de calcium semble aussi favorable à l'oxyphobicité du revêtement composite GZ – CaF₂, et pourrait

souligner une certaine capacité du fluorure à repousser le CAS. Lorsque le taux en CaF_2 passe à 15%_{m.}, cette résistance au mouillage se réduit, ce qui pourrait alors être une conséquence de la formation préférentielle de pérovskite CaZrO_3 dans le revêtement en température et de la phase cyclosilicate $\text{Ca}_6\text{Al}_3\text{Si}_4\text{O}_{18,5}$ dans le CAS, diminuant alors le pouvoir anti-mouillant du fluorure par son oxydation de part et d'autre de l'interface revêtement/CAS.

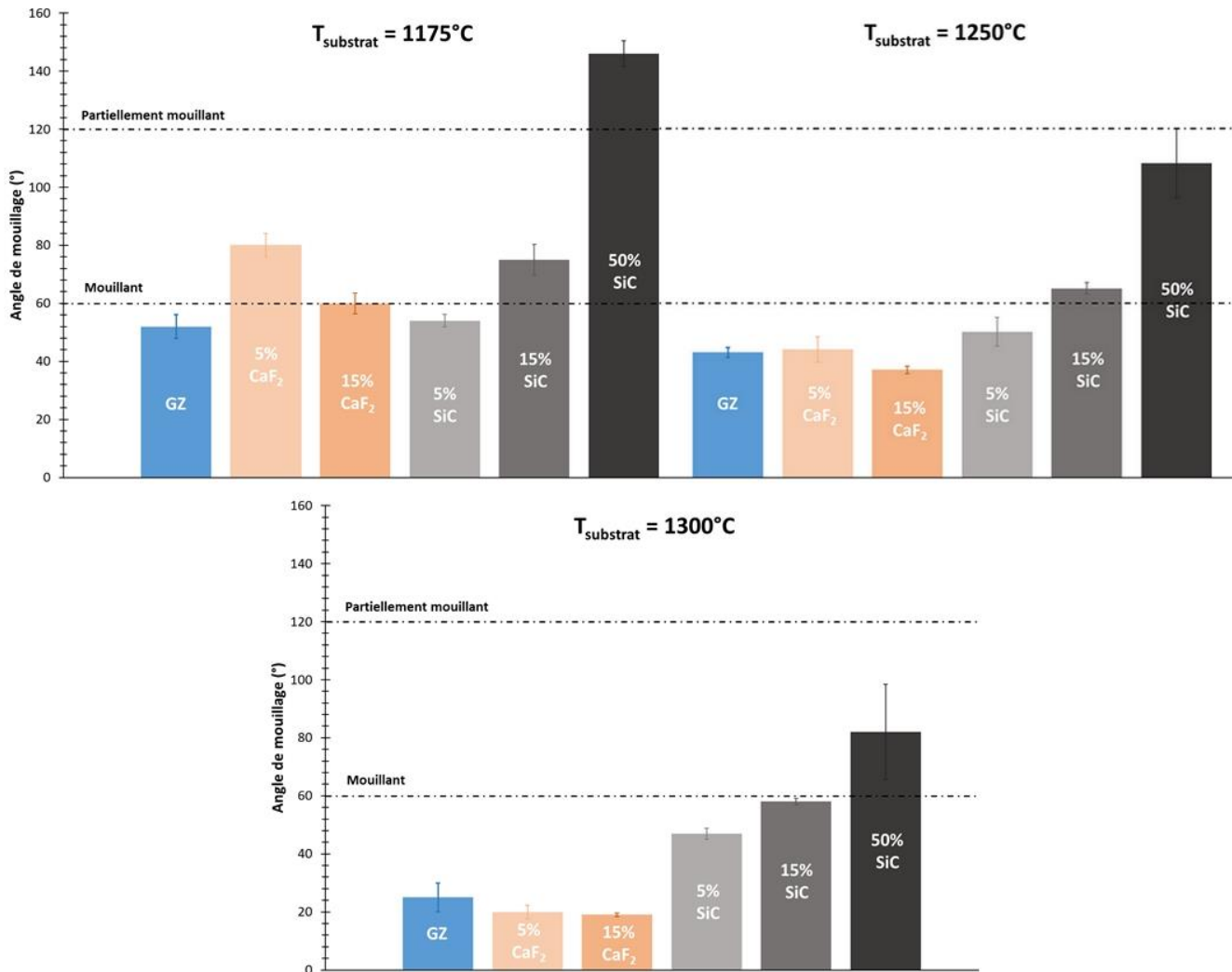


Fig. 6.9 Diagrammes représentant l'évolution des angles de mouillage du plot de CAS fondu aux revêtements en fonction de la température

Les graphiques suivants montrent qu'avec l'augmentation de la température à 1250 puis 1300°C, l'angle de contact entre l'ensemble des revêtements et le CAS diminue. Cette diminution généralisée de l'angle de contact peut être liée, selon les revêtements, à plusieurs facteurs : la formation de nouvelles phases dans le revêtement, en lien avec la présence d'inclusions de céramiques non-oxydes, ou la formation de nouvelles phases oxydées à l'interface avec le CAS, ainsi que la vaporisation du carbone et du fluor dans l'air favorisée par l'augmentation de la température. Ces nouveaux composés vont alors jouer sur la viscosité d'étalement de la goutte de CAS en surface du revêtement par une altération des tensions de surface ce qui modifie macroscopiquement l'angle de contact entre le CAS et le revêtement.

Ainsi, la majorité des revêtements deviennent mouillants au CAS à 1300°C, à l'exception du revêtement contenant le plus de SiC qui, lui, reste oxyphobe au CAS fondu ($\theta = 80^\circ$, voir **Fig. 6.10** (B)). Les revêtements GZ – SiC montrent, de plus, et dans leur ensemble, un abattement amoindri de l'angle de contact avec le CAS entre 1250 et 1300°C, ce qui traduit d'une viscosité d'étalement du CAS plus élevée. Ceci pourrait être dû à la présence de disilicate de gadolinium dans les revêtements et en surface, qui limite l'infiltration du CAS et inhibe son interaction avec le zirconate de gadolinium. De même, la vaporisation du carbone, formant des bulles de gaz à l'interface avec le CAS, pourrait aussi jouer un rôle sur la limitation de l'étalement du verre fondu. La micrographie **Fig. 6.10** (A), prise suite aux essais de mouillabilité sur le revêtement 50%*m.* GZ – 50%*m.* SiC illustre ce phénomène. Les revêtements contenant du fluorure présentent, eux, un comportement au mouillage du CAS analogue au revêtement référence de GZ à 1250°C. Un abattement plus fort de l'angle de mouillage peut tout de même être constaté à 1300°C pour ces deux revêtements par rapport au revêtement de GZ. Cet abattement pourrait s'expliquer par la formation de la phase de pérovskite dans les composites qui altère alors la réactivité du zirconate de gadolinium avec le CAS, mais aussi par la production de cyclosilicate dans le CAS à l'aide du réservoir d'oxyde de calcium des revêtements. Ce réservoir, favoriserait donc l'étalement plus important de la goutte de CAS par diffusion de la chaux du revêtement vers le CAS, diminuant les différences de tensions de surface et par conséquent la viscosité d'étalement du CAS. Au cours du refroidissement dans le four, l'ensemble des plots fondus de CAS préserve l'angle de contact établi à 1300°C avec les revêtements. La morphologie des interfaces revêtements/CAS ainsi que leur épaisseur, observées suite à ces essais, sont identiques aux essais d'infiltration (**Fig. 6.10** (A)).

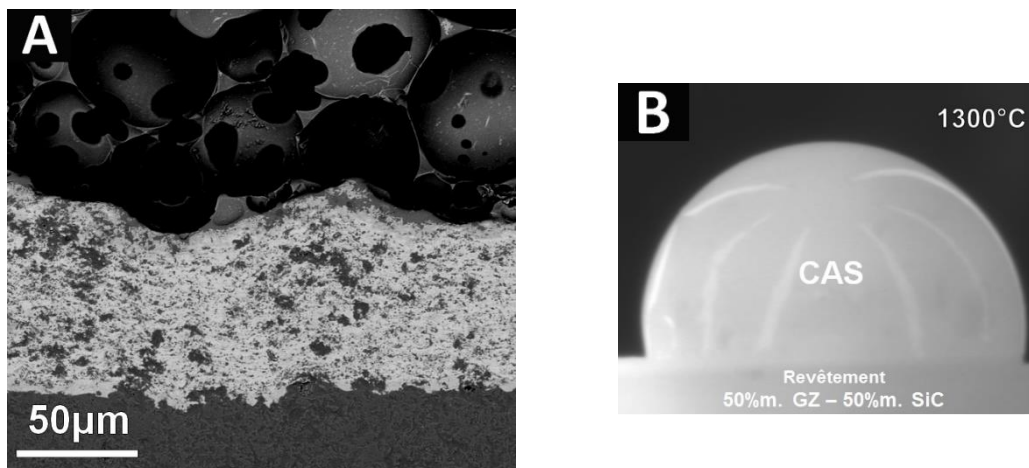


Fig. 6.10 (A) Micrographie de l'interface 50%*m.* GZ – 50%*m.* SiC/CAS après l'essai de mouillabilité à 1300°C. De nombreuses bulles sont présentes dans le CAS au-dessus de l'interface. (B) Photographie du plot fondu de CAS en surface du revêtement à 1300°C

Ainsi, **ces essais de mouillabilité au CAS montrent que le concept de revêtement SPS non-mouillant au CAS est atteignable. Le revêtement SPS composite le plus prometteur est le revêtement 50%*m.* GZ – 50%*m.* SiC.** Il reste non-mouillant au CAS dans la gamme de températures de fonctionnement des aubes de turbine haute-pression, entre 1100 à 1300°C.

7. Conclusions

Ce chapitre avait pour but d'étudier la réactivité du zirconate de gadolinium en présence d'une variété de sources d'oxydes présents dans les CMAS, afin de mieux appréhender sa réactivité générale avec des sources de silicium ou de calcium. L'objectif est de proposer l'élaboration de revêtements SPS denses composites à partir du zirconate de gadolinium, et dont la composition pourrait modifier de manière bénéfique leur vitesse de dissolution avec les CMAS par la formation d'une barrière de diffusion différente. Leur résistance à l'infiltration a ainsi été caractérisée et la propriété non-mouillante aux CMAS apportée par ces compositions a été évaluée.

Les travaux entrepris ici ont montré que la présence d'une source de calcium ou de silicium suffit à déstabiliser en température le zirconate de gadolinium, dès 1100°C dans le cas d'un mélange GZ – CaF₂ et plus généralement aux alentours de 1250°C pour l'ensemble des sources investiguées. Cette présence est suffisante pour provoquer la déstabilisation de GZ *via* la diffusion de ces éléments constitutifs à l'interface. Ces éléments vont cristalliser sous la forme d'une variété de nouvelles phases dont la stabilité est gouvernée par la nature chimique, l'état de cristallinité et la configuration de la source de silicium et calcium.

Si le zirconate est en contact avec une source de silicium, alors les phases silicatées de monosilicate de gadolinium Gd₂SiO₅, d'oxyapatite de gadolinium Gd_{9,33}(SiO₄)₆O₂ et de disilicate de gadolinium Gd₂Si₂O₇ se forment selon le rapport molaire Si : Gd dans le milieu. Pour un taux unique de silicium en mélange, la prépondérance de l'une ou l'autre de ces phases silicatées est dépendante de la température. Globalement, la phase oxyapatite est la première formée et reste stable jusqu'à 1250°C. Le disilicate de gadolinium Gd₄Si₃(SiO₄)O₁₀ peut être aussi cristallisé de façon majoritaire dès 1250°C, si le zirconate est en contact avec un large excès de silicium, tel que le mélange 50%_m. GZ – 50%_m. SiC. Dans l'ensemble de ces mélanges, la zircone apparue lors de la déstabilisation de GZ va recristalliser avec la part restante d'espèces Gd^{+III} et O^{-II} pour former une variété de zircons dopés, allant de la zircone quadratique dopée à 0,7%_{mol}. à une fluorine contenant 30%_{mol}. de Gd³⁺.

Si le zirconate est en contact avec une source composée de calcium, alors la phase de pérovskite CaZrO₃ va cristalliser préférentiellement dans le milieu dès 1100°C probablement du fait d'une diffusion couplée du calcium et zirconium à l'interface (en phases solide et/ou vapeur). Les espèces Gd^{+III} et O^{-II} restantes dans le milieu réactionnel vont diffuser et réagir avec le zirconate jusqu'à la transformation totale de GZ en Gd₂ZrO₅. Cette transformation est possible dès 1250°C si GZ est en contact avec une source de calcium en fort excès, tel que le mélange 50%_m. GZ – 50%_m. CaF₂. D'autres zircons dopés en gadolinium peuvent également se former.

Lorsque la source en contact avec le zirconate contient des ions silicium et calcium, il est probable qu'une phase liquide se forme et alors la phase silicatée la plus rapidement précipitée et la plus stable est la phase d'oxyapatite de gadolinium Ca₂Gd₈(SiO₄)₆O₂, accompagnée de phases de zircone dopée en gadolinium quadratique ou fluorine. Enfin, si les oxydes de CMAS

sont en réseau vitreux, alors la consommation du zirconate est particulièrement exacerbée, voire totale, dès 1250°C.

Le procédé SPS ne s'est pas avéré être un frein dans l'élaboration de revêtements composites d'aspect dense contenant du zirconate de gadolinium et des céramiques non-oxydes, à savoir soit du fluorure de calcium, soit du carbure de silicium. L'ensemble de ces phases a été retrouvé après tir dans les revêtements, sans réaction entre les phases ou produits d'oxydation. Néanmoins aucun de ces revêtements composites n'est inerte en température. A 1250°C, ils forment *in situ* soit une quantité d'oxyapatite et disilicate de gadolinium, dans le cas des revêtements GZ – SiC, soit une quantité de pérovskite dans le cas des revêtements GZ – CaF₂, accompagnées de différentes variétés de zirconates de gadolinium. Les proportions de ces phases sont alors dépendantes du taux initial en céramique non-oxyde. L'ensemble des revêtements gardent néanmoins un aspect densifié et homogène après traitement thermique.

Les résultats d'infiltration au CAS mettent en exergue que la présence d'oxyapatite de gadolinium dans le milieu réactionnel entre GZ et CAS n'est pas forcément une condition suffisante dans la résistance à l'infiltration. **Dans le cas des revêtements GZ – CaF₂, les présences de calcium et de fluor *in situ* déstabilisent fortement le zirconate de gadolinium et modifient la réactivité avec le CAS.** Une part du calcium diffuse vers le CAS pour former un cyclosilicate Ca₆Al₃Si₄O_{18,5} et l'autre part forme, avec le zirconate dissous, la pérovskite CaZrO₃. Cela a pour conséquence de fortement augmenter le taux de zircone dopée fluorine dans le revêtement et de limiter l'épaisseur d'oxyapatite de gadolinium Ca₂Gd₈(SiO₄)₆O₂ précipitant à l'interface avec le CAS. Lorsque le taux de CaF₂ est compris entre $15\% \leq x_{\text{CaF}_2} \leq 50\%m.$, ces phénomènes ont pour conséquence la dissolution totale du revêtement composite en contact avec le CAS et l'infiltration du verre jusqu'à la base du revêtement, malgré la détection d'oxyapatite dans le milieu réactionnel. Au contraire, **l'ensemble des revêtements composites GZ – SiC résiste à l'infiltration du CAS à 1250°C par la formation *in situ* à la fois d'oxyapatite, de disilicate et de zircone** dopée avec du gadolinium. Avec l'augmentation du taux de disilicate de gadolinium dans le revêtement, la dissolution du zirconate diminue à l'interface avec le CAS et l'infiltration reste limitée à 2,5µm environ dans l'épaisseur du revêtement après 1h à 1250°C. Ce dernier point met en évidence que **le disilicate de gadolinium peut être envisagé comme une barrière de diffusion efficace à l'infiltration du CAS.**

En particulier, **le revêtement SPS dense 50%*m.* GZ – 50%*m.* SiC montre qu'il a la capacité double d'être anti-CMAS et non-mouillant aux CMAS entre 1100 et 1300°C.** La présence de carbure qui se vaporise en contact avec le CAS semble fortement restreindre l'étalement du CAS en surface du revêtement. Lorsque le carbure disparaît en surface, il semblerait que le fort taux de disilicate présent dans le revêtement permette de prendre le relais dans l'inhibition de l'étalement du verre et de réduire la vitesse de dissolution du zirconate. Le concept envisagé de barrière thermique innovante non-mouillante et résistante à l'infiltration des CMAS est donc possible avec ce type de revêtement composite.

Chapitre 4

Initiation d'une couche colonnaire par SPS, comportement cinétique de l'écoulement particulaire

Comme énoncé dans le chapitre 1, maîtriser la croissance des colonnes sur des surfaces complexes par projection plasma de suspensions impose une meilleure connaissance des phénomènes influant la formation des premières couches de revêtement. Dans ce chapitre, la construction du dépôt sera abordée par l'examen du comportement en vol des particules submicroniques avant leur impact.

Plus précisément, l'écoulement de particules submicroniques fondues sera caractérisé en vitesse par imagerie, depuis leur séjour dans le plasma jusqu'à leur impact sur diverses surfaces. Une étude de l'étalement des splats sera aussi menée selon l'angle d'incidence des particules. Enfin, la morphologie des premières colonnes obtenues sur cible fixe et sur des cordons sera analysée, afin d'évaluer l'influence de l'angle d'incidence des particules submicroniques sur la formation des colonnes. L'objectif de ce premier volet d'analyses est de faire progresser la compréhension sur le traitement cinétique des particules submicroniques subi en vol jusqu'à l'impact et sur l'émergence de revêtements colonnaires en SPS, par l'apport de nouvelles données expérimentales.

Ce chapitre est centré sur les interrogations concernant le devenir des très fines particules (inférieures au micromètre) dans un environnement très chaud (entre 3000K et 15000K), très turbulent et très sensible à tout jet extérieur au plasma du fait de sa faible densité (entre 2 et $3 \cdot 10^{-2} \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ à 13000K) :

- Que deviennent ces particules dans une zone d'écoulement particulièrement méconnue, en amont du point d'arrêt généré par la présence d'une cible, appelée région de stagnation ?
- Quelle est l'incidence de la très grande sensibilité de mobilité des particules sur la microstructure des revêtements ?

L'ensemble des essais décrits dans ce chapitre a été réalisé dans les mêmes conditions de projection plasma, à savoir une torche maintenue à une distance de 60mm des cibles, pour un écoulement plasma d'enthalpie massique $21,2 \text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ et de vitesse moyenne $1400 \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$, correspondant à un mélange argon-hélium de $50 \text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ et une puissance électrique totale de 45-46kW. Le détail des conditions est donné dans le chapitre 2, paragraphe **5.3.2**, p. 89-91.

1. Caractérisations du jet plasma et des particules submicroniques dans le voisinage des cibles

Avant de diagnostiquer les particules en vol et de les collecter pour analyse, il est utile de préciser les propriétés thermodynamiques et de transport du milieu. Pour ce faire, il est nécessaire d'estimer l'ordre de grandeur de la température de l'écoulement en amont de la cible.

1.1. Température, densité et viscosité du jet plasma au voisinage des cibles

Pour conforter l'interprétation des mesures PIV réalisées dans l'environnement des cibles, les propriétés thermophysiques de l'écoulement plasma -température, densité et viscosité- ont été calculées au voisinage des cibles, c'est-à-dire à une distance axiale $x= 60\text{mm}$ de la sortie de la tuyère.

Dans cette zone aucun capteur ne peut être introduit. L'estimation de la température a été faite en localisant la fusion de l'extrémité d'une baguette d'alumine (cf. chapitre 2, paragraphe 4.2, p. 82). La baguette fond à $x= 55,5\text{mm}$ de la sortie de la tuyère, ce qui signifie que la température de l'écoulement est largement au-dessus de 2326K (point de fusion de l'alumine) à cette distance. A l'aide de précédents travaux de thèse menés à IRCER par S. Bansard [182], le coefficient de transfert thermique h et la densité du flux thermique Φ du plasma ont été estimés variant respectivement entre 1500 et $3000\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ pour h et entre 2 et $3\text{MW}\cdot\text{m}^{-2}$ pour Φ à 60mm de la sortie de tuyère. Le gradient thermique dans la couche limite de l'écoulement plasma est alors estimé grossièrement par l'équation suivante :

$$\Phi = h (T_{\text{plasma}} - T_f(\text{Al}_2\text{O}_3)) \quad [\text{Eq. 1.1}]$$

La température de l'écoulement plasma aux alentours de 60mm varie donc entre 5150K et 5850K . Pour faciliter les calculs suivants, la valeur moyenne de **5500K** a été retenue. Cette valeur de température à 60mm est proche de résultats de simulations de la littérature opérant pour des conditions plasmagènes similaires [155,160].

Cette température permet de remonter aux valeurs de viscosité et de densité du mélange gazeux argon-hélium-air à $T= 5500\text{K}$ en se référant aux bases de données en température correspondantes du logiciel T&TWinner [184]. La fraction volumique d'air à cette distance de la sortie de tuyère a été estimée à partir des données de Wang *et al.* [198], et vaut 90% du volume total. **La densité ρ_g de l'écoulement plasma ainsi que sa viscosité μ_g valent alors respectivement $5,4\cdot 10^{-2}\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ et $1,6\cdot 10^{-4}\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$.**

Ces valeurs seront utiles pour déduire le nombre de Stokes (St) des particules submicroniques dans le fluide en sortie de tuyère puis à $x= 60\text{mm}$. Ces propriétés calculées permettront aussi de jauger la force de traînée F_T (force de freinage) des cibles sur l'écoulement à $x= 60\text{mm}$.

Dans ce milieu à plus de 5000K, quelle est la taille des particules qui y transitent ? C'est l'objet du paragraphe suivant.

1.2. Collecte « en vol » des particules fondues submicroniques de zircono yttrée

Une collecte « en vol » des particules fondues dans le jet plasma a été entreprise, afin d'évaluer l'évolution de la distribution granulométrique et morphologique de la suspension de zircono yttrée après ce traitement thermocinétique. Les détails du montage sont donnés dans le chapitre 2, paragraphe 5.2 (p. 87-88). Le collecteur a été placé à 60mm de la sortie de tuyère. Le tableau **Tab. 1.1** compile les tailles médianes de particules mesurées après un passage des particules au granulomètre laser.

Tab. 1.1 Comparaison des tailles médianes des particules YSZ avant (« en suspension ») et après traitement thermocinétique par le jet plasma (« collectées »)

type de particules	d50 _v (μm) (volume)	d50 _n (μm) (nombre)
En suspension	0,54	0,07
Collectées	0,71	0,07

Ces résultats obtenus suggèrent qu'il n'y a pas d'évolution significative de la distribution granulométrique des particules provoquée par le traitement thermocinétique du jet plasma, car la taille médiane en nombre des particules est identique. Néanmoins, la taille médiane en volume des particules s'accroît après le traitement thermocinétique dans le jet plasma. Cela signifie que les particules se sont agglomérées « en vol ». Cette agglomération entraîne une augmentation de la taille médiane des particules de 31%. Les observations complémentaires au MEB (**Fig. 1.1**) mettent en évidence que le traitement thermocinétique des particules dans le plasma fait fondre les particules initiales de forme anguleuse en particules sphériques submicroniques ou nanométriques. Les plus grosses particules fondues sont des agglomérats. La figure **Fig. 1.1** (C) montre que même les plus fines particules s'agglomèrent entre elles, ces agglomérats étant reconnaissables par leurs protubérances ayant l'aspect d'une grappe de raisin.

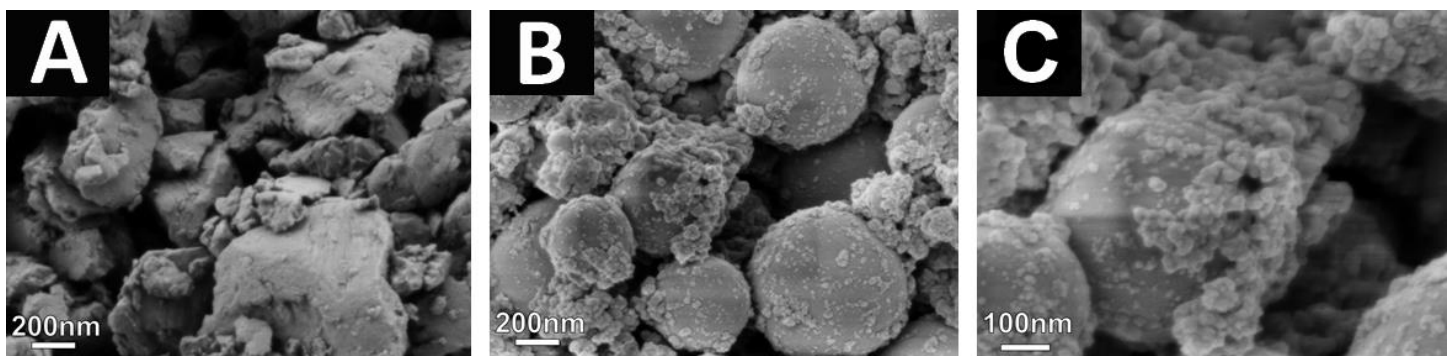


Fig. 1.1 Micrographies (A) des particules de la poudre initiale YSZ puis (B, C) des particules collectées en vol après passage dans jet plasma

Cette collecte et les analyses en découplant permettront par la suite de décrire plus justement l'interaction plasma-particule à l'aide du nombre de Stokes (cf. chapitre 1, paragraphe 3.4, p. 51-55) ainsi que la vitesse à l'impact des particules de zircone yttrée.

Précisément, que deviennent ces particules dans les zones en amont de la cible ?

2. Ecoulement particulaire en amont d'une cible plane : région de stagnation

Le but des mesures présentées ci-dessous est de pouvoir appréhender plus précisément, et de manière expérimentale, le comportement des gouttelettes de zircone yttrée submicroniques dans la région de stagnation du jet plasma jusqu'à l'impact sur une surface plane. Quelle est l'importance de cette zone ? A-t-elle une épaisseur de celle d'une couche limite thermique, soit quelques centaines de microns, ou plus ?

Pour ce faire, le champ d'analyses utilisé par PIV a été soit très resserré, de dimensions $1,5 \times 1 \times 1 \text{ mm}^3$ afin de connaître le comportement local moyen de quelques centaines de gouttelettes, soit agrandi à des dimensions de $40 \times 30 \times 1 \text{ mm}^3$ pour connaître le comportement global de l'écoulement. Les calculs de vitesse ont été conduits au centre de l'écoulement dans une fourchette comprise entre $100 \mu\text{m}$ à 40 mm de la surface de la cible, puis radialement entre 5 à 10 mm de part et d'autre de l'axe central de la torche. Les résultats présentés ci-après sont centrés sur les derniers 20 mm avant impact, position où le maximum de la vitesse particulaire est atteint dans l'écoulement plasma avant de décroître.

Les cibles planes utilisées lors de ces essais sont celles décrites dans le chapitre 2, paragraphe 5.4.2 (p. 92). Il s'agit d'une cible circulaire pleine en cuivre de diamètre 50 mm et de pavés en acier inoxydable d'hauteur 30 mm et de largeur 15 mm . Ces cibles sont refroidies par un circuit interne d'eau pour éviter tout refroidissement externe par air comprimé.

2.1. Influence de la présence d'une cible, positionnée à 60 mm de la sortie de tuyère, sur l'écoulement particulaire

Cette première comparaison (**Fig. 2.1**) concerne un écoulement particulaire « libre » et un écoulement particulaire visant une surface plane. L'objectif est de visualiser l'impact de la région de stagnation du jet plasma face à la cible sur le comportement cinétique de l'écoulement particulaire au centre du jet plasma ($y = 0 \text{ mm}$, cf. **Fig. 5.1**, chapitre 2, p. 86). Chaque point du graphique **Fig. 2.1** représente la vitesse particulaire moyenne obtenue à cette distance pour 50 champs vectoriels calculés.

Il existe ainsi une décélération naturelle de l'écoulement particulaire submicronique entre 50 et 60 mm de la sortie de tuyère. Toutefois, ces vitesses restent supérieures à $350 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ et en moyenne autour de $400 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ sur ces 10 mm au centre du jet plasma.

Par comparaison, lorsqu'une cible est placée à 60mm ($x = 0$ mm sur le graphique **Fig. 2.1**), l'écoulement particulaire quitte ce régime de décélération naturelle de manière notable à partir de 5mm en amont de la cible. Il y est noté le début d'une forte chute de la vitesse moyenne au centre du jet plasma. La chute est d'environ $325\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ à $200\mu\text{m}$ de la surface de la cible par rapport au régime de l'écoulement dans un jet « libre », avec respectivement une vitesse de $150\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ face à la cible et d'environ $375\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ dans l'écoulement libre.

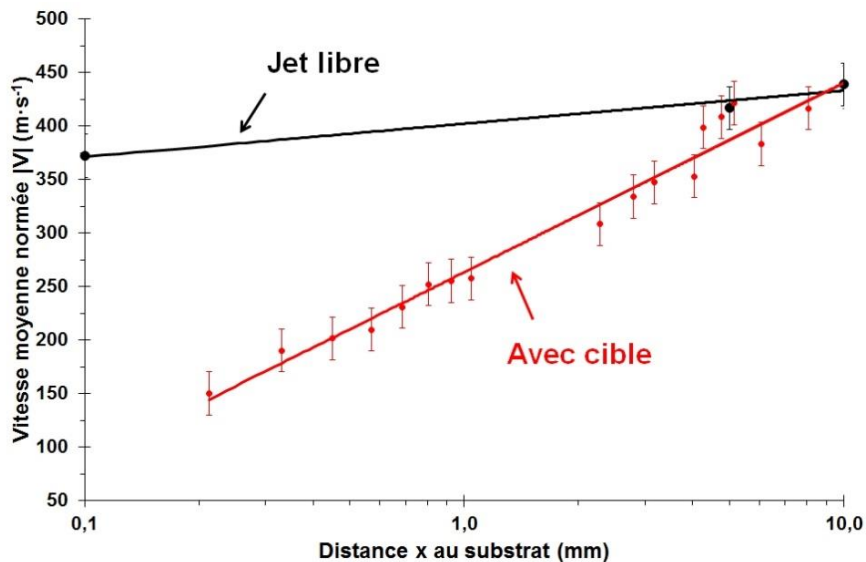


Fig. 2.1 Evolution des vitesses particulaires moyennes au centre du jet plasma ($y = 0$ mm), en présence ou non d'une cible plane (alors dit « jet libre »). x est la distance entre la surface du substrat et le point de mesure

L'interaction fluide-particule peut être décrite par le nombre de Stokes, comme énoncé auparavant. Dans le cas général de la projection d'un jet sur une paroi orthogonale, deux valeurs de Stokes peuvent être calculées, en sortie de tuyère et à proximité de la paroi [153]. Les nombres de Stokes dans l'écoulement plasma face à la cible sont alors décrits comme suit :

$$St_0 = \frac{1}{18} \frac{\rho_p \cdot d_p^2 \cdot v_{g0}}{\mu_{g0} \cdot D} \quad [\text{Eq. 2.1}]$$

$$St_{60} = \frac{1}{18} \frac{\rho_p \cdot d_p^2 \cdot v_g}{\mu_g \cdot D} \quad [\text{Eq. 2.2}]$$

Les constantes ρ_p et d_p correspondent à la densité liquide des gouttelettes de zircone yttrée ($4700\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ [199]) et au diamètre médian en volume après collecte ($0,71\mu\text{m}$). La longueur caractéristique de l'écoulement D a été prise égale au diamètre de la tuyère ($6,5\text{mm}$). Dans l'équation [Eq. 2.1], v_{g0} et μ_{g0} renvoient respectivement à la vitesse moyenne ($1400\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) et à la viscosité moyenne ($2,3\cdot 10^{-4}\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) en sortie de tuyère de l'écoulement plasma argon-hélium. Pour l'équation [Eq. 2.2], la viscosité μ_g est celle du mélange argon-hélium-air à $x = 60\text{mm}$ calculée auparavant ($1,6\cdot 10^{-4}\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$), v_g est prise égale à la vitesse particulaire à 60mm au centre du jet face à la cible ($150\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$). **St_0 vaut alors 0,12 et St_{60} est égale à 0,02.**

De fait, de part et d'autre de l'écoulement plasma, le nombre de Stokes calculé indique que les particules suivent strictement les lignes de courant du plasma ($St \ll 1$). Cette forte chute notée à partir des 5 derniers millimètres avant impact correspond donc au changement de régime de l'écoulement plasma dit « libre » au centre du jet en écoulement évoluant dans la région de stagnation créée par la cible (cf. **Fig. 3.12**, chapitre 1, p. 53). La présence d'une cible entraîne la conversion de la vitesse particulaire en pression statique ce qui réduit drastiquement la vitesse moyenne enregistrée et définit cette zone de « stagnation ».

Cette décélération provoquée par la cible à 5mm en amont dans le centre de l'écoulement est retrouvée en grand champ et petit champ, et face aux deux dimensions de cibles testées, à savoir une cible plane et circulaire de diamètre 50mm et un pavé plan de largeur 15mm et hauteur 30mm. Le comportement plutôt local ou plutôt global des nuages de gouttelettes submicroniques est donc identique sur les lignes centrales de l'écoulement particulaire évoluant dans le jet plasma testé. De même, ces résultats montrent que l'écoulement particulaire est peu sensible aux variations particulières de dimensions de cible pour la condition plasmagène testée.

La région de stagnation s'étend ainsi axialement 5mm en amont des cibles planes au centre de l'écoulement plasma testé.

2.2. Evolution de la vitesse particulaire dans la région de stagnation du jet plasma

La région de stagnation du jet est la zone d'approche en amont de la cible où la vitesse de l'écoulement commence à faiblir du fait de la présence d'un « mur ». Est-il possible de préciser le comportement des particules submicroniques à quelques centaines de microns de la surface de la cible ?

Les résultats ci-après montrent l'évolution axiale de la vitesse particulaire moyenne pour différentes positions radiales y des gouttelettes submicroniques de zircone yttrée dans le jet plasma ainsi que l'évolution des angles incidents α des vecteurs vitesses par rapport à la normale de la cible.

La figure **Fig. 2.2** (A) permet de mettre en évidence que le comportement cinétique de l'écoulement particulaire diffère selon la position radiale des gouttelettes dans le jet plasma. Dès 20mm en amont de la cible, il existe une différence très importante, d'environ $400\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, entre la vitesse moyenne des gouttelettes voyageant au centre du jet plasma ($y= 0\text{mm}$), et celles voyageant à la périphérie du jet ($y= 10\text{mm}$). L'évolution des vitesses vers l'aval du jet plasma, de 20mm à 100 μm , montre de même que la plus forte chute en vitesse est mesurée au centre du jet plasma, les valeurs de vitesses moyennes des gouttelettes passant de 450 à $100\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. Les gouttelettes se déplaçant à $y= 5\text{mm}$ du centre du jet plasma conservent, quant à elles, une vitesse moyenne aux alentours de $200\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ sur ces derniers 20mm. Enfin, en bordure du jet plasma ($y= 10\text{mm}$), une accélération est notée à mesure que les gouttelettes se

rapprochent de la surface de la cible. Les vitesses enregistrées atteignent alors une valeur seuil de $250\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ à partir d'au moins $600\mu\text{m}$ en amont de la cible. De même, l'ensemble des vitesses de l'écoulement particulaire est du même ordre autour d'un millimètre en amont de la cible, avec des gouttelettes submicroniques voyageant uniformément dans le jet plasma à une vitesse moyenne comprise entre 200 et $250\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. Passée cette distance, les particules fondues évoluant au centre du jet plasma ralentissent rapidement, perdant $150\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ en 1mm , tandis que les particules se trouvant plus en périphérie ($y=5$ ou 10mm) conservent globalement cette vitesse moyenne comprise entre 200 et $250\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

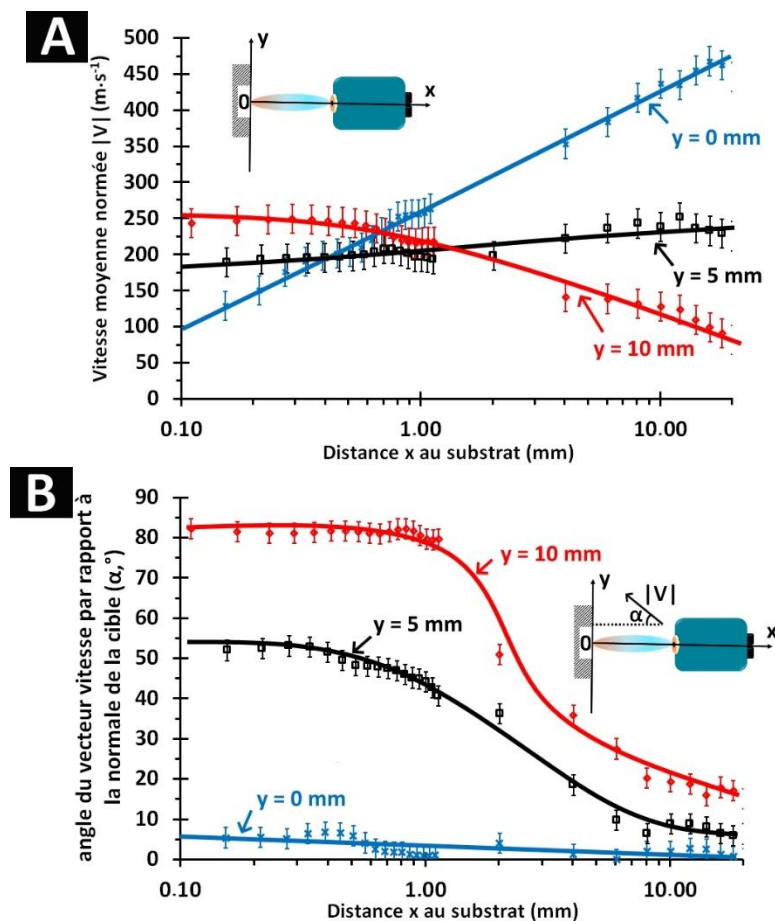


Fig. 2.2 Evolutions (A) des vitesses particulières selon la position radiale y dans le jet plasma des gouttelettes submicroniques de zircone yttrée, (B) de l'angle d'incidence α décrit par les vecteurs vitesses dans l'écoulement particulaire par rapport à la normale de la cible.

Ainsi la cible a un effet important sur l'évolution cinétique de l'écoulement particulaire à la fois au centre et en périphérie du jet plasma. Elle conduit à la présence d'une région de stagnation subie par l'ensemble de l'écoulement. Cette région affecte le plus négativement les vitesses particulières au centre du jet, là où l'écoulement plasma est le plus converti en pression statique. Le fort ralentissement des particules dans le dernier millimètre avant impact peut correspondre au point d'arrêt de l'écoulement plasma, zone locale où l'énergie cinétique du fluide est nulle et entièrement convertie en pression statique, de fait où le plasma est à l'arrêt (cf. **Fig. 3.12**, chapitre 1, p. 53). Les particules piégées en périphérie du jet sont, quant à elles, accélérées par la déviation des lignes du courant du jet causée par la présence de cette région,

les particules rencontrant alors un jet plasma de plus en plus étalé par la cible à mesure qu'elles s'en rapprochent. De même, la courbure des lignes de courant crée localement des zones dépressionnaires en surface de la cible. Les particules de faible vitesse proches de l'impact autour de l'axe central du jet plasma peuvent alors aussi être aspirées vers ces lignes de courant divergentes et être accélérées par l'effet dépressionnaire.

Ces dernières hypothèses sont notamment confirmées par l'analyse des angles d'incidence moyens décrits par les vecteurs « vitesses » par rapport à la normale de la cible (**Fig. 2.2 (B)**) et pour une position radiale donnée des particules dans le jet plasma. De 20 à 8mm en aval du jet vers la cible, l'ouverture du jet décrit par les vecteurs « vitesses » correspond à l'ouverture d'un écoulement particulaire évoluant dans un jet libre, avec des angles incidents $\alpha = 2^\circ$ au centre du jet ($y = 0\text{mm}$), $\alpha = 10^\circ$ à $y = 5\text{mm}$ et $\alpha = 20^\circ$ à $y = 10\text{mm}$. En aval de ces 8mm, vers la surface de la cible, les vecteurs « vitesses » décrivent des angles de plus en plus ouverts à mesure que les particules submicroniques fondues se rapprochent de la périphérie du jet plasma et/ou de la cible. Les particules sont donc fortement déviées de l'axe central du jet plasma à leur approche de l'impact et d'autant plus si elles se trouvent en périphérie. Les angles d'incidence particuliers α à $y = 5\text{mm}$ passent ainsi de 15° à 5mm à 55° à $150\mu\text{m}$ de la cible, et de 30° à 80° sur la même distance à $y = 10\text{mm}$ du centre du jet plasma. Ainsi, les particules fondues se trouvant le plus à la périphérie du jet plasma rencontrent un jet de paroi (cf. **Fig. 3.12**, chapitre 1, p. 53) quasi-parallèle à la surface de la cible à environ 1mm axialement de celle-ci, distance à partir de laquelle ces angles très ouverts se stabilisent. Ce jet de paroi accélère leur course jusqu'à atteindre $250\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. Les particules évoluant le plus au centre du jet plasma sont, quant à elles, peu déviées, l'angle de déviation mesuré à $y = 0\text{mm}$ restant en moyenne aux alentours de 5° jusqu'à $150\mu\text{m}$ de la surface. De fait, cela pourrait signifier que l'écoulement plasma central reste quasi orthogonal à la surface de la cible jusqu'à l'impact.

2.3. Conclusions

L'ensemble de ces résultats déduits des mesures PIV permet de décrire la région de stagnation du jet plasma face à une cible plane. **La région s'étend donc axialement, au centre du jet plasma testé, jusqu'au moins 5mm en amont de la surface de la cible** lorsque les dimensions de celle-ci sont égales à un diamètre de 50mm ou moins. Toujours **au centre du jet plasma, l'écoulement particulaire ralentit fortement dans le dernier millimètre avant impact** sur la cible, perdant jusqu'à $150\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. Cette zone d'un millimètre axialement et radialement (dimensions du petit champ utilisé en PIV) **peut correspondre au point d'arrêt** de l'écoulement plasma, c'est-à-dire le lieu où toute l'énergie cinétique du fluide est convertie en pression statique. Le **jet de paroi est repéré**, quant à lui, à partir d'**1mm en amont de la cible, à une distance radiale comprise entre 5 et 10mm** du centre du jet. Il est alors possible de tracer le schéma présenté **Fig. 2.3**, qui visualise l'étalement du jet plasma sur la cible en fonction de la distance, les dimensions des différentes régions de l'écoulement du fluide suggérées par les mesures PIV, et les normes et l'inclinaison des vecteurs vitesses de l'écoulement des particules piégées dans le jet plasma.

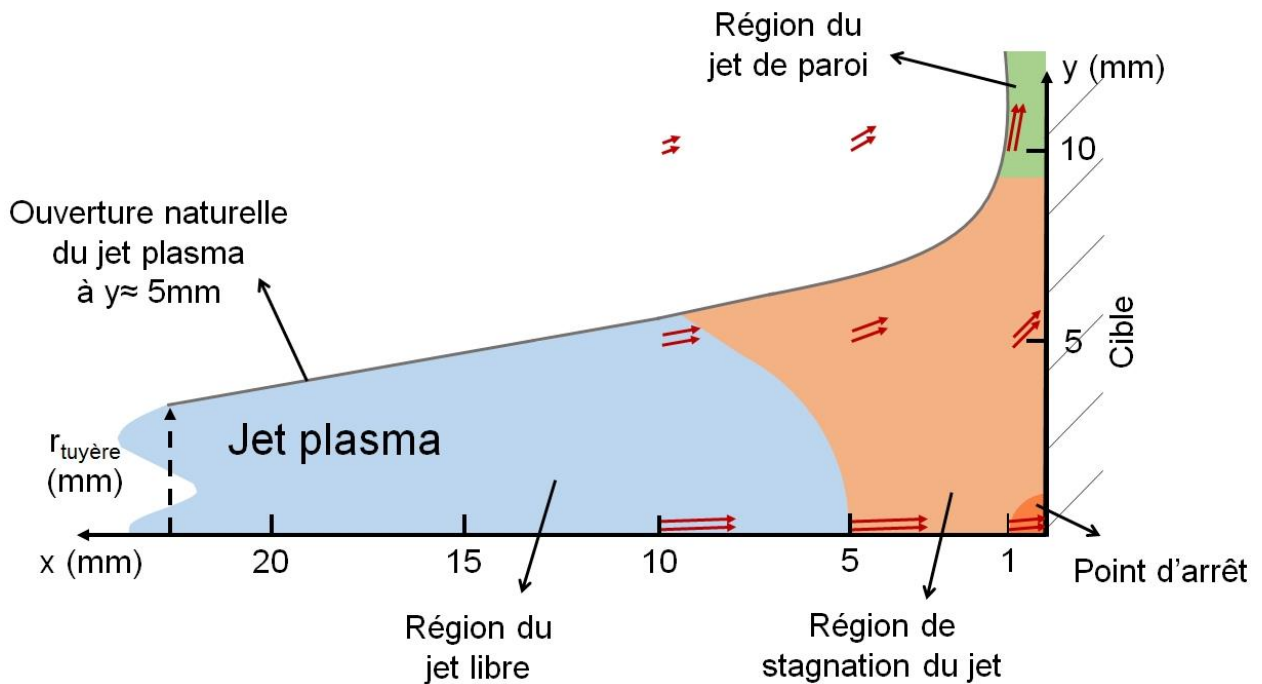


Fig. 2.3 Schéma indicatif, tiré des mesures PIV, des régions d'écoulement du jet plasma d'enthalpie massique $21,2\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$, vitesse moyenne $1400\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ et viscosité $2,3\cdot 10^{-4}\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ (propriétés en sortie de tuyère) face à une cible plane de dimensions égales ou inférieures à 50mm de diamètre, positionnée à 60mm de la sortie de tuyère. Les vecteurs rouges représentent les vecteurs vitesses moyens de gouttelettes submicroniques de zircone yttrée avec leur inclinaison.

En pratique, les cibles et leur environnement ne sont pas toujours aussi simples que ce qui vient d'être décrit, à savoir un jet libre frappant une cible perpendiculaire. Les cibles sont rarement plates et plusieurs jets d'air sont souvent ajoutés pour maintenir une température spécifique en leur surface.

Le comportement cinétique des particules est-il modifié dans ces cas de figure ?

3. Perturbations de l'écoulement particulaire en présence des air-jets, selon le rayon de courbure de la cible, et selon une inclinaison de la torche

3.1. Effet des air-jets de la Triplex sur l'écoulement particulaire

L'écoulement particulaire a été confronté à l'activation des refroidissements par air comprimé embarqués sur la torche. Les buses pointent vers la cible et sont focalisées de telle sorte que le débit d'air sortant (fixé à $15\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$) s'écoule sur la zone d'impact du centre du jet plasma, afin de maximiser le refroidissement de la surface. Ce montage a pour effet de former une lame d'air visible à la caméra (**Fig. 3.1**) d'une épaisseur d'environ 4mm. Cette utilisation spécifique des air-jets est issue d'un précédent brevet Université de Limoges – CNES de Begoc *et al.* [131].

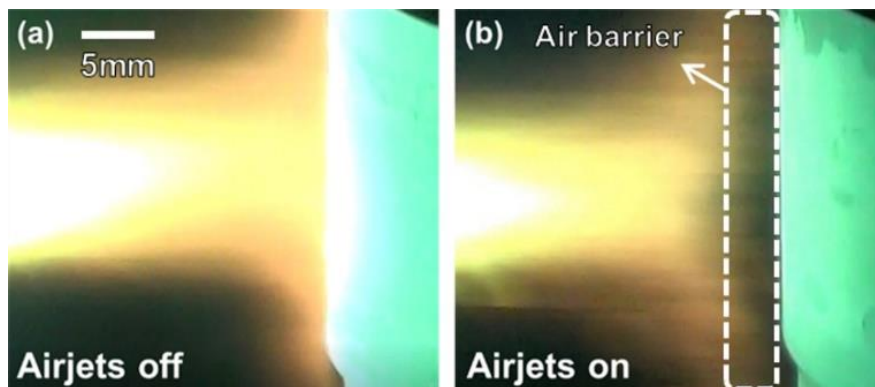


Fig. 3.1 Photographies illustrant une projection plasma de suspensions sur une cible en acier inoxydable avec ou sans présence des air-jets, issues de [200]

Quel est l'effet de ces air-jets sur la vitesse moyenne de l'écoulement particulaire mesurée par PIV ?

D'après le graphique **Fig. 3.2**, l'ajout d'écoulements d'air comprimé dans l'environnement du jet plasma ralentit fortement les vitesses en jet libre ou face à la cible plane de diamètre 50mm utilisée précédemment. A environ 57mm de la sortie de tuyère ($x= 3$ mm sur le graphique), l'ajout d'air-jets provoque une baisse de $150\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ de la vitesse particulaire moyenne au centre du jet plasma entre les écoulements libres. Cette chute est de $375\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ au centre du jet entre les écoulements lorsqu'une cible est placée 3mm en aval, mettant en exergue l'effet de barrière d'air des air-jets sur l'écoulement plasma.

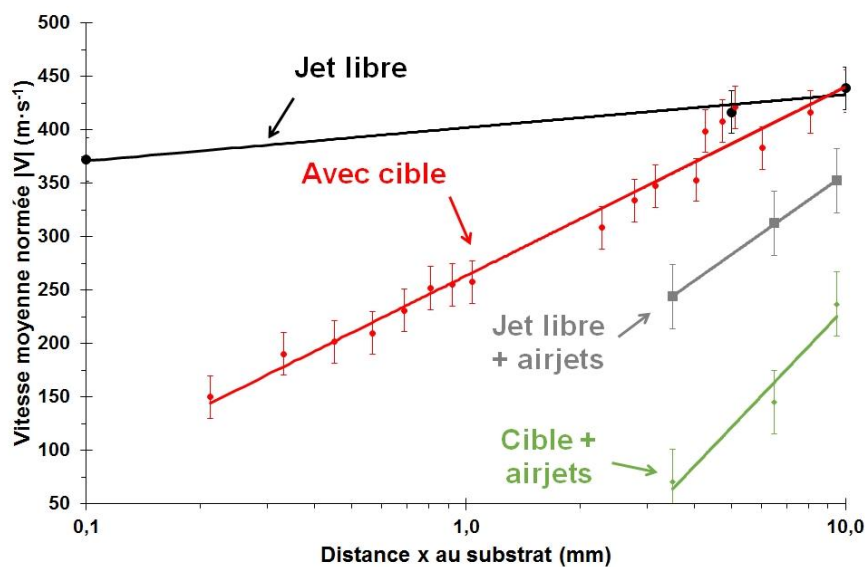


Fig. 3.2 Evolution de la vitesse particulaire moyenne au centre du jet plasma ($y= 0\text{mm}$) avec présence ou non d'une cible plane ou d'air-jets

L'utilisation de ces air-jets et leur orientation face aux cibles ont été maintenues afin d'assurer leur refroidissement, et plus particulièrement l'intégrité des cibles cylindriques utilisées par la suite lors des essais PIV.

3.2. Effet du rayon de courbure de la cible

Une cible cylindrique en acier inoxydable (diamètre externe 50mm, hauteur 32mm et épaisseur 2mm) a été placée à 60mm de la torche de manière à ce que son axe de révolution soit perpendiculaire à l'écoulement lors de la projection SPS. Cette cible cylindrique de rayon de courbure de 25mm présente un maître-couple M (surface exposée au jet plasma) proche de la cible plane, respectivement de 1600mm² pour le cylindre contre 1964mm² pour la cible plane (cf. chapitre 2, paragraphe 5.3.2, p. 89-91).

La figure **Fig. 3.3** montre l'évolution au centre du jet plasma des vitesses moyennes particulières à l'approche des cibles « plane » et « cylindrique ». Il n'y a pas de changement significatif dans le comportement cinétique de l'écoulement particulaire face à ces deux types de cible, les vitesses moyennes diminuent à la même allure et leurs valeurs sont proches dans les deux cas de figure. Cette absence de changement significatif peut être attribuée au choix délibéré de la géométrie des cibles pour obtenir des maîtres-couples proches.

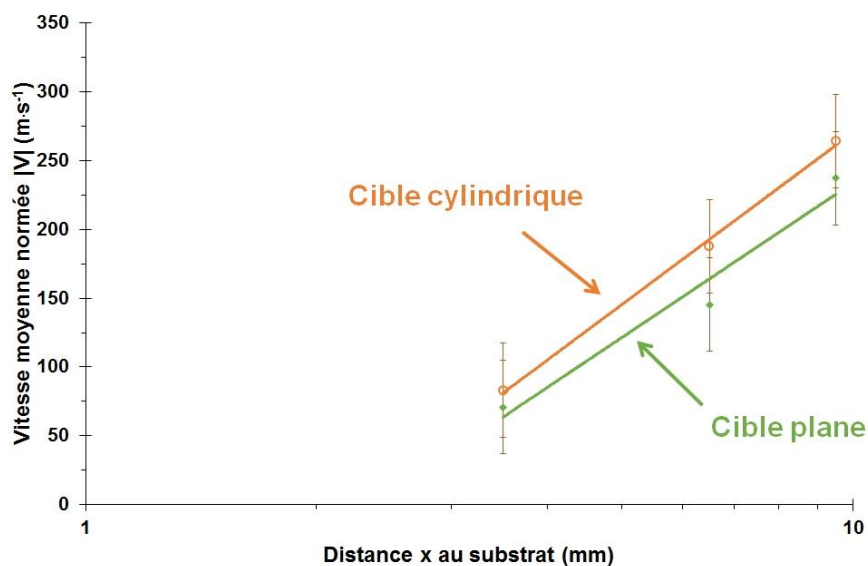


Fig. 3.3 Evolution axiale de la vitesse particulaire moyenne au centre du jet plasma ($y = 0$ mm) selon le rayon de courbure de la cible et en présence d'air-jets

En effet, le nombre de Reynolds Re de l'écoulement impactant ces deux surfaces (défini par l'équation [Eq. 3.1], où d_c correspond au diamètre des cibles, soit 50mm dans les deux cas) est identique et est de l'ordre de $5 \cdot 10^3$. Néanmoins, le coefficient de traînée C_T affilié à ces cibles est différent pour cette amplitude de Reynolds et dépend alors du rapport diamètre/longueur des cibles, d'après les diagrammes expérimentaux d'Hoerner [201]. Ceci amène à des valeurs différentes de force de traînée F_T exercée par les cibles sur l'écoulement (voir [Eq. 3.2]). Elle est

de 4,9N concernant la cible plane, et de 2,7N pour l'anneau. Ces calculs montrent que la cible cylindrique devrait offrir légèrement moins de résistance à l'écoulement que la cible plane.

$$Re = \frac{\rho_g \cdot v_g \cdot d_c}{\mu_g} \quad [\text{Eq. 3.1}]$$

$$F_T = \frac{1}{2} \rho_g \cdot v_g^2 \cdot M \cdot C_T \quad [\text{Eq. 3.2}]$$

En se référant à nouveau à la **Fig. 3.3**, il semble que la décélération détectée par PIV soit moins importante pour l'écoulement face au cylindre, les vitesses étant légèrement plus élevées, ce qui concorde avec les calculs de force de traînée.

Le rayon de courbure d'une cible a donc un rôle sur le comportement cinétique de l'écoulement particulaire au centre du jet plasma et donc sur l'extension de la région de stagnation du jet en SPS.

Des mesures PIV ont aussi été effectuées radialement à l'écoulement au voisinage des cibles et en présence d'air-jets. La figure **Fig. 3.4** résume les résultats. Concernant l'évolution de l'écoulement particulaire en jet libre, les tendances en aval du jet à $x= 9,5$ et $3,5$ mm (c'est-à-dire à 50,5 et 56,5mm de la sortie de tuyère) montrent une distribution symétrique des vitesses particulières moyennes autour d'un maximum au centre du jet plasma. Cette évolution gaussienne observée habituellement dans les écoulements en jet (cf. **Fig. 2.2**, p. 161) n'est ici pas très prononcée. La vitesse moyenne globale de l'écoulement particulaire est de $315\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ à 50,5mm et de $230\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ à 56,5mm de la sortie de tuyère dans un spot d'au moins 6mm de large. Cet effet d'atténuation de la gaussienne des vitesses particulières est la conséquence directe de l'utilisation d'air-jets dans l'environnement proche du jet plasma.

Pour le cas de l'écoulement face à la cible plane, l'évolution à $x= 9,5$ mm (**Fig. 3.4** (A)) en amont de la cible est analogue à celle présentée **Fig. 2.2** sans air-jets. L'écoulement particulaire connaît ainsi un maximum en vitesse au centre du jet plasma comme dans le cas sans air-jets, et se situe cette fois-ci aux alentours de $225\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ (contre $400\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ sans air-jets). De la même façon, l'effet d'atténuation de la gaussienne des vitesses est provoqué par l'utilisation des air-jets. Comparativement au jet libre, il y a une perte de $100\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ en moyenne le long de l'axe radial y , du fait de la présence de la cible. En se rapprochant de la cible plane ($x= 3,5$ mm), la courbe en gaussienne des vitesses devient une courbe quasiment plane (cf. **Fig. 3.4** (B)) ce qui signifie que les gouttelettes submicroniques évoluent toutes à la même vitesse dans un spot de 6mm de large, de l'ordre de $75\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. Dans le cas sans air-jets, ce phénomène apparaît 2,5mm en aval.

L'effet de barrière d'air à l'écoulement plasma provoqué par les air-jets est donc très conséquent sur l'évolution cinétique axiale et radiale des gouttelettes de zircone yttrée dans l'ensemble des essais.

L'évolution cinétique des gouttelettes de zircone yttrée est différente lorsque l'écoulement fait face à la cible cylindrique. Le graphique **Fig. 3.4 (A)** indique un minimum en vitesse au centre du jet, de $250\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. De plus, les vitesses enregistrées à $y=-3$ ou $+3\text{mm}$ à $x= 9,5\text{mm}$ en amont de l'anneau se démarquent de l'évolution face à une cible plane et se rapprochent fortement de celles mesurées dans l'écoulement en jet libre ($\sim 300\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$). Le rayon de courbure de la cible favorise donc l'accélération des gouttelettes présentes plus en périphérie, assez « tôt » dans le jet plasma. La présence des air-jets aux alentours du jet plasma pourrait aussi favoriser cette accélération par l'entraînement dans l'écoulement d'air comprimé des particules plus en périphérie. A $x= 3,5\text{mm}$ (**Fig. 3.4 (B)**), les vitesses sont légèrement plus élevées que dans le cas de la cible plane mais l'évolution radiale est, quant à elle, identique à ce cas.

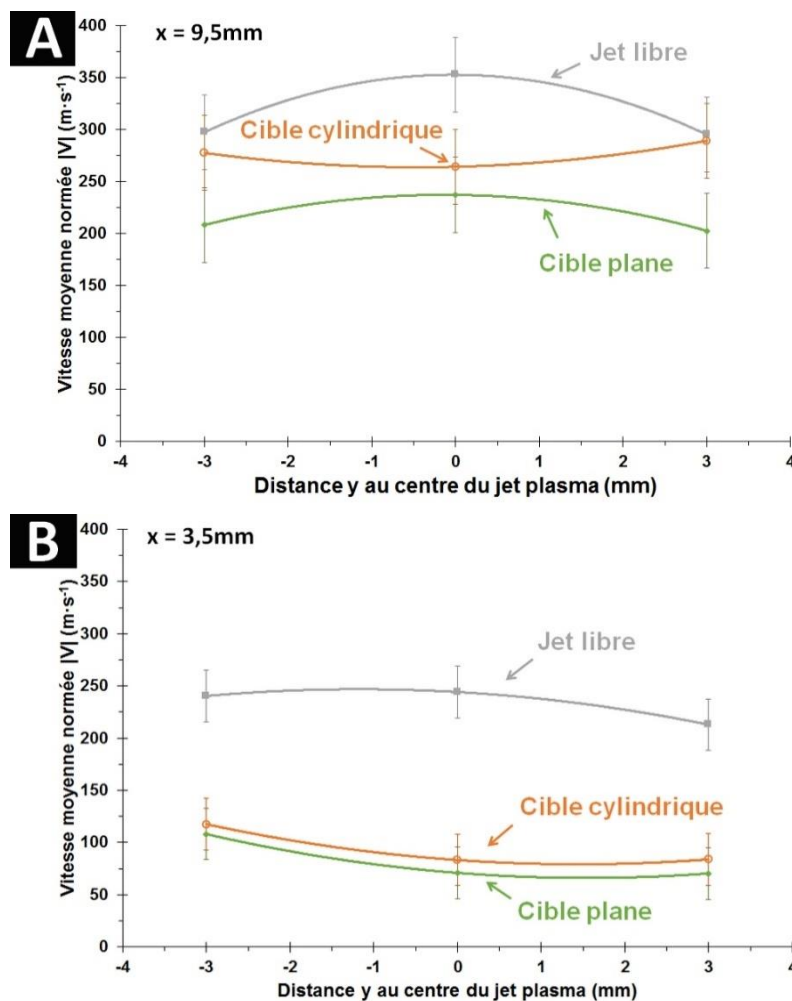


Fig. 3.4 Evolution radiale de la vitesse particulaire moyenne selon la distance y au centre du jet plasma des gouttelettes de zircone yttrée, selon le type de cible face à l'écoulement et en présence d'air-jets

L'ensemble de ces résultats démontre que le rayon de courbure de la cible influe sur les dimensions de la région de stagnation de l'écoulement axialement et radialement en SPS. Plus ce rayon de courbure est faible, plus la région de stagnation de l'écoulement a de petites dimensions, plus l'écoulement particulaire se comporte globalement comme un jet libre en approche de la cible.

3.3. Effet de l'inclinaison de la torche face à la cible sur les vitesses particulaires au centre du jet plasma

L'effet de l'inclinaison de la torche sur les vitesses particulaires a aussi été évalué par PIV face à la cible plane et en présence d'air-jets. La comparaison a été faite entre un écoulement arrivant orthogonalement à la surface plane et un écoulement provenant d'une torche positionnée à 40° par rapport à la normale de la cible. La figure **Fig. 3.5** montre 2 champs de vitesses instantanés ainsi que les vitesses moyennes obtenues pour 100 champs à $x = 3,5\text{mm}$ des surfaces planes.

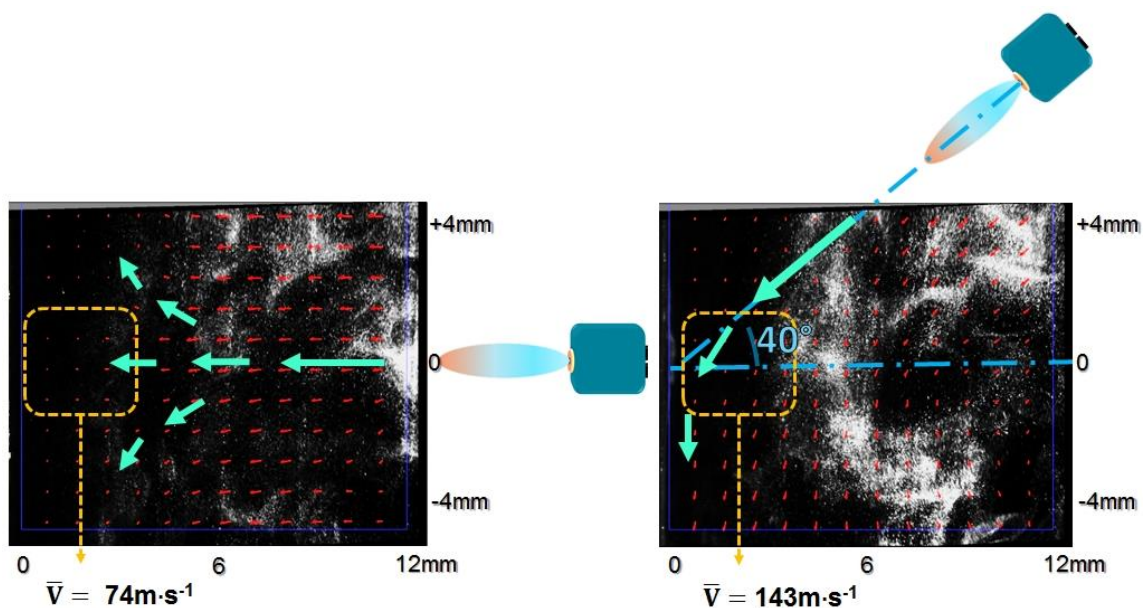


Fig. 3.5 Exemples de champs vectoriels instantanés de vitesse pour les deux orientations de torche face à la cible plane. Les carrés jaunes désignent la zone où les vitesses moyennes pour 100 champs vectoriels ont été calculées, vitesses affichées sous les deux champs. Les flèches vertes retracent l'orientation des vecteurs rouges difficilement visibles. Les nuages de gouttelettes sont en blanc. Adapté de [200]

Lorsque la torche est orientée de 40°, la vitesse moyenne mesurée dans la même zone est quasiment doublée par rapport à l'écoulement orthogonal ($143\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ contre $74\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$). Les champs instantanés de vitesse mettent en évidence que les nuages de gouttelettes (en blanc) suivent l'orientation générale de l'écoulement plasma face à la cible. Les vecteurs vitesses conservent un angle d'incidence α d'environ 0 ou 40° dans la zone centrale du jet plasma jusqu'au moins 5mm en amont de la surface de la cible.

Dans le cas de l'écoulement orthogonal, les angles des vecteurs vitesses autour de la ligne de courant centrale commencent à s'ouvrir vers l'extérieur du jet de manière symétrique à 5mm de la cible. La norme des vecteurs diminue alors graduellement jusqu'à l'impact sur la cible et l'angle décrit par les vecteurs par rapport à la cible augmente. Ces observations sont analogues à celles faites sans présence d'air-jets (cf. **Fig. 2.2**, p. 161). Quand l'angle d'incidence de la ligne centrale de l'écoulement est de 40° avec la cible, le champ vectoriel instantané montre que les vecteurs les plus en périphérie divergent de la surface de la cible dès 12mm en amont de la cible dans la région y^- . La région y^+ du champ montre les vecteurs vitesses proches de la ligne centrale de l'écoulement. La divergence des vecteurs prend alors place 5mm en amont. Les vecteurs présentent un angle avec la surface d'environ 45° en-deçà de cette distance à la cible autour de $y = 0$ mm. De plus, le champ instantané met en évidence que la direction des vecteurs vers les y^- est favorisée sur l'ensemble de la zone cartographiée, ce qui correspond à la direction du jet plasma sur la cible. Enfin, la norme des vecteurs est préservée plus longtemps dans ce cas-ci, comparativement à l'écoulement orthogonal.

Ainsi, une inclinaison suffisante de la torche (ou de la cible) conduit à la diminution de la décélération des particules submicroniques impactant la surface de la cible. La direction générale de l'écoulement est aussi impactée par l'inclinaison de la torche (ou de la cible) et suit l'orientation donnée par celle-ci. Ces observations montrent enfin que les dimensions de la région de stagnation du jet sont aussi dépendantes de l'orientation initiale de l'écoulement.

3.4. Conclusions

Ces essais ont permis de mettre en évidence que la présence d'air comprimé proche du jet plasma, le rayon de courbure des cibles et l'inclinaison de la torche face aux cibles ont un impact direct et important sur l'historique cinétique des gouttelettes et particules fondues submicroniques présentes dans le plasma. Ces paramètres jouent en effet sur les dimensions de la région de stagnation du jet plasma et influent donc sur la vitesse d'impact ainsi que sur l'angle d'impact des particules dans l'ensemble de l'écoulement, du centre à la périphérie.

La présence d'air-jets autour du jet plasma diminue drastiquement la vitesse d'impact des particules du centre à la périphérie du jet, tandis que la diminution du rayon de courbure des cibles (passage d'une surface plane à une surface courbée) permet à l'écoulement particulaire de garder un régime d'écoulement libre plus « longtemps » avant impact. L'inclinaison de la torche ou de la cible change aussi le régime de l'écoulement particulaire en SPS. **Lorsque l'écoulement n'est pas orthogonal à la surface de la cible, les particules submicroniques ont tendance à suivre l'orientation de l'inclinaison donnée et à perdre moins de vitesse avant impact.**

Compte tenu des vitesses relativement faibles au centre du jet, des déviations très fortes des trajectoires, et des jets de refroidissement extérieurs, les gouttelettes s'étalent-elles ? Quelle est la déformation des splats ? Comment peuvent se former des colonnes ?

4. Etalement des splats, vitesse d'impact et formation de colonnes en fonction de l'angle d'incidence des particules

Le but de ces essais est d'abord d'estimer la vitesse d'impact des particules nécessaire à la formation des premiers splats et de comparer ces estimations aux mesures PIV dans le cas le plus simple, c'est-à-dire pour une cible plane sans air-jets. Puis l'étude des premières couches de dépôt SPS permettra, en concordance avec les mesures PIV, de mettre en évidence le rôle des particules selon leur origine dans le jet sur la formation de colonnes en SPS.

4.1. Etalement des splats et vitesse d'impact en fonction de l'angle d'incidence

Des splats ont été collectés à une distance de 60mm de la torche sur des surfaces planes et polies miroir progressivement inclinées. Pour obtenir ces splats, la torche a été déplacée latéralement à une vitesse de $1\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. La succession de cibles était inclinée face au jet plasma sur ce trajet latéral, de telle façon que les particules de zircone yttrée évoluant majoritairement au centre du jet impactent avec un angle d'incidence croissant. La description du montage est rappelée ci-dessous.

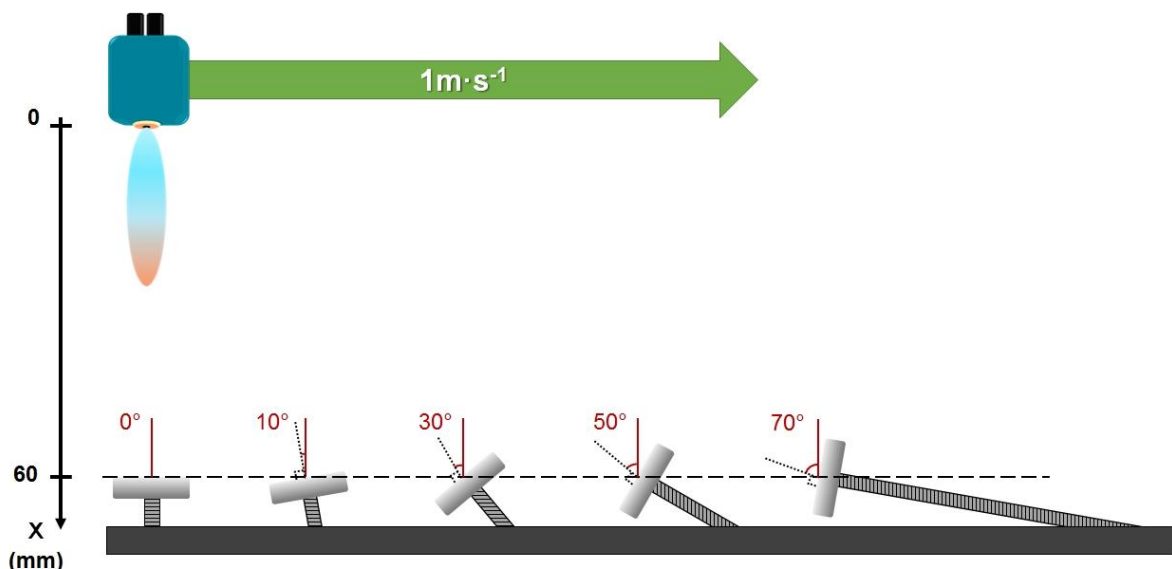


Fig. 4.1 Schéma du montage pour obtenir des splats sur des cibles ayant une inclinaison croissante

Les micrographies (**Fig. 4.2**) montrent que la concentration de splats sur la surface des cibles diminue à mesure que l'angle d'incidence des particules fondues augmente avec la normale des cibles. Ces premières observations MEB mettent en évidence que les particules

submicroniques suivent la direction et l'orientation générale du jet plasma comme cela a été constaté par PIV. Cela montre qu'en augmentant l'incidence de l'écoulement particulaire par rapport à la normale de la cible, il y a de moins en moins de contribution des particules à la formation des premiers splats (la concentration de splats diminue) et donc des premières couches de dépôt. Ces résultats corroborent avec les observations en APS de Kang *et al.* [148] pour des particules de $40\mu\text{m}$ impactant des surfaces inclinées.

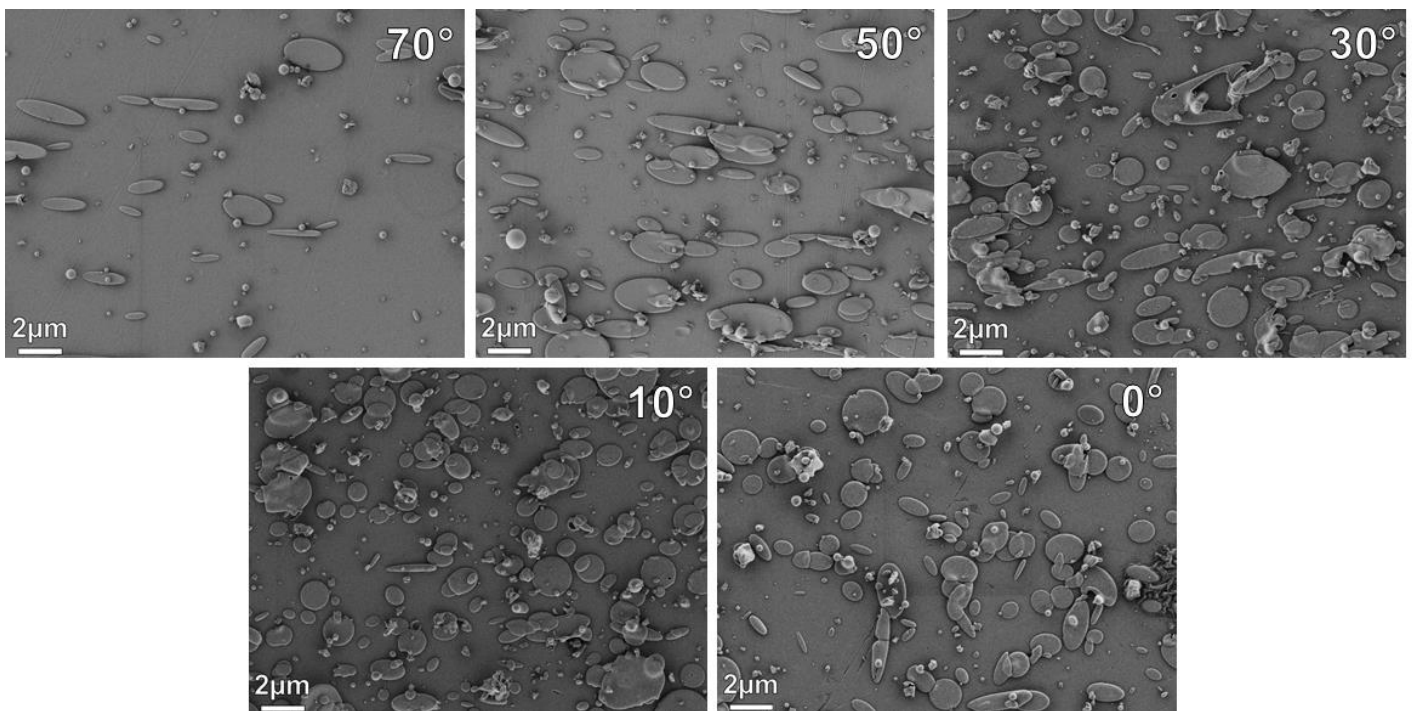


Fig. 4.2 Micrographies des splats obtenus en fonction de l'angle d'incidence (angle entre l'axe du jet plasma et la normale du substrat) des particules submicroniques fondues de YSZ

Ces micrographies exposent de même l'influence de l'angle d'incidence des particules fondues sur l'étalement des splats et leur forme. Plus l'angle d'incidence augmente et plus les splats forment des ellipses allongées. Les diamètres majeur et mineur de ces ellipses ont été mesurés par ImageJ ce qui a permis d'obtenir des distributions des tailles de splats selon l'angle d'incidence. L'évolution des diamètres médians majeur et mineur en fonction de l'angle d'incidence est présentée **Fig. 4.3**.

Le diamètre médian majeur augmente fortement jusqu'à être doublé à 70° avec l'augmentation de l'incidence des particules. Il traduit l'étalement préférentiel des splats dans la direction de l'impact. Le diamètre mineur diminue à mesure que cet angle augmente et peut être lié au diamètre médian initial des particules fondues à l'impact. Les mesures à 70° , là où les splats sont le plus déformés selon l'axe de l'inclinaison, indiquent donc que la majorité des particules formant des splats comporte un diamètre médian égale à $0,7\mu\text{m}$. Un diamètre circulaire médian équivalent a aussi été calculé. Il permet de mettre en évidence que le diamètre médian circulaire des splats évolue très peu en fonction de l'inclinaison, passant d'un diamètre médian de $1,1\mu\text{m}$ à 0° à $1,2\mu\text{m}$ à 70° .

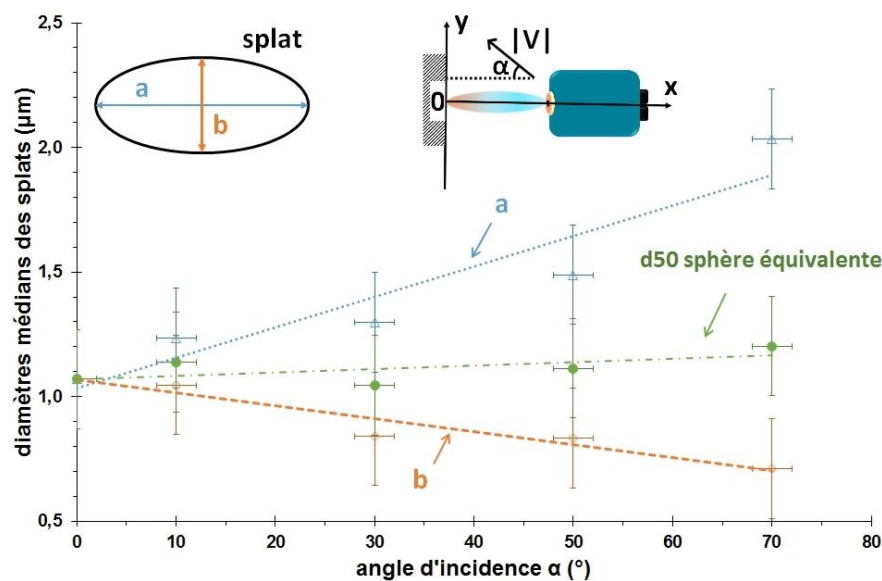


Fig. 4.3 Evolution des diamètres médians des splats en fonction de l'angle d'incidence des particules submicroniques

De fait, la population de particules submicroniques impactant la surface et s'étalant sous forme de splats est toujours la même, quelle que soit l'inclinaison de la cible.

Les observations MEB (**Fig. 4.2**) permettent aussi de mettre en évidence la présence de particules fondues non étalées. Leur diamètre moyen est aux alentours de $0,3\mu\text{m}$. Pour la suspension étudiée, les particules YSZ de diamètre inférieur à $0,3\mu\text{m}$ n'adhèrent donc que très peu la surface des cibles lors de la formation d'une première couche, alors même qu'elles composent la majorité (en nombre) de l'écoulement particulaire dans le jet plasma (voir **Tab. 1.1**). L'analyse en volume de la distribution granulométrique des particules collectées « en vol », présentée **Fig. 4.4** (A), montre que cette majorité de fines particules représente 30,4% de la masse totale. Comme ces fines particules ne contribuent pas à la formation des premiers splats et n'adhèrent que très peu à la surface des cibles, il devient nécessaire d'identifier le profil médian des particules incidentes qui forment les splats recueillis sur la surface. Les diamètres d'étalement des splats étant mesurés par analyse d'images et donc sur un nombre de splats, il est plus pertinent de se focaliser sur la distribution en nombre des particules collectées. Il faut donc recalculer cette distribution granulométrique à partir de la distribution en volume en appliquant un seuil pour éliminer les valeurs inférieures à $0,3\mu\text{m}$ puis effectuer une conversion entre les deux nouvelles distributions.

La nouvelle courbe de distribution en nombre des particules fondues est donnée **Fig. 4.4** (B) ainsi que la distribution des diamètres de splats pour un angle d'incidence nul. Le diamètre médian en volume des particules fondues après l'élimination des fines particules est alors de $0,89\mu\text{m}$, tandis que le diamètre médian en nombre passe de $0,07\mu\text{m}$ (cf. **Tab. 1.1**) à $0,67\mu\text{m}$ après re-calcul.

Grâce à ces nouvelles valeurs il est possible de déterminer le ratio d'étalement des particules fondues par la formule D_{splats}/d_p explicitée dans le chapitre 2 (paragraphe 5.4.3, p. 92-94). Pour une incidence nulle, ce ratio d'étalement n'est pas très élevé, de l'ordre de 1,6. En appliquant ensuite l'équation de Bidron *et al.* [165] $\xi = 0,890 \cdot R_e^{0,2}$, il est possible de remonter à une vitesse d'impact des particules submicroniques. Les calculs donnent une vitesse d'impact de $170\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ lorsque l'incidence des particules est nulle.

Cette valeur s'approche donc de la vitesse moyenne avant impact mesurée par PIV au centre du jet plasma, qui est de $150\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ à $200\mu\text{m}$ de la surface plane (cf. **Fig. 2.1**, p. 159 ou **Fig. 2.2**, p. 161).

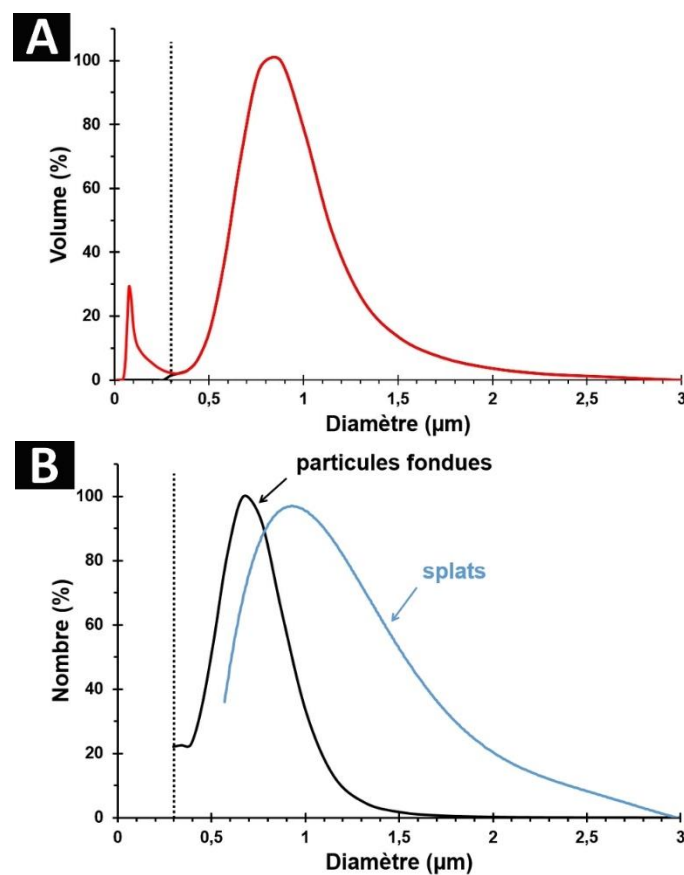


Fig. 4.4 (A) Distribution granulométrique en volume des particules collectées avant élimination des particules $< 0,3\mu\text{m}$ (ligne pointillée), (B) distribution granulométrique en nombre des particules collectées après élimination (ligne pointillée) et splats recueillis à un angle d'incidence nul

Ces résultats mettent en valeur qu'il est possible pour le procédé SPS de recouper, avec un bon critère d'étalement, la dimension des splats à des vitesses d'impact cohérentes aux vitesses d'approche mesurées par PIV.

4.2. Evolution morphologique du dépôt de zircone yttriée sur une cible plane en fonction de l'angle d'incidence des particules

Les paragraphes précédents ont mis en exergue l'influence de l'angle d'incidence des particules submicroniques sur la déformation et la symétrie d'étalement des splats. La question est maintenant de savoir si cet effet influence la microstructure du dépôt et la formation des premières colonnes par SPS. Pour répondre à cette interrogation, des dépôts SPS de quelques secondes ont été effectués avec la suspension étudiée et la condition plasma employée sur des pavés en acier inoxydable refroidies à l'eau, sablés ($R_a = 3,4\mu\text{m}$), et placés à 60mm d'une torche immobile sans refroidissements à air comprimé additionnels.

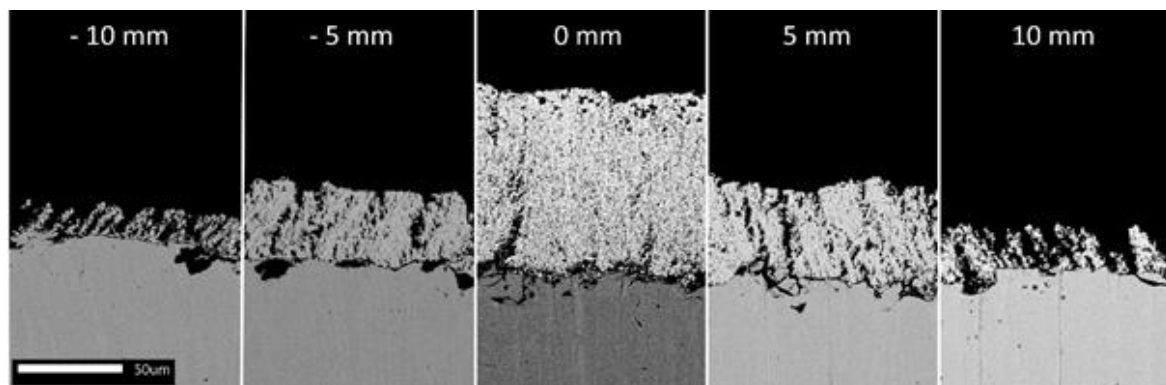


Fig. 4.5 Micrographies du dépôt selon la distance radiale y au centre du jet plasma après 5 secondes de tir sur un pavé en acier inoxydable sablé et refroidi à l'eau

Les micrographies **Fig. 4.5** montrent que l'épaisseur du dépôt décroît avec l'éloignement du centre du jet plasma. Un maximum de particules impacte donc depuis les lignes de courant centrales de l'écoulement et y forme le plus de couches successives lors du tir alors même qu'il s'agit de la zone où les vitesses d'approche et d'impact sont les plus faibles. Les micrographies à -5, -10 et +5, +10mm montrent que l'épaisseur diminue de part et d'autre des lignes centrales tout en gardant une certaine symétrie par rapport à l'axe du jet. Les paragraphes précédents ont montré que dans ces zones la concentration d'impacts est plus faible du fait de la distribution gaussienne de la concentration des particules dans l'écoulement et de l'angle d'incidence des particules. La même observation peut être faite pour la porosité totale du dépôt. Elle augmente en accord avec la diminution d'impacts observée précédemment sur la surface en fonction de l'éloignement des lignes centrales du jet plasma.

Pour comprendre ce dernier phénomène, il faut revenir aux mécanismes physiques entourant l'étalement des splats et donc la construction des premières couches de dépôt SPS.

L'étalement des splats est régi par l'énergie cinétique de la particule impactante. D'après les travaux de thèse de G. Bidron [202], une vitesse d'impact normale à la cible $v_{i,n}$ et supérieure à $150\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ est nécessaire pour permettre l'étalement efficace d'une particule de $0,7\mu\text{m}$, sans compétition avec les effets de capillarité dus aux différences de tensions de surface entre la particule et la surface de la cible. Cette valeur est cohérente avec les résultats de l'étude expérimentale menée ici. L'énergie cinétique suffisante est aussi couplée à une pression

d'impact P_i , orthogonale à la surface, qui favorise le refroidissement rapide du splat. Ce refroidissement fait varier rapidement la viscosité du matériau fondu et provoque la dissipation visqueuse de l'énergie cinétique allouée à l'étalement du splat. Bidron propose une valeur limite de 50 à 60MPa en-dessous de laquelle les splats n'adhèrent pas suffisamment à la surface et laissent des vides dans les creux micrométriques ou submicroniques. Ce comportement est dû à une opposition mixte de la tension de surface et de la dissipation visqueuse à l'énergie cinétique. Au-delà de cette valeur de pression, seule la dissipation visqueuse s'oppose à l'énergie cinétique. Elle empêche moins le splat d'épouser les irrégularités de surface, ce dernier peut alors combler les vides. La pression d'impact permet donc de donner une indication sur l'adhérence des premiers splats ainsi que sur la porosité du futur dépôt. Elle est définie comme suit :

$$P_i = \frac{1}{2} \rho_p \cdot v_{i,n}^2 \quad [\text{Eq. 4.1}]$$

ρ_p et $v_{i,n}$ désignent respectivement la densité liquide de la zircone ($4700\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) et la composante normale de la vitesse d'impact moyenne de la particule, c'est-à-dire la composante du vecteur vitesse orthogonale à la surface. La pression d'impact des particules arrivant à $y= 0\text{mm}$ puis $\pm 5\text{mm}$ ou $\pm 10\text{mm}$ du centre du jet plasma est dressée ci-dessous (**Fig. 4.6**) en fonction de leur angle d'incidence, respectivement de l'ordre de 5° pour les particules impactant depuis le centre du jet, de 50° pour les particules impactant à 5mm et de 80° environ pour les particules impactant à 10mm du centre du jet plasma.

Les particules impactant depuis le centre du jet donnent une pression d'impact aux splats supérieure à 50MPa. L'empilement des splats (**Fig. 4.5**) montrent l'obtention d'une couche comportant peu de porosité dans cette région, ce qui signifie que cette pression d'impact est suffisante pour permettre aux splats de modeler la rugosité sous-jacente. Les particules périphériques impactent avec un angle d'incidence plus fort et des vitesses normales plus faibles, respectivement de $118\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ pour $y= +5\text{mm}$ et $39\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ pour $y= +10\text{mm}$ à $200\mu\text{m}$ du bord de la cible. Les pressions d'impact des splats décroissent sous le seuil de 50MPa et engendrent des défauts d'empilements dans la couche obtenue. D'après les travaux de thèse de G. Bidron, lorsque la valeur de pression est inférieure à 7MPa (vitesse normale d'impact inférieure à $50\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$), les effets de capillarité liés aux tensions de surface sont non-négligeables et un aspect plutôt granulaire du dépôt est obtenu. C'est le cas à $y= \pm 10\text{mm}$, où la pression d'impact moyenne est de 3,5MPa. Il s'agit aussi des zones où la porosité du dépôt est la plus élevée. Les données de cette étude permettent donc de confirmer les seuils établis par G. Bidron.

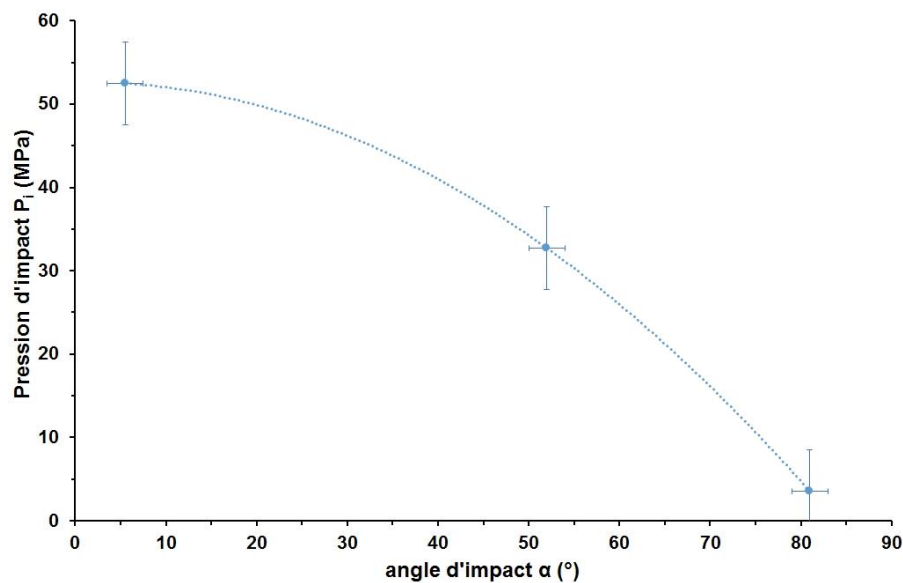


Fig. 4.6 Evolution de la pression d'impact en fonction de l'angle d'impact des particules, à partir des données PIV

Les micrographies **Fig. 4.5** (p. 174) montrent aussi qu'il y a formation de colonnes en s'éloignant des lignes centrales du jet, colonnes dont la construction s'oriente dans la direction de l'écoulement et de manière symétrique de part et d'autre du centre du jet plasma. Ces formations de colonnes peuvent donc être liées à la fois aux défauts d'empilement des splats dus à la pression d'impact faible mais aussi à l'angle d'incidence des particules.

Dans ce dernier cas, il est peut-être possible de dresser une telle corrélation. L'angle de croissance des colonnes a été tracé en fonction de l'angle d'incidence dans le graphique **Fig. 4.7**. Une approche similaire a déjà été abordée dans le domaine des films minces (PVD, « Physical Vapour Deposition » ou dépôt physique en phase vapeur) ainsi que très récemment en PS-PVD (pour « Plasma Spray-Physical Vapour Deposition ») [203–206]. Leurs résultats sont rapportés sur le graphique à titre de comparaison.

Les mesures montrent qu'il y a une relation de proportionnalité entre l'angle d'incidence et l'angle de croissance des colonnes, ce dernier étant toujours plus faible que l'angle d'incidence des particules ou des molécules. Dans le cas du SPS (croix et ligne rouges dans la **Fig. 4.7**), la valeur de l'angle de croissance des colonnes β est toujours environ égale à la moitié de la valeur de l'angle d'impact α des particules. Les recherches extensives en PVD à ce sujet ont permis d'établir des lois empiriques sur l'orientation des colonnes en fonction de l'angle d'impact des molécules et atomes sous forme vapeur, selon la corrélation généraliste suivante :

$$\tan \alpha = A \cdot \tan \beta \quad [\text{Eq. 4.2}]$$

A est une constante dépendante des conditions de dépôt du procédé PVD, valant souvent 0,5.

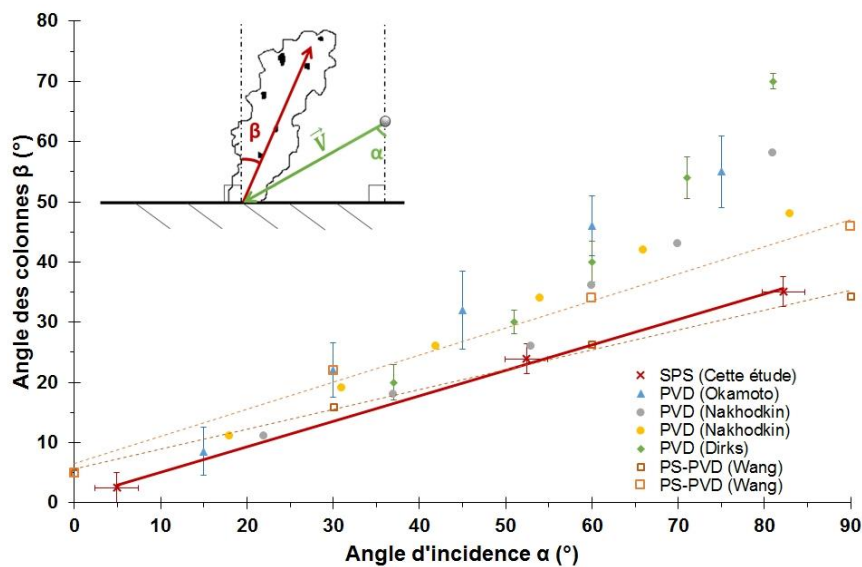


Fig. 4.7 Evolution de l'angle des colonnes β en fonction de l'angle d'incidence des particules α . La ligne et croix rouges sont les mesures en SPS de cette étude, les carrés et lignes pointillées sont les résultats PS-PVD tirés de [206], les autres points représentent les résultats en PVD issus de [203–205]

Cette relation entre les tangentes ne se retrouvent pas toutefois en SPS. La valeur de A n'est pas constante, évoluant entre 0,14 et 1,73 de manière indiscriminée pour le seul écoulement plasma testé ici. Il n'est donc pas possible d'appliquer une telle loi empirique de corrélation. Un lissage des résultats de mesures des angles finalise une relation telle que : $\beta = 0,46 \alpha$.

Néanmoins, ce graphique met en évidence des tendances communes entre ces procédés de traitement de surface. L'orientation des colonnes obtenues est quasi identique pour un même angle d'incidence, surtout aux petits angles, que l'impact sur la surface ait lieu sous phase vapeur à l'échelle atomique ou en présence de particules fondues submicroniques voire nanométriques dans le cadre de cette étude. Cette comparaison est d'autant plus vraie entre les procédés voisins SPS et PS-PVD.

Les résultats du modèle de Wang *et al.* [206] font naître des questions sur la croissance colonnaire pour les traitements de surface utilisant la projection thermique. Dans leur étude, ils avancent ainsi que pour obtenir la relation $\beta = \frac{1}{2} \alpha$ entre l'angle d'incidence et l'orientation des colonnes par PS-PVD en tout point du dépôt (courbe orange claire sur le graphique **Fig. 4.7**) comme c'est le cas en SPS, il est nécessaire que l'écart-type sur l'angle d'incidence moyen des atomes soit proche de 60° . Cela signifie qu'il faut que plusieurs particules atomiques impactent avec une grande variété angulaire à un même endroit pour former ces colonnes orientées. Or les analyses PIV précédemment exposées ici permettent d'affirmer que la grande majorité des particules submicroniques en SPS s'oriente selon un seul angle d'incidence pour une position spatiale donnée dans l'écoulement plasma, jusqu'à environ $100\mu\text{m}$ de l'impact sur les cibles. En-deçà de cette valeur, les particules entrent dans la couche limite du jet plasma. Alors, il est possible que ces particules arrivant à l'impact soient percutées dans la couche limite par des particules en régime de jet de paroi, ce qui augmenterait l'écart-type local de l'angle d'impact et permettrait d'expliquer pourquoi l'orientation des colonnes SPS semble suivre le

même modèle de croissance proposé en PS-PVD. Néanmoins, cette hypothèse ne peut être confirmée par PIV, les observations nécessaires se trouvant en-deçà des limites de détection de cette technique.

L'ensemble de ces observations, corrélé aux mesures PIV, indique donc que le balayage de la torche lors de la mise en forme de revêtements par SPS provoque l'impact des particules les plus en périphérie sur les couches déjà empilées depuis le centre du jet plasma. Les particules voyageant au centre du jet construisent ainsi le « tronc » des colonnes tandis que les particules en périphérie donnent la forme de ces colonnes en impactant avec un angle d'incidence important et une pression d'impact faible ce qui enclenche des défauts d'empilements. Ces observations sont en accord avec le modèle empirique développé par B. Bernard dans sa thèse [1]. Il met en évidence l'effet important de la vitesse de balayage de la torche sur la construction et la compacité de colonnes de zircone yttrée par SPS. Ces observations sont aussi en accord avec les autres modèles empiriques mettant en évidence un effet d'ombrage des particules en SPS pour former des colonnes et l'importance d'une rugosité de surface pour amorcer cet effet [161].

4.3. Influence de l'inclinaison de l'écoulement plasma sur la morphologie de cordons

Suite à ces observations pour un dépôt de quelques secondes sur une surface plane avec une torche fixe, il a été envisagé de jauger l'influence de l'inclinaison du jet plasma sur la microstructure de cordons. Ces cordons ont été faits sur des cylindres en acier inoxydable sablés ($R_a = 3,4\mu\text{m}$) et en rotation, à une distance de tir de 60mm, en présence d'air-jets mais sans mouvement de balayage de la torche pour pouvoir réaliser un cordon et assurer leur refroidissement. Les microstructures obtenues sont présentées **Fig. 4.8**.

Ces micrographies montrent à nouveau la grande sensibilité de l'angle d'incidence de l'écoulement particulaire sur la morphologie obtenue. La rotation des cibles permet d'homogénéiser l'ensemble du dépôt SPS. Lorsque l'incidence de l'écoulement est nulle (c'est-à-dire quand la torche est placée orthogonalement à la cible), un dépôt dense est obtenu sur l'ensemble du cordon et aucune colonne n'apparaît, même à distance du centre du jet et même en présence d'une rugosité de surface conséquente. La porosité totale au centre du cordon est d'environ 10%. Lorsque le jet est incliné de 40° par rapport à la normale de la cible, alors il apparaît des colonnes sur l'ensemble du cordon, au centre comme en périphérie. L'angle β que forment les colonnes avec la normale de la cible est cette fois-ci en moyenne de 30° sur l'ensemble du cordon et la porosité totale au centre monte à 25%.

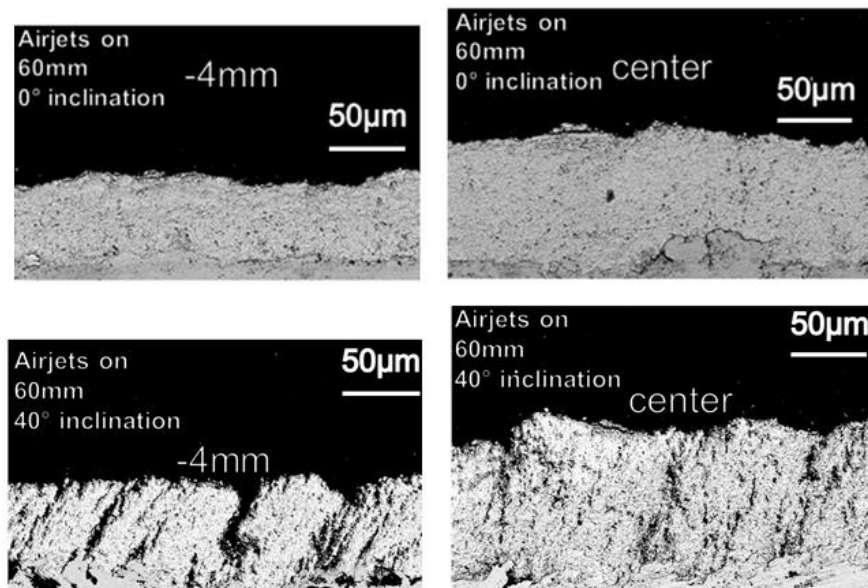


Fig. 4.8 Micrographies des cordons selon l'inclinaison de la torche face aux cylindres et selon la distance radiale y au centre du jet plasma

Ces essais mettent en évidence que la croissance et la morphologie des colonnes en SPS sont bien assurées par les particules impactant avec un angle d'incidence non nul, de fait lorsque la vitesse d'impact normale et la pression d'impact associée diminuent, cela même si les cibles sont en rotation et/ou s'il y a présence d'écoulements d'air comprimé secondaires dans le voisinage du jet plasma.

4.4. Conclusions

Les essais entrepris ici ont permis d'établir que **les particules fondues ont un diamètre médian limite (en nombre) pour participer à la formation des splats, d'environ 0,7µm**. Les particules plus fines ne s'étalent pas et en-dessous de 0,3µm, elles cessent d'être détectées en surface des cibles polies miroir. **L'inclinaison croissante des surfaces a permis de mettre en évidence la déformation préférentielle des splats dans l'axe de l'inclinaison, la baisse de la concentration et de la pression d'impact des splats**. L'utilisation du critère d'étalement de Bidron a permis de remonter à une vitesse d'impact de particules fondues à incidence nulle qui corrobore avec les vitesses d'approche mesurées par PIV dans le jet plasma pour une même incidence.

L'observation des premières couches de dépôt sur une surface plane, croisée aux données PIV, ont mis en évidence l'importance de la provenance des particules dans la construction des colonnes par SPS (Fig. 4.9). **Les particules impactant depuis le centre du jet plasma permettent d'établir un « tronc » tandis que les particules périphériques, impactant avec un angle d'incidence fort, façonnent alors la forme des colonnes par la formation de défauts d'empilement**. Les observations et les mesures PIV ont aussi permis de mettre en avant une relation entre l'angle d'impact des particules submicroniques et l'orientation générale des colonnes obtenues, lorsqu'il n'y a pas de balayage de torche. Ainsi, **l'angle de**

croissance des colonnes par SPS est environ deux fois inférieur à l'angle d'impact des particules fondues.

Enfin, l'étude de cordons a permis de montrer que la relation entre angle d'incidence et formation de colonnes est conservée même lorsque la cible est mise en rotation. Ces essais mettent aussi en évidence que **la pression d'impact des splats influe sur la porosité totale des revêtements** ce qui est en accord avec les travaux de thèse de G. Bidron.

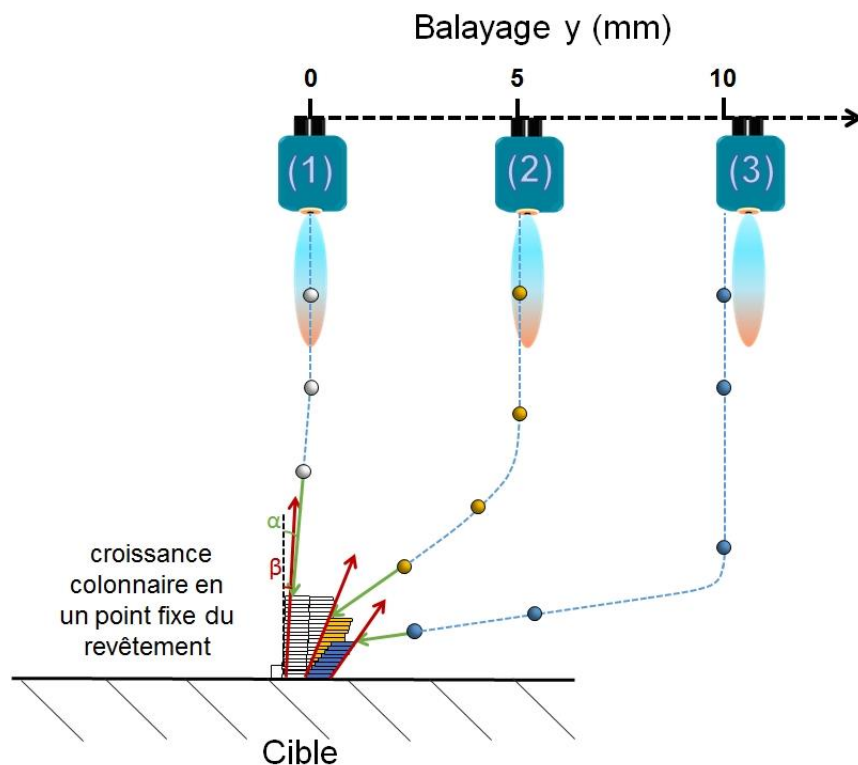


Fig. 4.9 Schéma indicatif de la croissance des colonnes en SPS lors d'une passe et selon l'origine des particules dans le jet, à partir des mesures PIV, de l'observation de l'étalement des splats et de la morphologie des dépôts

5. Conclusions sur le comportement des particules submicroniques de zircone ytriée en vol jusqu'à l'impact et sur l'émergence de colonnes à la surface des cibles

Ce chapitre avait pour but de comprendre comment est initiée une couche colonnaire par SPS.

Pour cela il a fallu décrire, proche des cibles, le comportement cinétique des particules submicroniques projetées par SPS, afin de comprendre l'origine des variations importantes de morphologie des revêtements SPS élaborés sur des pièces industrielles aux géométries complexes, telles que les aubes de turbine haute-pression.

L'utilisation de la technique PIV a permis de mettre en évidence la grande sensibilité en vol des particules submicroniques de zircone yttrée aux moindres gradients de vitesse subis par l'écoulement plasma. Notamment, **le comportement cinétique du plasma d'argon-hélium** produit par la TriplexPro-210, de fortes enthalpie massique et vitesse moyenne de jet en sortie de tuyère (respectivement $21\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ et $1400\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, tuyère de $\text{Ø}6,5\text{mm}$), **est sensible au rayon de courbure de cibles** de dimensions inférieures ou égales à 50mm, placées dans l'axe du jet plasma à 60mm de la sortie de la tuyère. Ce comportement cinétique du plasma est aussi sensible à l'inclinaison des cibles, ainsi qu'à l'écoulement d'air de refroidissement de l'ordre de $15\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ visant la surface des cibles et se trouvant dans son très proche voisinage. L'ensemble de ces facteurs se traduit pour l'écoulement particulaire par une forte variation dans le jet plasma du comportement cinétique en vol jusqu'à l'impact sur les cibles, dues à l'apparition et aux dimensions de la région de stagnation de l'écoulement plasma. **En présence d'une cible, les particules évoluant dans la périphérie du jet plasma sont généralement fortement déviées et gagnent progressivement en vitesse moyenne. Au centre du jet plasma, elles sont fortement ralenties** par la présence de la région de stagnation. Néanmoins, **plus l'inclinaison de la cible est importante ou plus le rayon de courbure de la cible est faible, moins cette région est étendue et moins l'écoulement particulaire sera perturbé par la présence d'un obstacle.** L'écoulement particulaire conservera une vitesse moyenne élevée en tout point du jet, proche du régime d'écoulement libre.

L'analyse de l'étalement des splats en fonction de l'angle d'incidence des particules submicroniques couplée aux mesures PIV et à l'observation des premières couches de dépôts dans diverses configurations ont permis de mettre en évidence que **l'orientation des particules à l'impact pilote la croissance des colonnes de zircone yttrée** par l'apparition de défauts d'empilement, dus à des pressions d'impact insuffisantes pour combler les creux de rugosité. Si l'axe central de la Triplex est incliné par rapport à la normale de la cible, alors des colonnes inclinées et orientées vers le centre du jet apparaissent lors de l'élaboration de cordons, c'est-à-dire au sein de dépôts sur cylindres en rotation produits avec une torche fixe. Le rapport entre l'angle d'incidence α des particules submicroniques et l'inclinaison des colonnes β vaut **$\beta = 0,46 \alpha$** pour l'écoulement considéré. L'ensemble de ces résultats permet ainsi de valider les modèles empiriques proposés par la communauté de la projection thermique sur la formation de colonnes par SPS.

Chapitre 5

Influence des propriétés du plasma sur la formation d'une couche colonnaire par SPS, fonctionnalisation de la barrière thermique

Dans ce chapitre, l'analyse de la construction des revêtements de zirconne yttrée projetés par SPS, précédemment développée, sera complétée par l'examen de l'effet des caractéristiques thermophysiques de l'écoulement plasma, particulièrement celui de la torche TriplexPro, sur les microstructures obtenues. Ces caractéristiques : enthalpie massique, vitesse, température, et les fluctuations d'arc, peuvent varier sur des plages très larges.

La présence de dihydrogène dans le mélange plasmagène, ses conséquences sur les caractéristiques électriques de la torche, et la morphologie des revêtements SPS seront investiguées. Le but est d'établir des cartographies des points de fonctionnement de la torche employée et des diverses morphologies de revêtement associées à ces points, pour une suspension donnée de zirconne yttrée.

Enfin, la fonctionnalisation du système de barrière thermique sera abordée, par l'examen de la durée de vie en oxydation cyclique à haute température des revêtements de zirconne yttrée et bicouches sélectionnés ainsi que leur résistance à l'érosion. Concernant les barrières thermiques bicouches, ces analyses seront complétées par le comportement au vieillissement thermique et à la résistance à l'infiltration des CMAS.

Une nomenclature a été précédemment mise en place pour définir un fonctionnement spécifique de la torche à plasma (cf. chapitre 2, paragraphe 4.1, p. 80-82). Elle permet de suivre l'effet des conditions plasmagènes sur les caractéristiques de l'écoulement plasma puis sur les morphologies de revêtement. Elle consiste en une séquence de nombres dont l'ordre est rappelé ici :

débit d'argon – débit d'hélium – débit d'hydrogène – courant (– diamètre de tuyère, optionnel)

Exemple : « 40-10-0-480 » correspond à un mélange plasmagène contenant 40L·min⁻¹ d'argon et 10L·min⁻¹ d'hélium et produisant un jet plasma à l'aide d'un courant électrique d'entrée de 480A.

1. Propriétés thermophysiques du jet plasma sans hydrogène

Avant l'élaboration des revêtements et l'analyse des caractéristiques de l'écoulement sur leur morphologie, il est important d'étudier les propriétés thermophysiques du plasma produit par la torche TriplexPro-210.

Les mesures et résultats suivants correspondent aux conditions de fonctionnement de la torche TriplexPro-210 pourvue d'une **tuyère de diamètre 6,5mm, n'autorisant pas l'introduction d'hydrogène** comme gaz secondaire.

1.1. Tensions et fluctuations d'arc

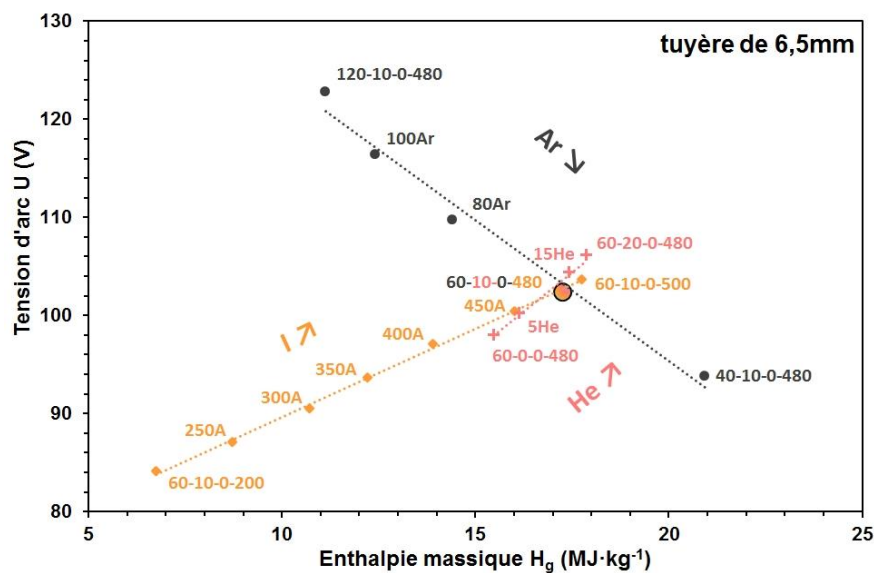


Fig. 1.1 Evolution de la tension d'arc U selon le niveau calculé d'enthalpie massique du jet plasma ($\varnothing 6,5\text{mm}$). Résultats centrés autour de la condition 60-10-0-480 (grand cercle coloré)

Les caractéristiques électriques (tension U , courant I) et thermiques (rendement) de la torche à plasma, permettent de définir l'énergie disponible dans le plasma (H_g) pour différents régimes de fonctionnement.

Les résultats présentés **Fig. 1.1** de la tension d'arc en fonction de l'enthalpie massique, montrent qu'il est possible d'augmenter la tension d'arc moyenne de la Triplex dans une fourchette de 40V pour les conditions d'opération testées. Cette augmentation est proportionnelle à l'augmentation de l'intensité du courant ainsi qu'à l'augmentation des débits d'argon ou d'hélium dans le mélange plasmagène argon-hélium. Un pas de $20\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ d'argon ou d'hélium dans le plasma accroît la tension d'arc moyenne d'environ 10V, tandis qu'un pas de 100A dans ce plasma d'argon-hélium fait croître la tension d'environ 5V, dû à la fixation du pied d'arc sur le dernier étage de la tuyère.

Ces effets sur la tension d'arc moyenne sont combinés aux valeurs d'enthalpie massique calculées. L'accroissement du courant ou du débit d'hélium s'accompagne ainsi d'un

accroissement du niveau d'énergie du plasma, en moyenne de $4\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ par pas de 100A et de $2\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ par pas de $20\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$. L'intensité électrique attribuée à la torche a donc l'effet le plus important sur l'enthalpie massique du jet plasma produit par la Triplex. Au contraire, l'augmentation du débit de gaz primaire d'argon dans la Triplex ne permet pas de contrebalancer la progression de la puissance nette électrique de l'arc sur l'anode, et l'enthalpie massique diminue rapidement (perte de $3\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ en moyenne par pas de $20\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$).

La Triplex est une torche dite cascadée. Cette géométrie de torche est conçue pour atténuer les fluctuations sur la tension d'arc. Le point d'accroche de l'arc se situe sur l'anode. Dans ce type de torche, l'anode est très éloignée des trois cathodes, se situant sur la tuyère séparée du reste du corps de la torche par un empilement de neutrodes (cf. **Fig. 2.1**, chapitre 2, p. 69). De fait, l'accroche de l'arc évolue sur une surface restreinte dans la torche par rapport aux torches classiques comme la torche F4-MB du même constructeur (Oerlikon). L'analyse des pourcentages de fluctuations d'arc ($2\sigma_u/\bar{U}$, σ_u représentant l'écart-type sur la tension moyenne et \bar{U} la tension moyenne) associée au graphique précédent valide cette hypothèse de conception (**Fig. 1.2**). Les fluctuations évoluent très peu entre les combinaisons de paramètres testées, oscillant entre 4,1 et 15,2% autour de la moyenne de la tension d'arc.

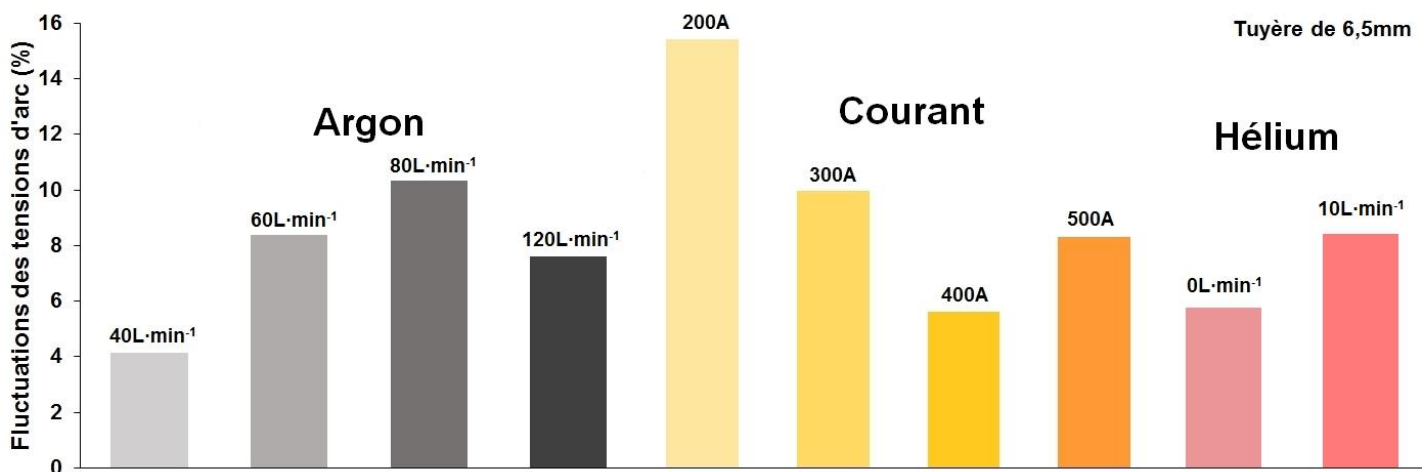


Fig. 1.2 Variation des fluctuations de la tension d'arc dans la torche TriplexPro-210 selon les conditions plasmagènes ($\varnothing 6,5\text{mm}$). Résultats centrés autour de la condition 60-10-0-480

L'augmentation de la tension électrique par l'augmentation du débit d'argon peut être attribuée à l'augmentation de la traînée sur l'arc électrique. L'arc est « soufflé » principalement par le gaz primaire (forts débits) dans la torche, et ce phénomène est accentué par le faible diamètre de la tuyère. Le pourcentage de fluctuations de la tension augmente de même graduellement avec l'augmentation de ce débit jusqu'à une valeur seuil comprise entre 8 et 10%, atteinte dès $60\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$. Cette augmentation des fluctuations peut être attribuée à l'étirement de l'arc électrique à mesure que la force de traînée sur l'arc augmente. L'ajout de l'hélium dans le mélange plasma-hélium provoque les mêmes effets sur les fluctuations d'arc ainsi que sur la tension moyenne, liés à l'augmentation du débit total et donc de la force de traînée sur l'arc électrique. Enfin, l'augmentation de la tension électrique induite par l'augmentation du courant peut être directement liée à l'accroissement de la température du

plasma liée à l'enthalpie massique (d'après les abaques [184]). Cette augmentation de la tension électrique s'accompagne d'une diminution de moitié des pourcentages de fluctuations de la tension d'arc. Cette diminution pourrait s'expliquer par la réduction de la zone d'accroche de l'arc électrique sur la tuyère avec l'augmentation consécutive du courant électrique.

1.2. Extension de la zone chaude et cartographie enthalpie – vitesse moyenne du jet plasma

Après l'étude de la génération du plasma à l'intérieur de la tuyère, la zone importante à explorer est celle en sortie de tuyère où le plasma est progressivement en extinction jusqu'à la rencontre de la cible. Comme mentionné dans le chapitre 2 (paragraphe 4.2, p. 82), la zone chaude du jet plasma correspond en première approximation à l'extension spatiale du jet où la température dépasse 3500K et où les particules sont efficacement traitées thermiquement.

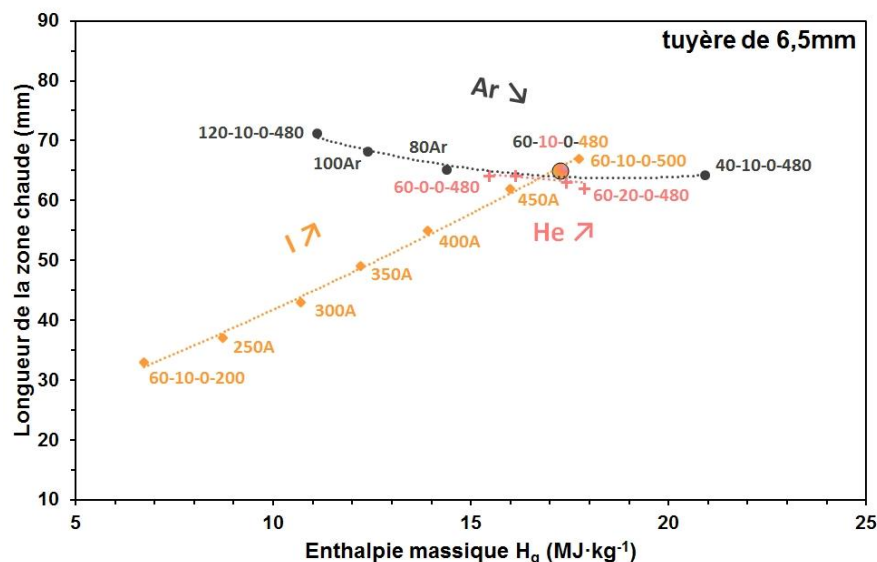


Fig. 1.3 Extension de la zone chaude du jet plasma en fonction de l'enthalpie massique calculée (Ø6,5mm). Résultats centrés autour de la condition 60-10-0-480 (grand cercle coloré)

Ces mesures effectuées sans hydrogène (**Fig. 1.3**) montrent une grande variabilité de cette zone, spécialement pilotée par la valeur du courant électrique dans la torche.

Les tendances relevées sont similaires avec l'évolution de la tension d'arc (cf. **Fig. 1.1**) concernant l'influence du courant électrique, la zone s'étendant de 10mm de plus pour un pas de 100A. L'augmentation du débit d'argon ou du débit d'hélium dans le mélange plasmagène n'a pas d'incidence sur l'extension de la zone chaude pour cette géométrie de torche testée (tuyère étroite), les longueurs d'extension restant confinées entre les valeurs de 64 et 71mm avec l'augmentation du débit d'argon, et oscillant de 2mm autour de la valeur moyenne de 64mm avec l'augmentation du débit d'hélium. Des explications à ces évolutions respectives découlent de l'analyse de la cartographie enthalpie massique – vitesse moyenne du jet plasma (**Fig. 1.4**). Les vitesses moyennes du jet ont été obtenues par calcul, à partir de la puissance

nette de la torche relevée pour chaque condition, de la valeur du coefficient isentropique à 13000K et de la section de la tuyère utilisée (cf. chapitre 2, paragraphe 4.4, p. 83-84).

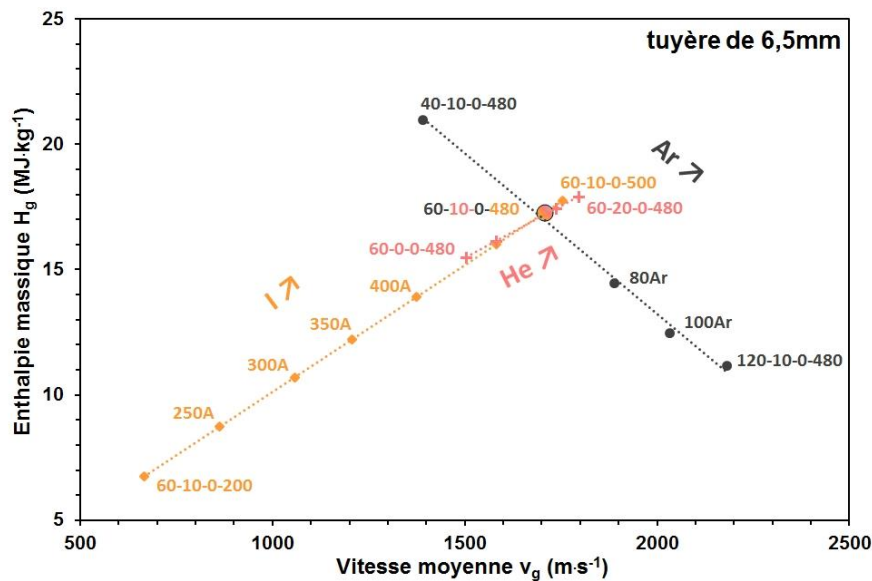


Fig. 1.4 Cartographie enthalpie H_g – vitesse v_g ($\varnothing 6,5\text{mm}$). Résultats centrés autour de la condition 60-10-0-480 (grand cercle coloré)

L'augmentation des débits d'argon et d'hélium s'accompagnent ainsi de l'augmentation de la vitesse moyenne du jet plasma en sortie de tuyère. Cela a pour effet d'exacerber les phénomènes de turbulences du jet plasma dans l'air libre. Un grand volume d'air est assimilé dans le plasma ce qui le refroidit en retour, empêchant la zone chaude de s'étendre efficacement hors de la torche avec l'augmentation du débit total de gaz. L'extension de la zone chaude du jet plasma atteint une valeur seuil similaire avec l'augmentation du courant dans la torche, la valeur maximale étant de 67mm avec cette tuyère (cf. **Fig. 1.3**). Cette valeur est atteinte pour la vitesse moyenne de jet de $1750\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, qui se situe dans la même région de vitesses où la limite d'extension de la zone chaude est atteinte lorsque le débit d'argon ou d'hélium varie (entre 1500 et $1710\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$). Il est alors possible de déduire que l'extension de la zone chaude est limitée par la vitesse de jet en sortie de tuyère et que cette limite pour une tuyère de 6,5mm est atteinte une fois la vitesse dépassant $1500\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

L'examen de la cartographie enthalpie massique – vitesse moyenne du jet plasma (**Fig. 1.4**) indique à nouveau que l'augmentation du courant a la plus grande influence sur l'enthalpie et la vitesse, augmentant proportionnellement de $4\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ et de $400\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ pour un pas de 100A. Le débit d'argon joue aussi un rôle principal sur la vitesse moyenne du jet plasma, augmentant en moyenne de $125\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ pour chaque ajout de $20\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$. L'effet du débit d'hélium sur les valeurs d'enthalpie massique et de vitesse moyenne suit strictement la même tendance que l'effet du courant d'après la cartographie. Il permet de pousser légèrement l'enthalpie de $2\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ et d'accroître la vitesse de $300\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ lorsque le plasma d'argon de $60\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ accueille progressivement de l'hélium jusqu'à un débit de $20\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$. Cet effet n'est néanmoins pas linéaire contrairement à celui du courant, voire du débit d'argon, puisque le passage d'un débit

de 10 à 20L·min⁻¹ n'entraîne qu'une augmentation de 90m·s⁻¹ en vitesse et de 0,6MJ·kg⁻¹ en enthalpie.

1.3. Conclusions

La caractérisation du jet plasma argon-hélium produit par la TriplexPro-210 avec une tuyère étroite (Ø6,5mm) montre que la tension d'arc, les fluctuations de l'écoulement, l'extension de la zone chaude ainsi **que l'enthalpie massique et la vitesse moyenne du jet plasma sont pilotées principalement par le courant électrique**. Les mesures de fluctuations montrent que le jet est stable et qu'il est possible de **réduire facilement ces fluctuations en augmentant la puissance électrique de la torche**. **L'apport de l'hélium dans la Triplex permet d'augmenter la puissance électrique nette, l'enthalpie massique et la vitesse moyenne du jet plasma sans modifier la valeur du courant**. **L'apport de l'argon permet surtout d'augmenter la puissance électrique nette, de baisser le niveau d'enthalpie massique tout en augmentant fortement la vitesse du jet plasma**.

2. Propriétés thermophysiques du jet plasma en présence d'hydrogène

L'hydrogène étant largement utilisé comme gaz plasma secondaire (inférieur à 25% du volume total) pour les torches standards en industrie, il est judicieux de tester le fonctionnement d'une torche à anode segmentée alimentée en partie avec de l'hydrogène. Les mesures ont cette fois-ci été réalisées dans le cas d'une TriplexPro-210 pourvue de la **tuyère de 9mm** de diamètre. Ce diamètre de tuyère est celui recommandé par le constructeur (Oerlikon) pour pouvoir introduire de l'hydrogène dans cette torche.

Avant de présenter les caractéristiques thermophysiques de cette nouvelle torche, il est intéressant d'examiner l'évolution de la conductivité thermique d'un plasma en présence d'hydrogène en fonction de la température.

2.1. Conductivité thermique du jet plasma

Le graphique **Fig. 2.1** montre que l'ajout d'hydrogène dans le mélange plasmagène permet d'augmenter efficacement la conductivité thermique du plasma sur une grande plage de températures. A 13000K, température typiquement atteinte en sortie de tuyère par la Triplex pour l'ensemble des combinaisons testées, l'ajout d'hydrogène dans un plasma d'argon permet d'augmenter la conductivité thermique du plasma de 0,7W·m⁻¹K⁻¹ contre 0,15W·m⁻¹K⁻¹ si de l'hélium est ajouté à la place en même quantité. Un pic de conductivité remarquable est aussi observé autour de 4000K dans le mélange argon-hydrogène. Ce pic atteint une valeur de conductivité équivalente à celle obtenue à 13000K (2,2W·m⁻¹K⁻¹), et correspond à la dissociation de la molécule de dihydrogène dans le mélange plasmagène. Ce pic de conductivité est à l'origine du transfert thermique important du plasma vers les parois internes de la torche ce qui induit une forte augmentation de la tension d'arc (**Fig. 2.2**).

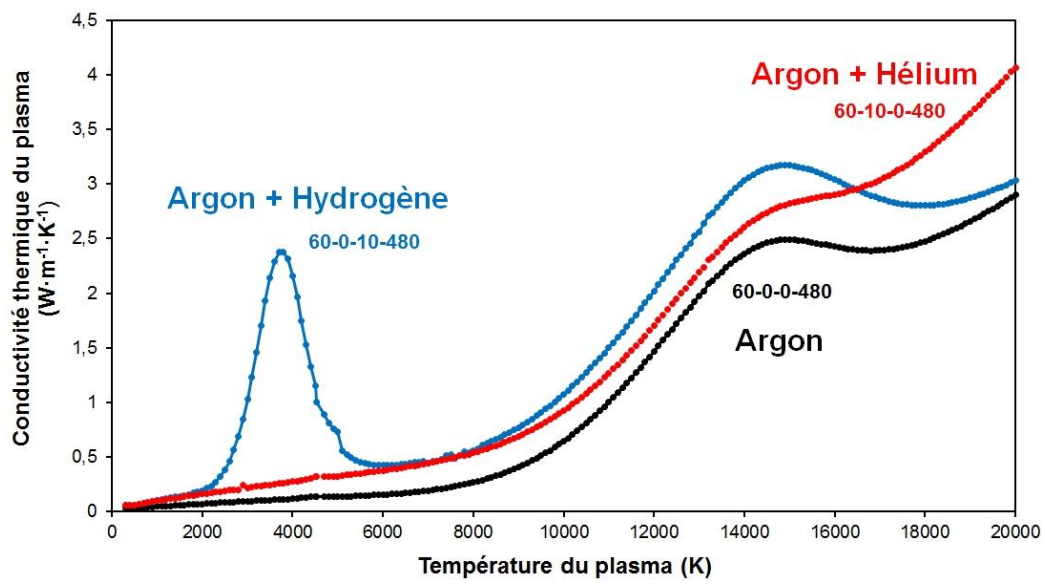


Fig. 2.1 Evolution de la conductivité thermique théorique du jet plasma selon la nature des gaz plasmagènes

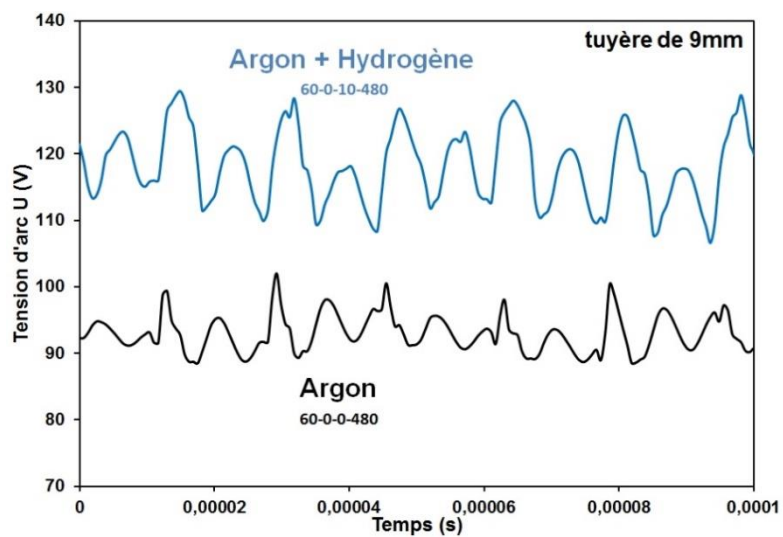


Fig. 2.2 Séquences d'enregistrement des tensions d'arc lors des mesures de fluctuations de la TriplexPro-210 ($\varnothing 9mm$)

2.2. Tensions et fluctuations d'arc

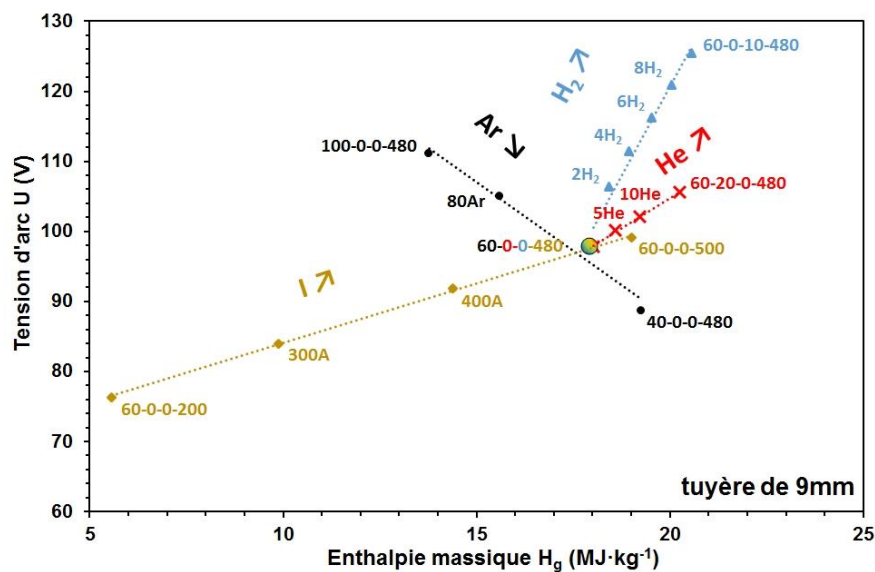


Fig. 2.3 Evolution de la tension d'arc U selon le niveau calculé d'enthalpie massique du jet plasma ($\varnothing 9\text{mm}$). Résultats centrés autour de la condition 60-0-0-480 (grand cercle coloré)

Les effets de proportionnalités **Fig. 2.3** de la tension d'arc U en fonction du courant, du débit d'argon ou d'hélium lorsque la tuyère de 9mm est montée, sont globalement identiques à ceux décrits précédemment lorsque la TriplexPro-210 comprend une tuyère étroite (voir **Fig. 1.1**, p. 184). L'augmentation de l'intensité électrique de 100A amène une augmentation linéaire de la tension de 10V, tandis que l'accroissement du débit d'argon ou d'hélium de $20\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ augmente en moyenne la tension de 8V avec la tuyère de 9mm. L'effet du débit d'hydrogène est lui beaucoup plus conséquent sur la valeur moyenne de la tension d'arc comme énoncé précédemment. Elle augmente de 6V en moyenne par pas de seulement $2\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ d' H_2 . A niveau d'enthalpie équivalente ($\sim 20\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$), le plasma argon-hydrogène 60-0-10-480 entraîne une augmentation de la tension de l'arc de 20V par rapport au plasma argon-hélium 60-20-0-480. La puissance électrique nette de ces deux conditions plasmagènes sont néanmoins identiques ($\sim 34\text{kW}$), ce qui montre que l'ajout d'hydrogène conduit à une diminution du rendement thermique de la Triplex comme cela est constaté dans les torches standards telle que la F4-MB.

Globalement, la tension d'arc et l'enthalpie massique de la Triplex évoluent autour de la condition centrale 60-0-0-480-9 sur une plage de 50V et de $15\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ avec cette tuyère large, ce qui est équivalent aux points de fonctionnement avec la tuyère étroite évoluant autour de la valeur centrale 60-10-0-480-6,5 (cf. **Fig. 1.1**). Pour un débit d'argon de $60\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ et un débit de gaz plasmagène secondaire ne dépassant pas 25% du débit total, les tensions d'arc se trouvent ainsi entre les valeurs de 77 et 125V et l'enthalpie massique évolue entre les valeurs limites de 5,5 et $21\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ indépendamment de la tuyère utilisée sur la TriplexPro-210.

Les variations des fluctuations de la tension d'arc moyenne (**Fig. 2.4**) montrent que ces fluctuations ne dépassent pas 13,5% au sein de la tuyère de 9mm, ce qui est à nouveau équivalent aux fluctuations enregistrées pour la TriplexPro-210 équipée de la tuyère étroite (fluctuations maximales de 15%).

L'augmentation du débit d'argon dans la torche de tuyère 9mm fait croître la tension et les fluctuations de l'arc électrique, ce qui va dans le sens des évolutions notées avec la tuyère étroite (cf. **Fig. 1.1** et **Fig. 1.2**, p. 184-185). L'augmentation du débit d'argon amplifie la traînée sur l'arc électrique, ce qui accroît la tension moyenne de l'arc. Le diamètre plus ouvert de la tuyère 9mm doit alors entraîner un étirement plus conséquent de l'arc électrique pour provoquer l'augmentation constante des fluctuations dans ce cas-ci. L'effet du courant sur les variations de tension de l'arc est identique à celui reporté précédemment. Le changement de tuyère n'empêche pas l'abaissement des fluctuations avec l'augmentation du courant électrique, qui est dû à une réduction de la zone d'accroche de l'arc sur la tuyère. Enfin, l'effet du débit d'hydrogène sur la tension moyenne et les fluctuations de tension d'arc dans la TriplexPro-210 montre l'intérêt de la géométrie cascadée de la torche. Le plasma d'argon pur 60-0-0-480-9 comporte des variations de fluctuations de l'ordre de 5%, l'ajout d'un débit de $10\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ d'hydrogène dans ce plasma accroît ces fluctuations à 10%. En comparaison, le plasma d'argon 60-0-0-480-9 dans la torche standard F4-MB subissant le même test fluctue de 6%, puis de 60% lorsque $10\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ d'hydrogène sont ajoutés. Dans le cas de la torche F4, l'accroche de l'arc n'est pas contraint à une zone précise de l'anode ce qui entraîne ces fortes variations de tension d'arc et par conséquent, la grande variation des longueurs de plasma argon-hydrogène en sortie de tuyère, ce qui aura un impact sur la qualité du dépôt élaboré. Dans le cas de la Triplex, l'ajout d'hydrogène augmente aussi fortement la tension électrique de l'arc mais les fluctuations se stabilisent autour de 10% dès $2\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ d'hydrogène du fait de la zone d'accroche réduite de l'arc par construction.

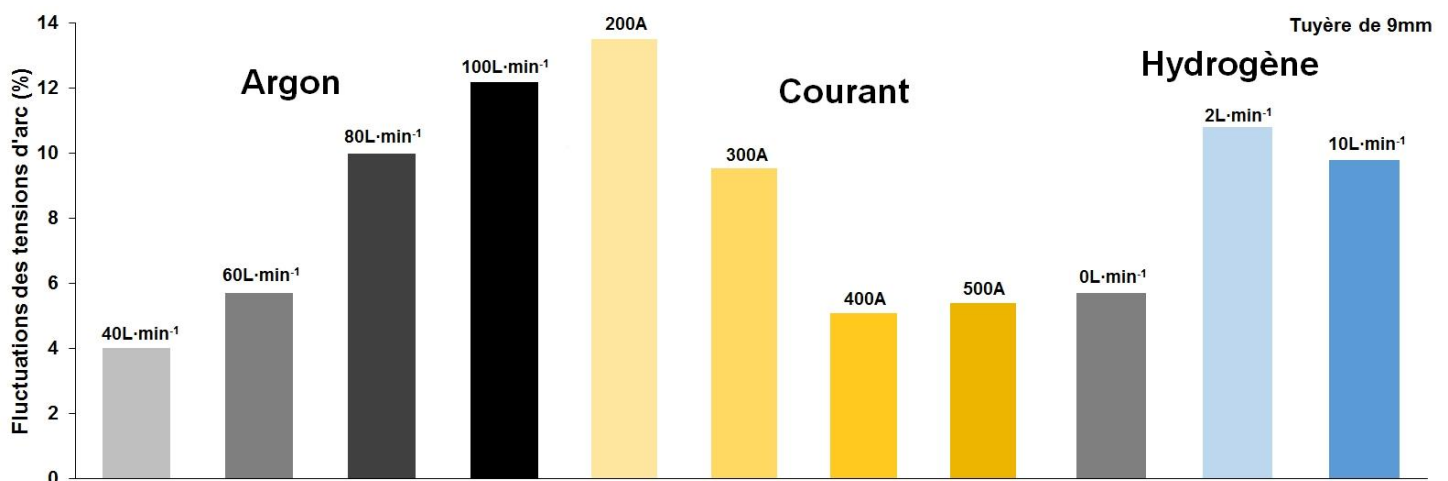


Fig. 2.4 Variation des fluctuations de la tension d'arc dans la torche TriplexPro-210 selon les conditions plasmagènes ($\varnothing 9\text{mm}$). Résultats centrés autour de la condition 60-0-0-480

Lors des mesures de fluctuations sur la TriplexPro-210, la fréquence principale des harmoniques du signal électrique (obtenue par transformée de Fourier) a été enregistrée à

60kHz. Un faible pic de fréquence peut aussi être observé aux alentours de 2,5kHz. Ces fréquences ont été obtenues indépendamment de la nature des gaz du mélange plasmagène testé (γ compris en présence d'hydrogène) et du diamètre de la tuyère employée. Ces fréquences sont différentes de celles typiquement obtenues avec la torche F4-MB, oscillant entre 3 et 6kHz, et qui correspondent au mode « restrike » de l'arc dans la torche. Le « restrike » se produit surtout avec l'ajout d'hydrogène. L'hydrogène augmente de manière conséquente l'épaisseur de la couche froide en surface de l'anode, rendant l'accroche de l'arc électrique plus difficile. L'arc se resserre au centre de l'anode et son point d'attache se déplace vers l'extérieur de la tuyère. Une accroche soudaine vers l'amont a ensuite lieu entre l'arc électrique et l'anode, provoquant une diminution brutale de la longueur de l'arc et donc de la tension, appelée mode « restrike ». Les fréquences très rapides des tensions d'arc de la TriplexPro-210 indiquent des court-circuits de l'arc toutes les 15 à 20 μ s et le faible pourcentage des fluctuations montre que le mode « restrike » de l'arc est largement atténué avec cette tuyère. De fait, la génération de volumes de plasma est moins discrétisée qu'avec une torche standard non-cascade. Comparativement au temps de vol moyen des particules submicroniques dans le plasma qui se situe aux alentours de 1ms, un transfert thermique plus uniforme vers ces particules liquides ou solides est donc possible avec ces fréquences très rapides de tension, et sera plus efficace que celui accompli par la torche F4-MB.

2.3. Extension de la zone chaude et cartographie enthalpie – vitesse moyenne du jet plasma

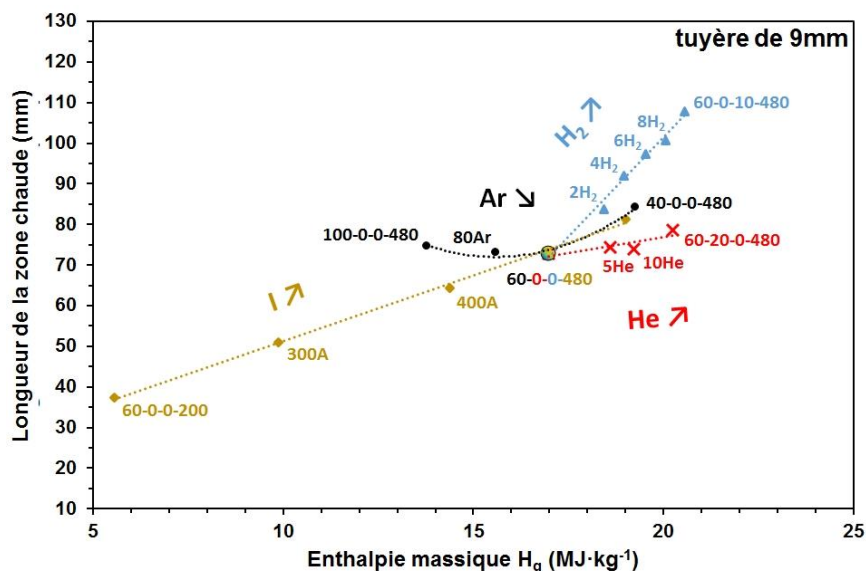


Fig. 2.5 Extension de la zone chaude du jet plasma en fonction de l'enthalpie massique calculée (\varnothing 9mm). Résultats centrés autour de la condition 60-0-0-480 (grand cercle coloré)

L'analyse de l'extension de la zone chaude du jet en dehors de la torche **Fig. 2.5** dévoile, qu'à nouveau, les tendances relevées en fonction du courant, du débit d'argon ou d'hélium avec la tuyère étroite (cf. **Fig. 1.3**, p. 186) sont retrouvées lorsque la tuyère de 9mm de la Triplex est utilisée.

L'augmentation du courant électrique au sein de la torche fait s'étendre la zone chaude du jet plasma à l'extérieur de la torche de manière linéaire, augmentant de 13mm par pas de 100A jusqu'à une valeur avoisinant 80mm. L'augmentation du débit d'argon ou d'hélium a, quant à elle, un effet limité sur l'extension de la zone chaude. L'augmentation du débit d'argon amène à un seuil d'extension de la zone chaude compris entre 73 et 75mm dès 60L·min⁻¹, l'ajout d'hélium permet d'étendre la zone jusque 78mm maximum avec 20L·min⁻¹ dans le plasma d'argon de 60L·min⁻¹. Ces valeurs limites d'extensions sont légèrement plus élevées que celles relevées pour les conditions évoluant autour de la combinaison 60-10-0-480-6,5 (comprises entre 64 et 71mm). L'examen de la cartographie enthalpie massique – vitesse moyenne du jet plasma (**Fig. 2.6**) permet à nouveau de mettre en évidence que cette limitation de l'extension de la zone chaude est directement liée à la vitesse moyenne du jet plasma en sortie de la tuyère. La valeur seuil de l'extension de la zone chaude est atteinte lorsque la vitesse moyenne dépasse 1000m·s⁻¹ avec la tuyère de 9mm.

L'effet original et remarquable sur l'extension de la zone chaude est l'ajout d'hydrogène dans le mélange plasmagène (cf. **Fig. 2.5**). L'ajout de 2L·min⁻¹ d'hydrogène amène à une extension de la zone chaude de 7mm en plus en moyenne dans le plasma d'argon de 60L·min⁻¹. L'hydrogène permet d'allonger de manière efficace la zone, la valeur maximale atteinte étant de 108mm, et cela pour une plage d'enthalpie massique et de vitesse de jet plasma identiques au mélange argon-hélium (cf. **Fig. 2.6**) qui ne fait pourtant culminer la zone chaude qu'à 78mm maximum de la sortie de tuyère. Cet effet remarquable de l'hydrogène sur l'extension de la zone chaude est directement lié à la forte conductivité thermique du mélange gazeux argon-hydrogène aux plus basses températures (4000K) comme reporté précédemment (**Fig. 2.1**, p. 189), ce qui permet de chauffer plus efficacement à une plus grande distance de la sortie de tuyère la baguette d'alumine.

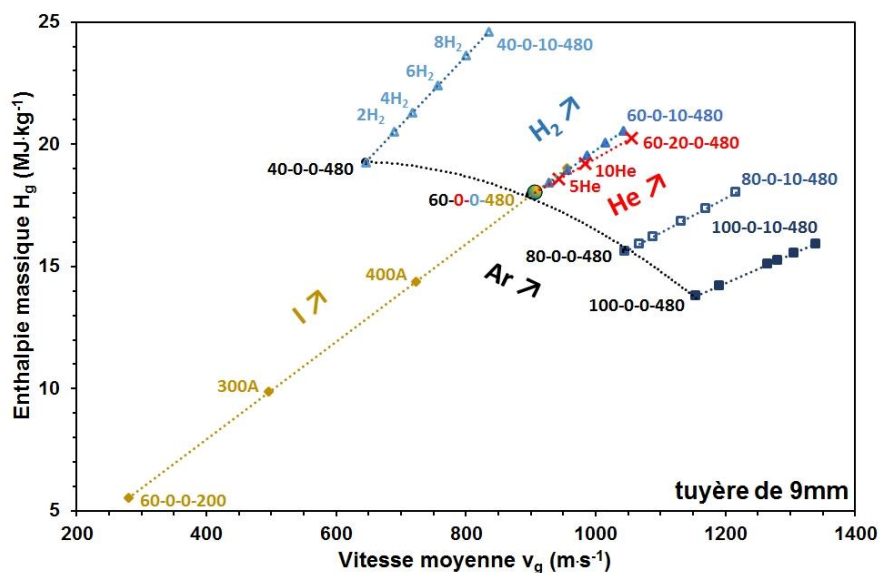


Fig. 2.6 Cartographie enthalpie H_g – vitesse v_g (\varnothing 9mm). Résultats centrés autour de la condition 60-0-0-480 (grand cercle coloré)

La cartographie enthalpie massique – vitesse moyenne du jet plasma en sortie de tuyère **Fig. 2.6** permet enfin d'informer sur les caractéristiques thermocinétiques du plasma lorsque la tuyère de 9mm est montée.

A nouveau, l'effet du courant électrique est le plus important sur l'élévation de l'enthalpie massique et de la vitesse moyenne du jet plasma en sortie de tuyère, avec un pas d'environ $5\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ et de $200\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ par palier de 100A. L'augmentation du débit d'argon à l'inverse abaisse le niveau d'enthalpie massique d'environ $2\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ en moyenne tout en augmentant la vitesse du jet plasma d'environ $150\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ en moyenne par pas de $20\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$. L'augmentation du débit d'hélium ou d'hydrogène a un effet similaire au courant sur le niveau d'enthalpie massique et la vitesse moyenne du jet plasma. De plus, l'enthalpie massique et la vitesse moyenne évoluent selon une pente très similaire avec l'augmentation de l'un ou l'autre de ces débits. Chaque ajout de $2\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ d'hydrogène permet d'augmenter linéairement l'enthalpie massique de $0,5\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ et la vitesse moyenne d'environ $30\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ tandis que $10\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ d'hélium sont nécessaires pour augmenter l'enthalpie massique de $1\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ et la vitesse moyenne de $60\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ environ. Il y a donc besoin de quasiment deux fois plus d'hélium dans un plasma argon-hélium pour atteindre les mêmes niveaux d'enthalpie et de vitesse qu'un plasma argon-hydrogène, comme le montrent les points de fonctionnement 60-20-0-480 et 60-0-10-480.

Enfin, en comparaison à la cartographie avec la tuyère de 6,5mm (**Fig. 1.4**, p. 187), il est aisément constaté que les points de fonctionnement sont similaires concernant l'enthalpie massique mais que la tuyère de 6,5mm permet de travailler à des vitesses de plasma plus poussées.

2.4. Conclusions générales sur les caractéristiques du jet plasma de la TriplexPro-210

L'ensemble des résultats précédents (parties **1** et **2**, p. 184-194) mettent en évidence que la **torche cascadée TriplexPro-210 a de très larges plages de fonctionnement** : la tension moyenne de l'arc évolue entre les valeurs de 74 et 128V, l'extension de la zone chaude du jet plasma varie entre 32 et 110mm, l'enthalpie massique du plasma est comprise entre 5 et $25\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ et la vitesse moyenne en sortie de tuyère peut varier entre 250 et $2200\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, pour l'ensemble des conditions testées ne comportant que deux gaz plasmagènes. De plus, les mesures de fluctuations d'arc démontrent que cette torche est très stable quelle que soit la nature des gaz en présence dans le mélange plasmagène, **les fluctuations mesurées ne dépassant pas 16% de la valeur moyenne de tension d'arc pour l'ensemble des conditions testées**. De même, **la fréquence principale des fluctuations de la tension d'arc est très élevée, de l'ordre de 60kHz**, ce qui indique que le **transfert thermique** du plasma vers les particules en suspension injectées sera beaucoup plus **efficace**.

L'effet du courant, du débit d'argon et d'hélium sur les caractéristiques de l'arc électrique et du jet plasma (tension d'arc, fluctuations d'arc, extension de la zone chaude ou encore le niveau d'enthalpie massique et de vitesse moyenne du jet plasma) sont similaires pour les deux types de tuyère employées (6,5 et 9mm).

Ainsi, **quelle que soit la tuyère employée, le courant électrique est le paramètre pilotant principalement le niveau d'enthalpie et la vitesse moyenne du jet plasma** dans la TriplexPro-210 tout en **permettant de réduire le plus efficacement les variations de la tension d'arc**. L'augmentation du **courant électrique est aussi l'acteur principal dans l'allongement de la zone chaude du jet plasma**, jusqu'à une valeur seuil dépendante de la vitesse du jet plasma. L'apport de **l'argon permet d'augmenter la puissance électrique nette de la torche, d'abaisser le niveau d'enthalpie massique du jet plasma, et d'élever efficacement la vitesse moyenne du jet en sortie de tuyère**. L'ajout d'un gaz secondaire, d'hélium ou d'hydrogène, **permet aussi d'augmenter l'enthalpie massique et la vitesse moyenne du jet plasma sans modifier la valeur du courant électrique**.

Enfin l'apport du dihydrogène dans le mélange plasmagène puis dans les caractéristiques du jet plasma est multiple. **L'ajout d'hydrogène permet d'augmenter considérablement la conductivité thermique du plasma** quelle que soit la température du milieu plasmagène. **Cela a pour effet d'augmenter considérablement la zone « chaude » du jet plasma** en sortie de tuyère, et **donc d'allonger la durée du traitement thermocinétique efficace en vol des particules** injectées dans le plasma. **Ce gaz secondaire permet aussi d'augmenter l'enthalpie massique et la vitesse moyenne du jet plasma produit par la Triplex avec deux fois moins de débit nécessaire que l'hélium**. Néanmoins, comme constatés dans les torches standards, **l'ajout d'hydrogène dans la Triplex abaisse le rendement thermique** de cette dernière.

Par la suite, la contribution de chacune des caractéristiques du jet plasma sera évaluée sur les microstructures et morphologies obtenues de revêtements SPS de zirconne yttrée.

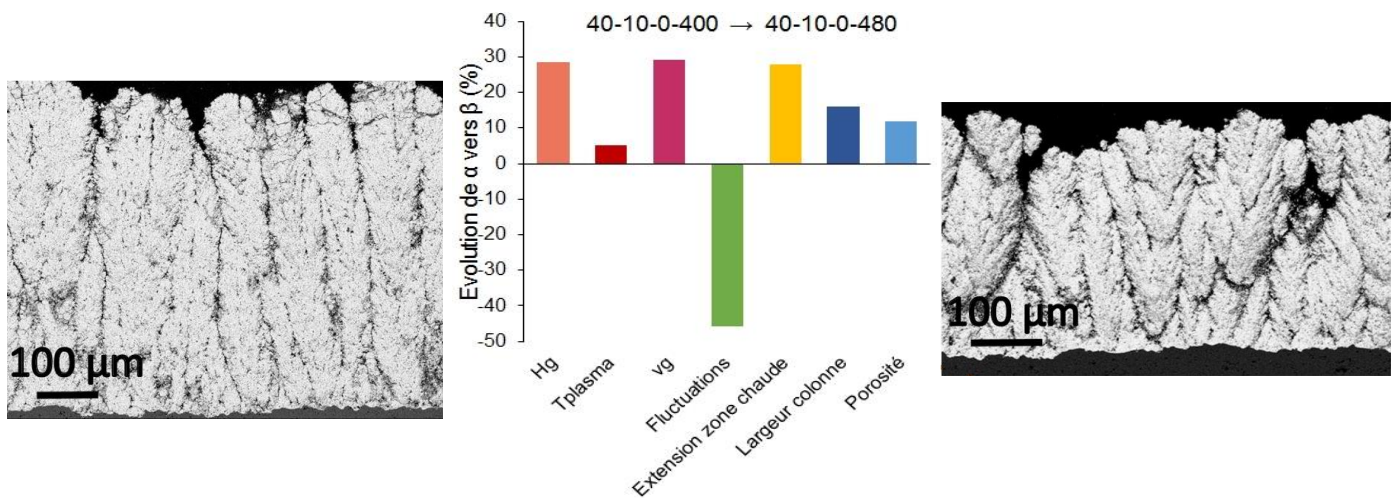
3. Morphologie des revêtements de zirconne yttrée sans hydrogène

Il s'agit ici de la caractérisation des revêtements SPS obtenus par l'intermédiaire d'une TriplexPro-210 pourvue d'une **tuyère de diamètre 6,5mm**. La distance de tir a été fixée à 60mm. La vitesse de rotation du mandrin maintenant les cibles et celle de translation de la torche sont identiques pour l'ensemble des tirs, donnant une vitesse d'éclairement de l'ordre de $0,63\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. La rugosité des cibles est elle aussi identique pour l'ensemble des tirs et vaut $Ra=3-4\mu\text{m}$. Le détail des conditions de tir peut être retrouvé dans le chapitre 2, paragraphe **4.1** (p. 80-82).

3.1. Effet du courant d'arc

Deux revêtements ont été élaborés par SPS en faisant évoluer l'intensité du courant de 400A vers 480A. Il s'agit des combinaisons 40-10-0-400 et 40-10-0-480 renommées α et β . Les microstructures, la variation de leurs caractéristiques –largeur de colonne moyenne, porosité micrométrique totale– ainsi que la variation des propriétés thermophysiques du plasma entre

les deux combinaisons –enthalpie massique, température du plasma, vitesse moyenne du jet, fluctuations, extension de la zone chaude- sont fournies ci-dessous (**Fig. 3.1**).



Combinaison 40-10-0-**400** (α)

Combinaison 40-10-0-**480** (β)

Fig. 3.1 Coupes obtenues pour deux combinaisons de paramètres de torche (renommées α et β) comprenant des valeurs de courant électrique différentes ($\varnothing 6,5\text{mm}$). Variations (en %) des propriétés thermophysiques du plasma et des revêtements lorsque α évolue vers β

L'augmentation du courant dans la torche de 400 vers 480A a un effet bénéfique sur la largeur des colonnes (+16%) mais ne semble pas réduire le taux de porosité micrométrique totale du revêtement pour les conditions testées (augmentation relative de +12%). Les valeurs de porosité valent respectivement 17% pour le revêtement α et 19% pour le revêtement β , valeurs pouvant être considérées comme équivalentes compte tenu de la méthode de mesure. Enfin, l'augmentation de 80A permet de diminuer de près de moitié (-46%) les fluctuations de l'arc électrique, de fait de diminuer les variations de volume de plasma généré.

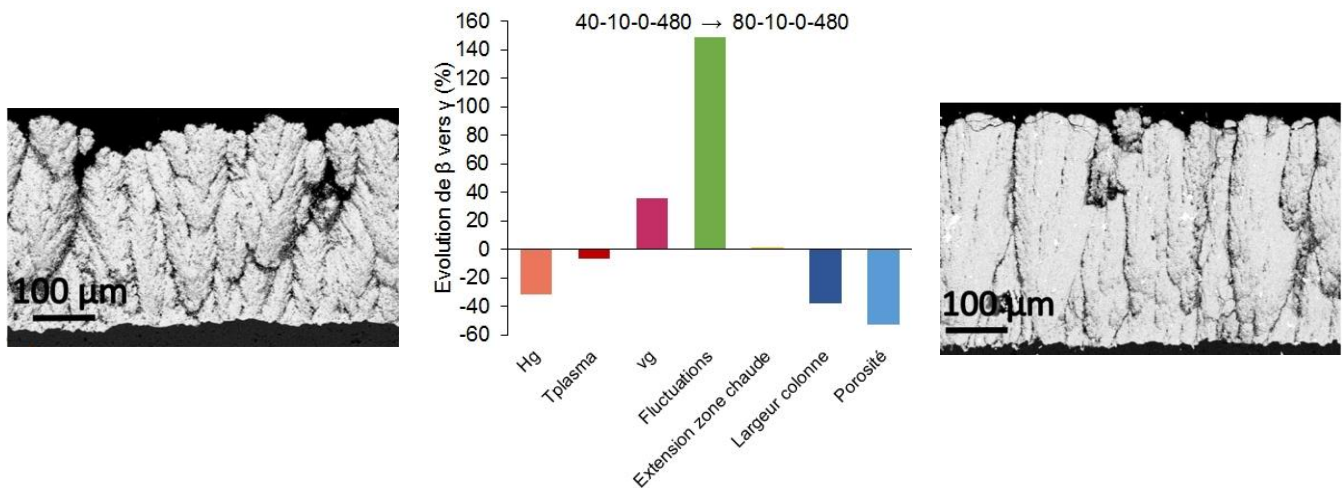
L'élargissement et l'évasement des colonnes avec l'augmentation du courant sont intimement liés à la croissance du niveau d'enthalpie massique, de l'extension de la zone chaude ainsi que la vitesse moyenne du jet plasma (+28%). Ces croissances conjointes permettent de conserver la même qualité du traitement thermocinétique des particules en vol tout en réduisant sa durée par l'accélération du plasma. Les particules en vol ont, dans ce cas échéant, des vitesses d'impact plus élevées sur la cible, conduisant à un empilement d'un spectre plus étendu en taille de splats, issus de particules fondues submicroniques voire nanométriques. Un plus grand nombre de particules est aussi traité en périphérie du jet. Cet élargissement du spectre de particules fondues pouvant former des splats, donne lieu à la croissance colonnaire erratique observée dans le revêtement β , de nouvelles colonnes se formant sur d'anciennes selon une grande plage d'orientations d'impact. Le peu de variation en porosité entre les combinaisons peut s'expliquer par la pression d'impact des splats. Cette pression est liée à la composante normale de la vitesse, or les particules présentant un angle d'incidence très élevé par rapport à la normale de la surface ont la vitesse normale la plus faible, donc les splats issus de ces particules s'étalent moins facilement dans les creux de la cible ou du revêtement.

L'augmentation conjointe de l'enthalpie massique, de l'extension de la zone chaude et de la vitesse moyenne du jet plasma ne permet donc pas de réduire efficacement la porosité micrométrique des revêtements.

Une microstructure constituée de colonnes élargies et coniques ($80\mu\text{m}$) peut être élaborée par une augmentation du courant dans une Triplex pourvue d'une tuyère de $6,5\text{mm}$. Cette augmentation est bénéfique à l'ensemble des propriétés du plasma et au traitement thermocinétique des particules.

3.2. Effet du débit d'argon

Pour ce faire, deux revêtements élaborés à partir des deux combinaisons de paramètres de torche $40-10-0-480$ (β) et $80-10-0-480$ (γ) sont comparés **Fig. 3.2**.



Combinaison **40-10-0-400** (β)

Combinaison **80-10-0-480** (γ)

Fig. 3.2 Coupes obtenues pour deux combinaisons de paramètres de torche (renommées β et γ) comprenant des débits d'argon différents ($\varnothing 6,5\text{mm}$). Variations (en %) des propriétés thermophysiques du plasma et des revêtements lorsque β évolue vers γ

L'effet du débit d'argon sur les variations des propriétés thermophysiques du plasma se fait surtout ressentir sur l'augmentation très importante des variations de fluctuations de tension entre les deux combinaisons de paramètres (+148%), passant de fluctuations de l'ordre de 4% pour un débit d'argon de $40\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ à 10% pour un débit d'argon de $80\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$. Cette augmentation des fluctuations est accompagnée d'une élévation de la vitesse moyenne du jet plasma de +36% et d'une diminution quasi équivalente de l'enthalpie massique du plasma de -31%. De même, l'extension de la zone chaude n'évolue pas avec l'augmentation du débit d'argon, comme montré précédemment. L'ensemble de ces propriétés du plasma a pour conséquence directe la diminution de la largeur des colonnes ainsi que de la porosité micrométrique totale du revêtement, de respectivement -38% et -53%.

Dans ce cas-ci, l'augmentation de la vitesse moyenne du jet améliore l'étalement des splats et leur adhérence au dépôt tandis que l'abaissement de l'enthalpie massique et la stagnation de l'extension de la zone chaude ne permet pas d'accroître la qualité et la durée du traitement thermocinétique des particules dans le jet plasma. Seules les particules voyageant sur les lignes les plus centrales de l'écoulement plasma peuvent donc s'étaler, d'où l'abatement de l'orientation et de la largeur des colonnes du revêtement γ . L'augmentation des fluctuations de l'arc électrique, de l'ordre de 10% pour la combinaison γ ne semble pas non plus néfaste au traitement thermocinétique produit par le plasma de la Triplex, puisque la porosité micrométrique reste largement diminuée, passant de 19% dans le revêtement β à 9% dans le revêtement γ .

L'augmentation du débit d'argon dans une Triplex pourvue d'une tuyère de 6,5mm permet donc de diminuer la largeur des colonnes, de favoriser leur croissance selon une ligne verticale régulière et d'augmenter leur compacité par un effet de compaction « cinétique ».

3.3. Effet du débit d'hélium

La comparaison entre les revêtements produits à partir des combinaisons 60-0-0-480 (δ) et 60-10-0-480 (ϵ) est donnée **Fig. 3.3**. Cette fois-ci, l'influence du débit d'hélium est évaluée sur les morphologies des revêtements obtenus.

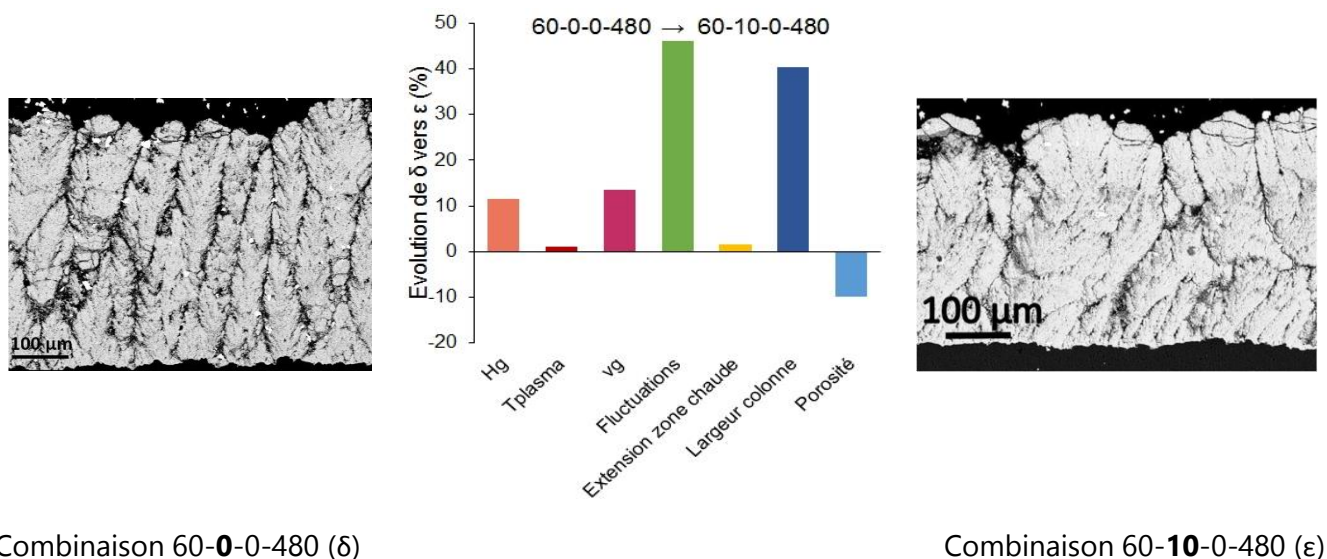


Fig. 3.3 Coupes obtenues pour deux combinaisons de paramètres de torche (renommées δ et ϵ) comprenant des débits d'hélium différents (\varnothing 6,5mm). Variations (en %) des propriétés thermophysiques du plasma et des revêtements lorsque δ évolue vers ϵ

Les résultats montrent alors que l'accroissement du taux d'hélium dans le mélange plasmagène argon-hélium, de l'ordre de 14% du débit total pour le mélange 60-10, amène à une élévation de l'enthalpie massique et de la vitesse moyenne du jet de +12%, à l'augmentation quasi doublée des fluctuations d'arc (+46%) et une amélioration négligeable de l'extension de la

zone chaude (+2%). L'apport de l'hélium semble aussi conditionner de manière assez significative l'élargissement des colonnes, passant d'une largeur moyenne de 52 μm pour le revêtement δ à une largeur de près de 73 μm pour le revêtement ϵ , sans faire varier de manière significative le taux de porosité micrométrique du revêtement (abaissement de -10% pour des porosités comprises entre 20% et 18%).

Ces variations et les micrographies accolées démontrent le rôle prépondérant du niveau de l'enthalpie massique dans l'évasement des colonnes des revêtements SPS de zircone yttrée. Une plus large proportion de particules injectées dans le plasma est fondue efficacement avec l'augmentation de l'enthalpie massique, ce qui permet l'étalement sous forme de splats des particules provenant tout aussi bien de la périphérie du jet plasma que du centre et donc comportant des angles d'incidence très variés sur la cible. En conséquence, un empilement de splats aux dimensions hétérogènes, étirés selon le sens et l'angle de l'impact, est obtenu, ce qui provoque l'évasement et l'élargissement des colonnes.

De fait, l'ajout d'un débit d'hélium en quantité suffisante dans un plasma d'argon produit par la Triplex pourvue d'une tuyère étroite permet d'accroître la largeur et l'évasement des colonnes de zircone yttrée par un effet « enthalpique ».

Ainsi, l'ensemble de ces effets liés à l'augmentation du courant, du débit d'argon ou d'hélium dans un plasma argon-hélium mettent en lumière la prépondérance de l'influence des propriétés thermophysiques d'enthalpie massique et de vitesse moyenne du jet plasma, dans la structuration colonnaire de revêtements en zircone yttrée issus d'une suspension submicronique. Il est alors judicieux d'établir une cartographie associant enthalpie massique – vitesse moyenne – microstructure pour apprécier ces évolutions.

3.4. Cartographie enthalpie massique – vitesse moyenne du jet plasma

Cette démarche de construction cartographique est analogue à celle établie par Seshadri *et al.* [207]. Ils confrontent dans leur étude l'évolution des microstructures de zircone yttrée en fonction du débit total des gaz plasmagènes et la puissance électrique nette de la SinplexPro, torche cascadée de même constructeur que la Triplex (Oerlikon) mais ne comportant qu'une seule cathode au lieu de trois. Ces deux types de paramètres procédés font partie des variables permettant le calcul de l'enthalpie massique et de la vitesse moyenne du jet plasma produit par la Sinplex. Ainsi, le passage à une telle cartographie, enthalpie – vitesse – microstructure, permet de s'affranchir des caractéristiques spécifiques de chacune des torches plasma liées à leur conception, comme le type de gaz admissible ou les limites de fonctionnement en courant, pour n'évaluer que l'influence des propriétés physiques intrinsèques du plasma sur les microstructures obtenues.

La cartographie **Fig. 3.4** met en évidence les phénomènes précédemment décrits liés à l'augmentation de l'enthalpie ou de la vitesse moyenne et apporte de nouvelles informations.

Notamment, il semble exister une limite en enthalpie massique aux alentours de $15\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ en-dessous de laquelle l'ensemble des revêtements présente des colonnes resserrées et rectilignes et au-dessus de laquelle l'ensemble des revêtements présente des colonnes larges et évasées, quelle que soit la vitesse du jet plasma. De même, à niveau d'enthalpie équivalent, l'augmentation de la vitesse du jet plasma permet d'améliorer la compacité des colonnes, comme cela est facilement constaté sur la ligne $\alpha - \delta - \gamma$ où la vitesse est progressivement doublée, passant de 1000 à $1900\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

Cette cartographie confirme donc le rôle prépondérant de l'enthalpie massique du jet plasma dans la structuration de la croissance colonnaire, favorisant l'élargissement et l'évasement des colonnes obtenues à mesure que le niveau énergétique du plasma augmente tandis que la vitesse moyenne du jet plasma est la principale pilote dans le niveau de compacité des colonnes, qu'elles soient larges, évasées ou étroites et rectilignes.

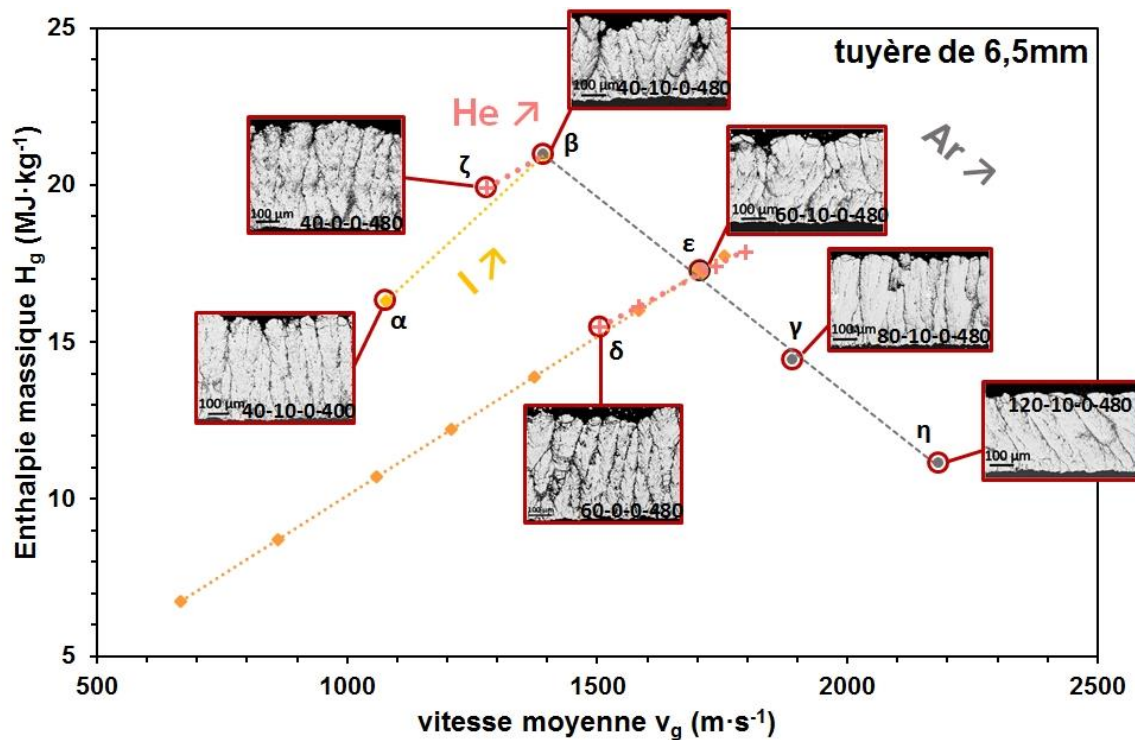


Fig. 3.4 Evolution de la section des revêtements dans une cartographie $H_g - v_g$, pour la TriplexPro-210 pourvue d'une tuyère étroite ($\varnothing 6,5\text{mm}$)

3.5. Conclusions

Les effets du courant, du débit d'argon et d'hélium sur les caractéristiques du **plasma argon-hélium** de la **Triplex pourvue d'une tuyère de 6,5mm** et les caractéristiques morphologiques des revêtements de zircone yttrée ont été évalués.

Il ressort que **l'augmentation du courant** dans la torche Triplex a un **effet bénéfique** sur le **traitement thermocinétique des particules et l'élargissement des colonnes, lié à l'augmentation de l'enthalpie massique, de l'extension de la zone chaude et de la vitesse**

moyenne du jet plasma. L'apport de l'argon permet d'abattre l'évasement des colonnes de zircone yttrée vers des **croissances colonnaires plus rectilignes et plus compactes** grâce à **l'augmentation efficace de la vitesse du jet plasma. L'apport de l'hélium permet d'exacerber l'évasement des colonnes sans en modifier la compacité par l'augmentation du niveau d'enthalpie.**

Le bilan dressé par **la cartographie enthalpie massique – vitesse moyenne du jet plasma – microstructure met en évidence le rôle prépondérant de l'enthalpie massique dans la morphologie des colonnes obtenues.** Une **valeur seuil de $15\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$** semble délimiter les deux types de morphologies colonnaires obtenues grâce **au plasma argon-hélium : colonnes étroites et rectilignes sous cette valeur, colonnes larges et évasées au-dessus de cette valeur.** La cartographie **met aussi en évidence l'influence de la vitesse moyenne du jet plasma sur la compacité des colonnes** pour un niveau d'enthalpie massique identique. **La compacité augmente alors proportionnellement à la vitesse moyenne du jet plasma argon-hélium.**

L'effet de l'hydrogène sur les caractéristiques du plasma argon-hydrogène ou argon-hélium-hydrogène puis sur les morphologies des revêtements SPS est ensuite évalué. L'apport d'hydrogène dans les plasmas d'argon sur la microstructure des revêtements APS est connu : il augmente la densité des dépôts, comme cela a été démontré récemment à nouveau par Seshadri *et al.* [121] sur des revêtements projetés à l'aide de la torche cascadée Sinplex. Il est donc intéressant de jauger cet apport dans le cas de revêtements élaborés par le procédé voisin SPS avec une torche cascadée.

4. Morphologie des revêtements en présence d'hydrogène

Dans ce paragraphe, l'ensemble des revêtements a été élaboré à partir d'une TriplexPro-210 pourvue d'une **tuyère de diamètre 9mm**. Les conditions de tir sont identiques à celles rappelées dans la partie 3 (p. 195) et explicitées dans le chapitre 2, paragraphe 4.1 (p. 80-82).

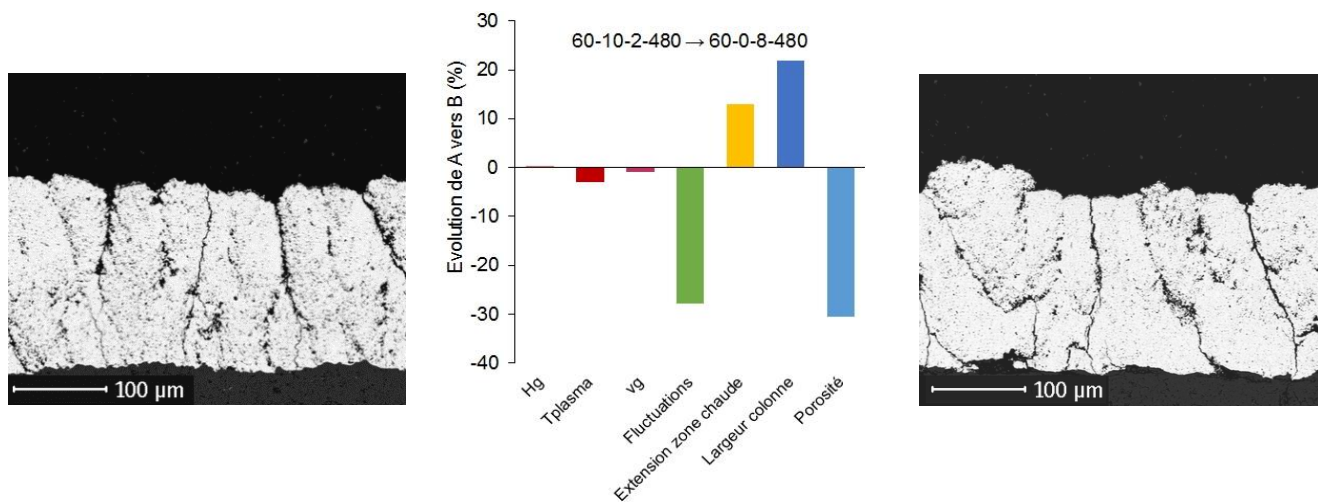
Dans le paragraphe précédent, il a été montré que l'enthalpie massique et la vitesse moyenne du jet plasma avaient un impact important sur la croissance colonnaire des revêtements. Est-ce toujours le cas lorsque la torche comprend une tuyère plus large et prend en compte un mélange plasmagène ternaire argon-hélium-hydrogène ?

4.1. Influence de la composition plasmagène d'écoulements pourvus d'une enthalpie massique et d'une vitesse moyenne identiques

Deux revêtements élaborés à partir des combinaisons 60-10-2-480 (A) et 60-0-8-480 (B) sont comparés ci-dessous (**Fig. 4.1**). Ces deux combinaisons de paramètres de torche et de mélange plasmagène présentent une enthalpie massique et une vitesse moyenne de jet plasma équivalentes ($20\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ et $1020\text{-}1030\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) mais ont une composition plasmagène différente. La première composition comporte 3% d'hydrogène dans un mélange ternaire argon-hélium-

hydrogène tandis que la seconde composition contient 12% d'hydrogène, soit 4 fois plus, dans un mélange binaire argon-hydrogène.

Pour ces deux revêtements, les colonnes obtenues sont plutôt évasées et quelques colonnes ne se forment pas directement à l'interface avec le substrat en alumine. Les microstructures sont similaires, avec une densification nette dans le cas du revêtement B (-30% en porosité) et une augmentation conséquente de la largeur des colonnes (+22%). L'augmentation par 4 du taux d'hydrogène dans le mélange plasmagène associée à la forte conductivité thermique de l'hydrogène à 4000K (cf. **Fig. 2.1**, p. 189) permet d'allonger l'extension de la zone chaude du jet plasma (+12%), et de ce fait, à enthalpie et vitesse égales, d'allonger efficacement la durée du traitement thermocinétique des particules de zircone yttrée en vol. Un meilleur transfert de chaleur est donc sûrement responsable du changement de microstructure. Plus de particules fondues contribuent à la croissance de colonnes denses, d'où l'accroissement de la largeur des colonnes et de la densité avec l'augmentation du taux d'hydrogène dans le mélange.



Combinaison 60-**10-2**-480 (A)

Combinaison 60-**0-8**-480 (B)

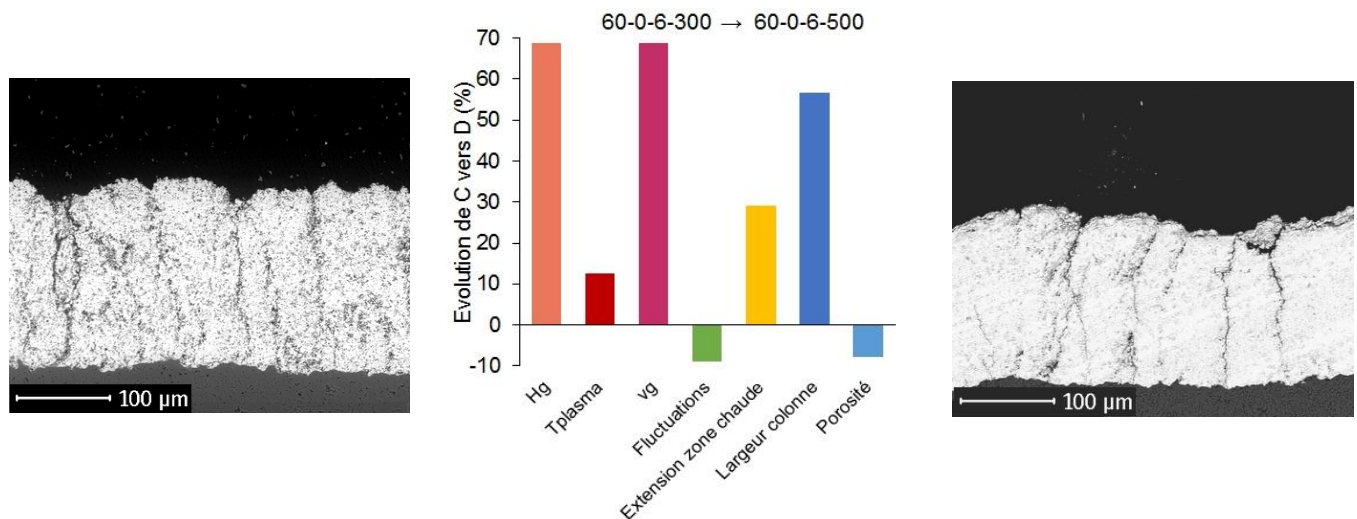
Fig. 4.1 Coupes obtenues pour deux combinaisons de paramètres de torche (renommées A et B) comprenant des compositions plasmagènes différentes mais une enthalpie massique et vitesse moyenne de jet plasma identiques ($\varnothing 9\text{mm}$). Variations (en %) des propriétés thermophysiques du plasma et des revêtements lorsque A évolue vers B

Ainsi, l'enthalpie massique et la vitesse du jet plasma ne permettent pas de rendre compte entièrement des changements de morphologie colonnaire. La composition du mélange plasmagène, en particulier la présence d'hydrogène, peut aussi accentuer la densification ou l'évasement des colonnes en SPS à niveaux équivalents d'enthalpie et de vitesse du jet plasma.

Il est alors intéressant d'étudier les relations courant – microstructure lorsque de l'hydrogène est présent dans le mélange plasmagène.

4.2. Effet du courant d'arc en présence d'hydrogène

Deux revêtements élaborés à partir des combinaisons 60-0-6-300 (C) et 60-0-6-500 (D) et les caractéristiques associées sont comparés **Fig. 4.2**.



Combinaison 60-0-6-**300** (C)

Combinaison 60-0-6-**500** (D)

Fig. 4.2 Coupes obtenues pour deux combinaisons de paramètres de torche (renommées C et D) comprenant des intensités électriques différentes ($\varnothing 9\text{mm}$). Variations (en %) des propriétés thermophysiques du plasma et des revêtements lorsque C évolue vers D

Les résultats présentés montrent que la présence d'hydrogène dans le mélange plasmagène ne modifie pas les tendances déjà observées auparavant avec l'augmentation du courant (cf. paragraphe **3.1** p. 195-197). Comme pour les plasmas argon-hélium issus d'une tuyère étroite, l'enthalpie massique et la vitesse moyenne du jet plasma argon-hydrogène augmentent de +70% entre 300 et 500A, l'extension de la zone chaude augmente de +30% et l'amplitude des fluctuations de l'arc électrique diminue de -10%. L'ensemble de ces caractéristiques de l'écoulement plasma a pour conséquence l'accroissement drastique de la largeur des colonnes (+57%) tout en maintenant le niveau de porosité micrométrique totale autour de valeurs similaires (évoluant de 13% pour C vers 12% pour D) pour les mêmes raisons que celles citées dans le paragraphe **3.1** (p. 195-197).

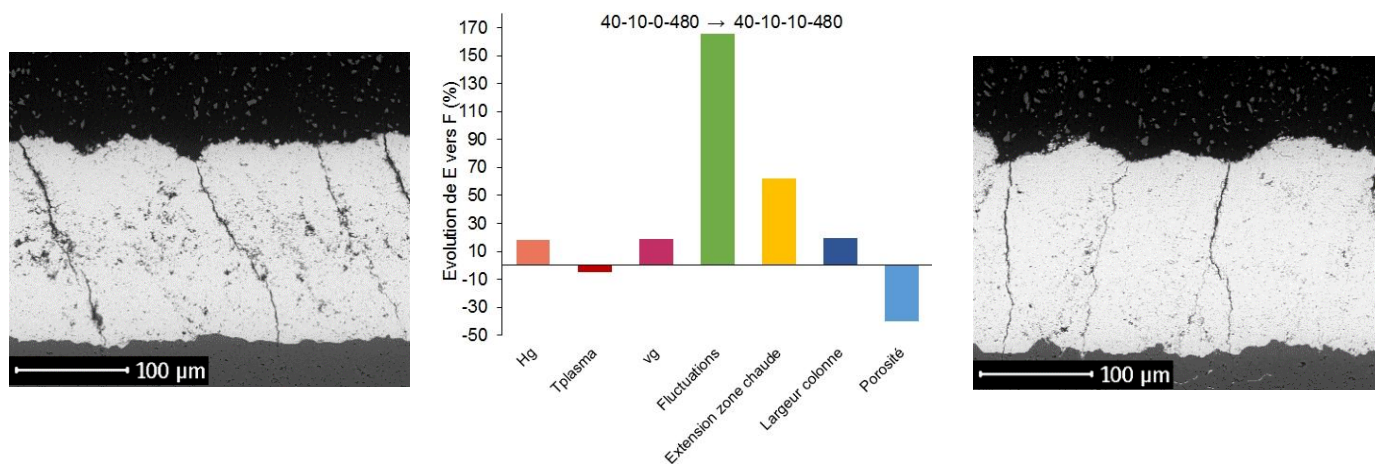
L'effet du courant électrique sur l'accroissement de la largeur des colonnes de zircone yttriée est donc identique entre un plasma issu d'une tuyère étroite ou large, et même en présence d'hydrogène, ici à hauteur de 9% dans le mélange plasmagène.

L'influence du pourcentage d'hydrogène sur les variations des caractéristiques du plasma et des revêtements seront évalués avec l'augmentation du débit d'argon.

4.3. Influence du pourcentage d'hydrogène

4.3.1. Pourcentage élevé en hydrogène (> 15%) dans un faible débit d'argon

Dans le premier cas testé (**Fig. 4.3**), 10L·min⁻¹ d'hydrogène ont été ajoutés à un plasma de 40L·min⁻¹ d'argon et de 10 L·min⁻¹ d'hélium (combinaison E), correspondant à une addition de 17% d'hydrogène dans le mélange plasmagène (combinaison F). Cela occasionne une augmentation de +20% de l'enthalpie massique et de la vitesse moyenne du jet plasma, de +62% de l'extension de la zone chaude du jet plasma et un accroissement de +165% des fluctuations de la tension d'arc. Les conséquences sur la microstructure sont une augmentation de la largeur des colonnes de +20% et un abaissement de la porosité micrométrique de -40% entre le revêtement E et F.



Combinaison **40-10-0-480** (E)

Combinaison **40-10-10-480** (F)

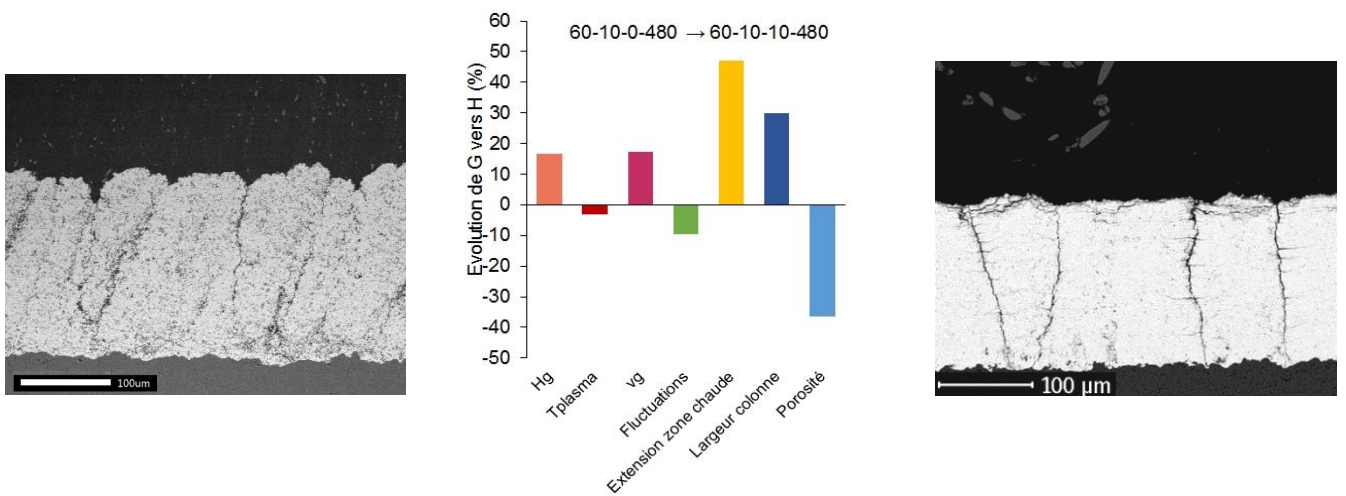
Fig. 4.3 Coupes obtenues pour deux combinaisons de paramètres de torche (renommées E et F) comprenant des débits d'hydrogène différents (Ø9mm). Variations (en %) des propriétés thermophysiques du plasma et des revêtements lorsque E évolue vers F

La forte augmentation des fluctuations de l'arc ne semble pas affecter la microstructure du revêtement, E et F étant très semblables. Cela est sûrement dû à la fréquence très élevée des oscillations de la tension d'arc (60kHz) qui permet de limiter les variations de qualité du traitement thermocinétique des particules par les fluctuations de l'arc. Il est noté pour ces deux revêtements une morphologie colonnaire se rapprochant de la microstructure « DVC » (pour « dense vertically cracked ») de certaines barrières thermiques. Les colonnes sont denses, la porosité micrométrique totale étant comprise entre 10% pour le revêtement E et 6% pour le revêtement F, et de nombreuses fissures verticales sont apparentes. L'enthalpie massique et la vitesse moyenne du jet plasma sont respectivement de 23MJ·kg⁻¹ et 790m·s⁻¹ pour la combinaison E et de 27MJ·kg⁻¹ et 940m·s⁻¹ pour la combinaison F. Il semblerait donc qu'un niveau très élevé en enthalpie, supérieure à 20MJ·kg⁻¹, associé à une vitesse moyenne inférieure à 1000m·s⁻¹ permettraient d'atteindre des structures de revêtements très denses.

Cette évolution est-elle la même pour des débits d'argon plus élevés ?

4.3.2. Pourcentage d'hydrogène inférieur à 15% dans un débit d'argon intermédiaire

Dans un second cas (**Fig. 4.4**), $10\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ d'hydrogène ont été ajoutés à un plasma comportant $60\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ d'argon et $10\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ d'hélium (combinaison G), correspondant à un ajout de 12,5% d'hydrogène dans le mélange plasmagène (combinaison H). Il est possible d'observer que les tendances à la hausse ou à la baisse entre G et H et les pourcentages associés sont très similaires à ceux notés lors de la transition de E à F. Seules les fluctuations sont dans ce cas-ci de niveau équivalent avant ou après introduction d'hydrogène, du fait d'un débit en argon plus élevé qui produit des variations de fluctuations aussi importantes dans la Triplex (4% pour la combinaison E contre 9% pour la combinaison G dans le plasma argon-hélium) que l'introduction d'un nouveau débit d'hydrogène.



Combinaison **60-10-0-480** (G)

Combinaison **60-10-10-480** (H)

Fig. 4.4 Coupes obtenues pour deux combinaisons de paramètres de torche (renommées G et H) comprenant des débits d'hydrogène différents ($\varnothing 9\text{mm}$). Variations (en %) des propriétés thermophysiques du plasma et des revêtements lorsque G évolue vers H

L'ajout d'hydrogène dans le mélange permet à nouveau de densifier et compacter considérablement la morphologie du revêtement H (-36% en porosité). Des fissures horizontales peuvent être constatées sur le revêtement H, elles sont issues de la relaxation des contraintes dans le revêtement au cours d'un gradient fort en température. Ce gradient peut être celui subi lors de la projection thermique ou bien lors du refroidissement à l'air du revêtement une fois la projection achevée. La largeur moyenne des colonnes mesurées dans le revêtement H est identique à celle constatée pour le revêtement F, à savoir une largeur de $66\mu\text{m}$, contre $56\mu\text{m}$ pour le revêtement E et $50\mu\text{m}$ pour le revêtement G, revêtements obtenus sans hydrogène. L'ajout de 12,5 ou 17% d'hydrogène dans le mélange plasmagène semble donc avoir le même effet sur l'élargissement des colonnes obtenues à partir d'une suspension de zircone yttrée submicronique.

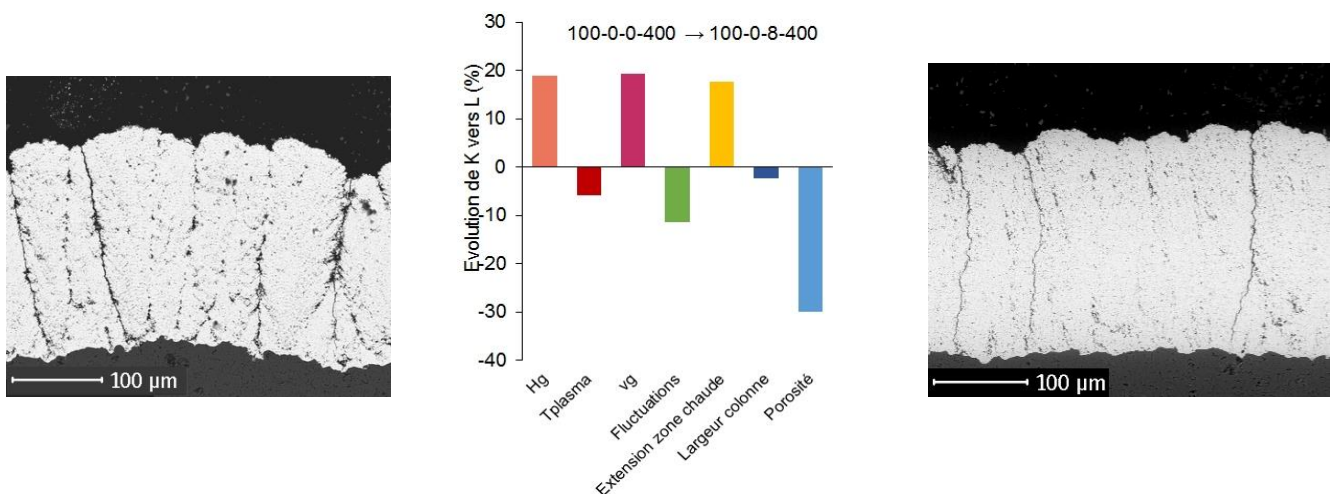
Enfin, il est intéressant de constater que la microstructure du revêtement G est plus irrégulière que celle du revêtement E produite avec un débit d'argon plus faible. L'enthalpie massique

entre ces deux combinaisons, E et G, chute de 23 à $19\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ tandis que la vitesse moyenne du jet plasma croît légèrement de 780 à $970\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ et que l'extension de la zone chaude reste similaire, variant de 79 à 74mm entre les deux combinaisons, soit de 77mm en moyenne. La durée du traitement thermocinétique en vol est donc réduite pour les particules submicroniques et les particules périphériques reçoivent aussi moins d'énergie du plasma par transfert thermique. De fait, des colonnes plus rectilignes sont obtenues, provenant de l'impact efficace de particules depuis des lignes plus centrales de l'écoulement plasma.

Ainsi, dans les deux cas traités, l'ajout d'hydrogène dans un plasma argon-hélium conduit à une réduction de la porosité micrométrique totale, à la compaction et l'élargissement des colonnes du revêtement, du fait de la forte conductivité thermique de l'hydrogène.

4.3.3. Faible pourcentage d'hydrogène (< 10%) dans un débit élevé d'argon

Un dernier couple de combinaisons a été analysé, correspondant aux paramètres $100-0-0-400$ (K) et $100-0-8-400$ (L). L'intensité a été réduite dans ce cas-ci afin de rester dans une fourchette de vitesses comprises entre 800 et $1000\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. Le taux d'hydrogène dans le mélange plasmagène est de 7% . Les variations observées sur les caractéristiques du jet plasma sont à nouveau très similaires aux couples précédemment décrits. L'effet de l'addition d'hydrogène sur le taux de porosité micrométrique et la compaction des colonnes du revêtement est de même constaté (-30% en porosité). Néanmoins, le taux d'hydrogène n'est pas suffisant dans ce cas pour élargir les colonnes du revêtement. Les largeurs moyennes mesurées sont identiques entre les deux revêtements, respectivement de $42\mu\text{m}$ pour le revêtement K et de $41\mu\text{m}$ pour le revêtement L.



Combinaison **100-0-0-400** (K)

Combinaison **100-0-8-400** (L)

Fig. 4.5 Coupes obtenues pour deux combinaisons de paramètres de torche (renommées G et H) comprenant des débits d'hydrogène différents ($\varnothing 9\text{mm}$). Variations (en %) des propriétés thermophysiques du plasma et des revêtements lorsque G évolue vers H

Ce dernier couple de revêtement permet donc de juger de l'effet du débit d'argon sur l'abattement de la largeur des colonnes par un effet de compaction « cinétique » aux grands débits, qui surpasse l'effet « hydrogène ». Cet effet « cinétique » du plasma argon-hydrogène rejoint les tendances observées pour les revêtements produits avec un plasma argon-hélium et une tuyère étroite.

4.4. Cartographie enthalpie massique – vitesse moyenne du jet plasma

Une cartographie enthalpie massique – vitesse moyenne – microstructure (Fig. 4.6) a été établie pour un ensemble de combinaisons comprenant la tuyère de 9mm et divers mélanges plasmagènes, dont les combinaisons présentées auparavant.

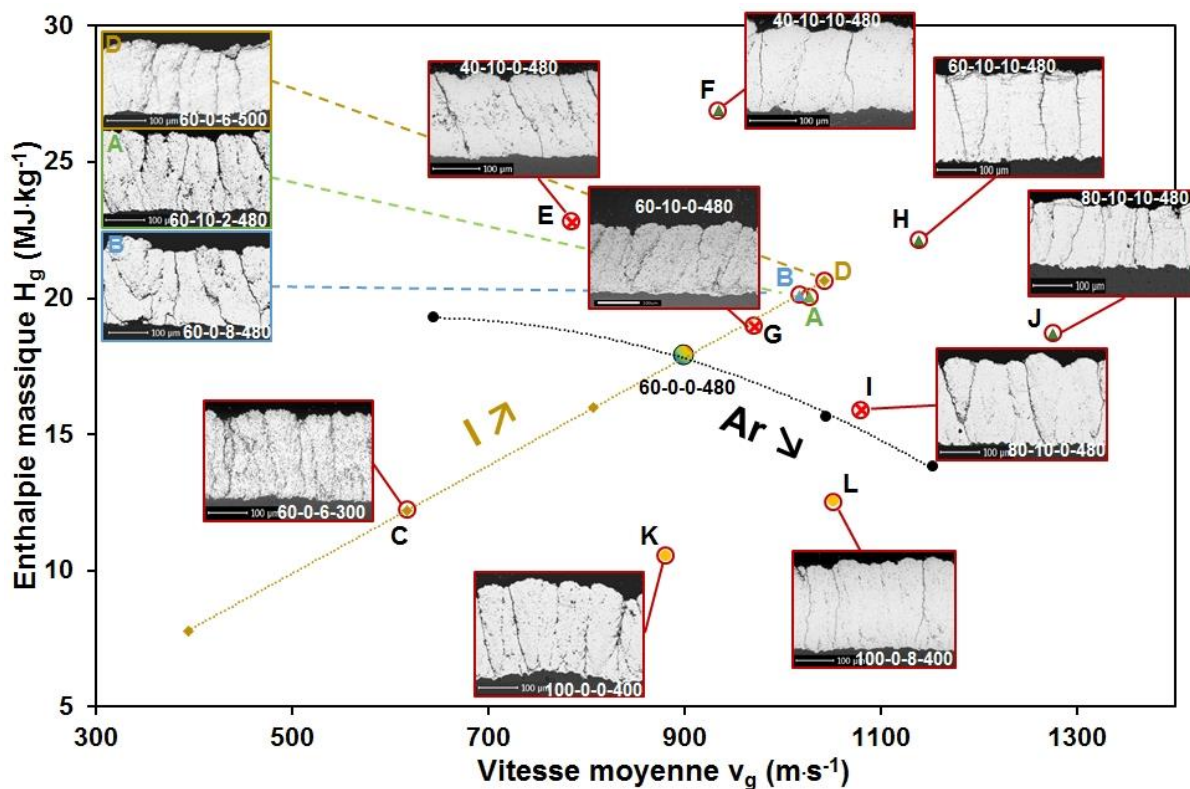


Fig. 4.6 Evolution de la section des revêtements dans une cartographie $H_g - v_g$, pour la TriplexPro-210 pourvue d'une tuyère large ($\varnothing 9\text{mm}$)

Cette cartographie montre qu'il existe plusieurs valeurs seuils d'enthalpie massique au-delà ou en-deçà desquelles, un ensemble de morphologies de revêtement similaires est atteignable, quelle que soit la vitesse moyenne du jet plasma ou les mélanges plasmagènes envisagés. La Fig. 4.6 montre que la valeur seuil notée aux alentours de $15\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ pour le plasma argon-hélium et la tuyère de 6,5mm est retrouvée dans ces nouvelles conditions de fonctionnement de la Triplex. L'ensemble des revêtements sous la barre de $15\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ présente des colonnes fines et rectilignes, de largeur moyenne comprise entre 37 et $42\mu\text{m}$. Une nouvelle valeur seuil d'enthalpie apparaît, aux alentours de $23\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$, valeur au-delà de laquelle l'ensemble des

revêtements présente une morphologie de colonnes se rapprochant de la morphologie « DVC ». L'évasement de colonnes fines vers la formation d'une couche de colonnes compactes, larges et fissurées, du revêtement de zirconne yttrée est donc fortement influencé par le niveau d'enthalpie du plasma. L'effet de la vitesse moyenne du jet plasma sur la compaction des colonnes est aussi aisément constatable dans cette nouvelle cartographie, notamment sur la ligne d'enthalpie C – K – L ou G – J.

La cartographie montre également que l'apport d'hydrogène dans le mélange plasmagène permet de densifier les revêtements, à enthalpie massique et vitesse moyenne de jet identiques (cas A et B précédemment reportés).

4.5. Conclusions

L'ensemble des tendances précédemment constatées avec la tuyère étroite et le plasma d'argon-hélium **est retrouvé lorsque la Triplex fonctionne avec une tuyère large de 9mm et divers mélanges plasmagènes, argon-hélium, argon-hydrogène, argon-hélium-hydrogène.**

L'augmentation du courant électrique amène à un accroissement de la zone chaude du plasma, de l'enthalpie massique et de la vitesse du jet plasma provoquant l'élargissement des colonnes de zirconne yttrée. L'augmentation du débit d'argon permet l'abatement des largeurs des colonnes et la formation de colonnes rectilignes par un effet « cinétique ». **Le taux d'hydrogène, lorsque supérieur à 8% dans le mélange plasmagène, permet de réduire drastiquement le taux de porosité micrométrique totale** du revêtement SPS et **d'augmenter la compacité et la largeur des colonnes.**

La nouvelle cartographie enthalpie massique – vitesse moyenne du jet – microstructure confirme l'existence, avec la tuyère de 9mm et divers mélanges plasmagènes, de la valeur seuil de $15\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ en-dessous de laquelle des revêtements aux colonnes fines et rectilignes sont obtenus. Une autre valeur seuil, aux alentours de $23\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ est aussi constatée. L'ensemble des revêtements **au-delà de cette limite** présente une morphologie « DVC », c'est-à-dire forme une **couche de colonnes larges, très compactes et fissurées de zirconne yttrée. La vitesse moyenne du jet plasma a un effet sur le niveau de compaction des colonnes du revêtement.** Enfin, les travaux et la cartographie mettent en évidence **qu'à niveau d'enthalpie massique et de vitesse moyenne de jet égaux, la composition du mélange plasmagène joue un rôle sur la densification et la largeur des colonnes obtenues, pilotée en particulier par le taux d'hydrogène.**

5. Synthèse de l'influence de l'hydrogène sur les caractéristiques de la torche cascadée et des revêtements SPS de zircone yttrée

Une synthèse de l'influence de l'hydrogène sur les caractéristiques du jet plasma et des revêtements est proposée à la suite, en prenant en compte l'ensemble des combinaisons ayant servi lors des projections SPS. Le **Tab. 5.1** rappelle les conditions utilisées et les points associés.

Tab. 5.1 Combinaisons de paramètres procédés pour la mise en forme des points spécifiques (ordre : argon-hélium-hydrogène-intensité-diamètre tuyère)

Point	Combinaison	Point	Combinaison	Point	Combinaison
α	40-10-0-400-6,5	A	60-10-2-480-9	H	60-10-10-480-9
β	40-10-0-480-6,5	B	60-0-8-480-9	I	80-10-0-480-9
γ	80-10-0-480-6,5	C	60-0-6-300-9	J	80-10-10-480-9
δ	60-0-0-480-6,5	D	60-0-6-500-9	K	100-0-0-400-9
ϵ	60-10-0-480-6,5	E	40-10-0-480-9	L	100-0-8-400-9
ζ	40-0-0-480-6,5	F	40-10-10-480-9		
η	120-10-480-6,5	G	60-10-0-480-9		

5.1. Effet de l'hydrogène sur l'extension de la zone chaude du jet plasma

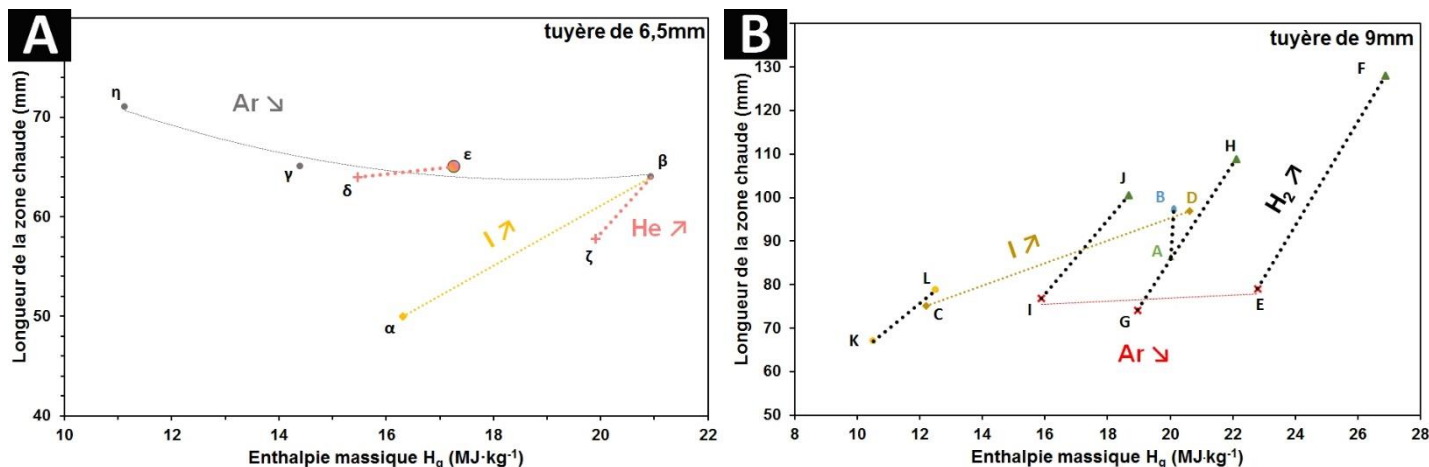


Fig. 5.1 Longueur de la zone chaude du jet plasma pour l'ensemble des combinaisons utilisées en projection SPS. (A) Résultats avec la tuyère Ø6,5mm, (B) résultats avec la tuyère Ø9mm. La variation sur la longueur de la zone chaude est estimée à ± 1 mm

Globalement, les effets du courant et du débit d'argon sur l'extension de la zone chaude sont identiques pour l'ensemble des combinaisons de paramètres procédés. Un pas de 100A permet d'augmenter d'environ 10mm l'extension de la zone chaude et le débit d'argon n'a, globalement, pas d'incidence sur l'extension de la zone chaude. Ces résultats sont en accord avec les évolutions notées pour d'autres combinaisons présentées précédemment (paragraphes 1.2, p. 184-186, et 2.3, p. 192-194).

L'ajout d'hydrogène dans le mélange plasmagène permet d'étendre significativement la zone chaude de 26mm en moyenne pour un débit compris entre 8 et 10L·min⁻¹, contre 3,5mm en moyenne pour l'ajout de 10L·min⁻¹ d'hélium, du fait du pic de conductivité thermique de l'hydrogène à 4000K. Sans hydrogène, la zone chaude du plasma d'argon-hélium de la TriplexPro-210 se cantonne dans une plage comprise entre 50-75mm maximum. L'ajout d'hydrogène sur l'extension de la zone chaude est d'autant plus efficace que le débit primaire d'argon est faible, l'extension pouvant atteindre 130mm en dehors de la tuyère lorsque le débit d'argon est de 40L·min⁻¹ (hausse de +62%) contre 80mm lorsque le débit d'argon est de 100L·min⁻¹ (hausse de +18%).

La présence d'hydrogène dans le mélange plasmagène est donc le paramètre procédé le plus influent dans l'extension de cette zone chaude, suivi par l'effet du courant électrique. 7% d'hydrogène permet ainsi d'étendre la zone chaude de +18% d'un plasma d'argon pur, et 10% d'hydrogène permet d'allonger cette zone de +31% dans un plasma argon-hélium.

5.2. Effet de l'hydrogène sur la largeur des colonnes de zircone yttrée

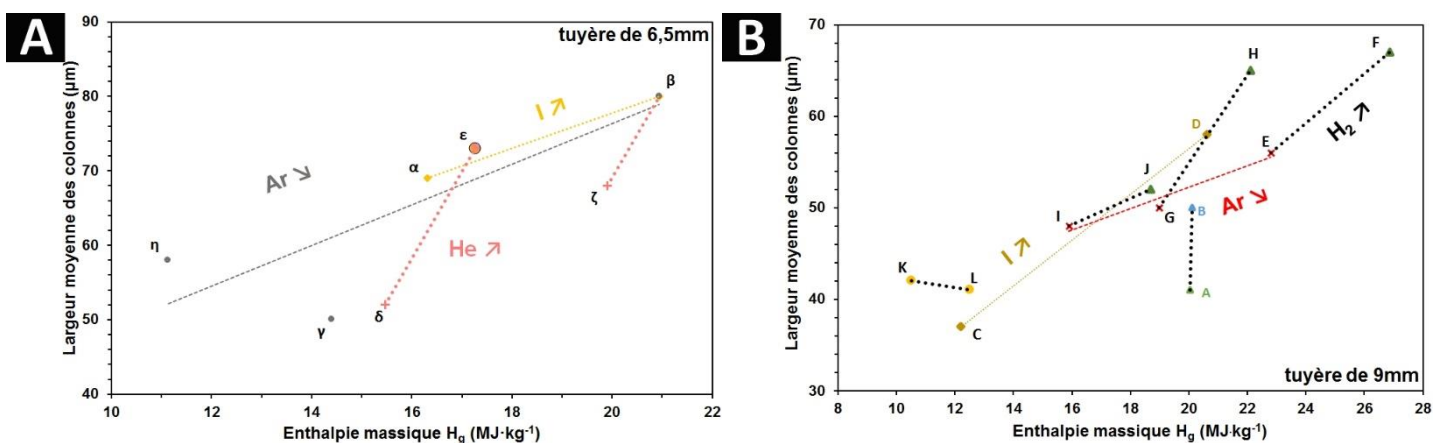


Fig. 5.2 Largeur moyenne des colonnes pour l'ensemble des combinaisons utilisées en projection SPS. (A) Résultats avec la tuyère Ø6,5mm, (B) résultats avec la tuyère Ø9mm. La variation sur la largeur des colonnes est estimée à ±5µm

Les figures **Fig. 5.2** (A, B) montrent que pour l'ensemble des résultats, la largeur moyenne des colonnes de zircone yttrée est bien dépendante du niveau d'enthalpie massique, comme pointé précédemment. La largeur moyenne des colonnes augmente proportionnellement avec l'accroissement de celle-ci. De plus, il peut être noté que la largeur des colonnes est en moyenne plus élevée avec l'utilisation d'une tuyère de diamètre 6,5mm qu'avec l'utilisation de la tuyère de 9mm pour un même niveau d'enthalpie massique. Cela est sûrement dû à l'augmentation parallèle conséquente de la vitesse moyenne du jet plasma, évoluant entre 1100 et 2200m·s⁻¹ pour les combinaisons projetées avec la tuyère étroite, contre 600 à 1300m·s⁻¹ pour les combinaisons projetées avec la tuyère large. De fait, la pression d'impact des splats est meilleure pour une plus large plage de particules fondues évoluant au centre du jet plasma dans le cas des projections avec la tuyère étroite. Cela entraîne la croissance et

l'empilement de « troncs » de colonnes plus larges avant l'apparition des premiers défauts d'empilements dû à l'impact de particules fondues arrivant avec un angle d'incidence important.

L'effet de l'intensité du courant sur l'augmentation des largeurs de colonne est identique pour l'ensemble des résultats, avec une augmentation linéaire d'environ $10\mu\text{m}$ par pas de 100A. L'intensité électrique permet aussi globalement d'augmenter l'enthalpie massique de $4\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ par pas de 100A pour l'ensemble de ces combinaisons, comme présenté précédemment pour d'autres combinaisons (parties **1** et **2** de ce chapitre, p. 184-195). L'effet du débit d'argon sur les largeurs de colonne est aussi similaire pour l'ensemble des combinaisons, diminuant globalement de $6\text{-}7\mu\text{m}$ par pas de $20\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ i.e par diminution de l'enthalpie massique d'environ $4\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$.

L'effet du débit secondaire en hélium ou hydrogène sur les largeurs de colonne semble proche et assez conséquent. L'ajout d'un débit de $10\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ d'hélium ou d'hydrogène permet d'accroître les largeurs des colonnes entre +20% à +30% en moyenne pour un gain moyen en enthalpie compris entre +9% (effet de l'hélium) et +18% (effet de l'hydrogène). Cet effet est, d'autant plus, lié directement au pourcentage des gaz secondaires dans le mélange plasmagène. Un pourcentage en débit d'hydrogène de 7% à 10% (**Fig. 5.2** (B), points L et J) ne permet pas d'accroître efficacement l'élargissement des colonnes malgré le gain en enthalpie massique du plasma de +18%. Au contraire, lorsque ce pourcentage d'hydrogène est compris entre 12 et 17% (**Fig. 5.2** (B), points H et F) alors la largeur des colonnes augmente de +20 à +30% pour un même gain en enthalpie. De plus, pour deux plasmas à enthalpie massique identique (**Fig. 5.2** (B), points A et B), le passage de 3% d'hydrogène (point A) vers 12% (point B) dans le mélange plasmagène permet aussi d'accroître la largeur des colonnes de zirconium yttrium de +20%. Ce dernier effet est directement lié à la conductivité thermique élevée de l'hydrogène à 4000K, qui permet de mieux fondre les particules de zirconium yttrium submicroniques et donc d'augmenter la concentration et la qualité de l'étalement des splats.

L'effet de l'hydrogène sur l'élargissement des colonnes des revêtements SPS de zirconium yttrium est à nouveau conséquent. Un pourcentage d'hydrogène suffisant (>10%) permet d'augmenter efficacement l'enthalpie massique du plasma ainsi que la conductivité thermique du plasma (extension de la zone chaude), qui sont les deux propriétés physiques pilotant l'évasement des colonnes obtenues par SPS. L'effet important de l'intensité électrique est aussi à noter dans l'amplification de ces deux propriétés.

5.3. Effet de l'hydrogène sur la porosité micrométrique totale des revêtements

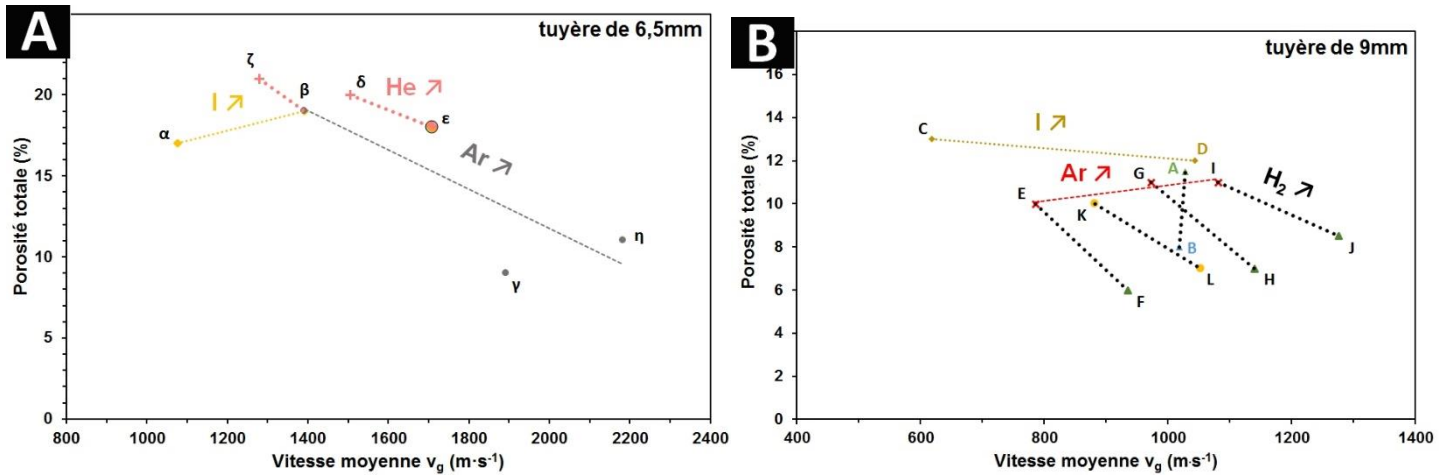


Fig. 5.3 Porosité totale des revêtements pour l'ensemble des combinaisons utilisées en projection SPS. (A) Résultats avec la tuyère Ø6,5mm, (B) résultats avec la tuyère Ø9mm. La variation de la porosité est estimée à $\pm 2\%$

Les figures **Fig. 5.3** (A) et (B) mettent en évidence que, globalement, la porosité micrométrique totale des revêtements est en moyenne plus élevée lorsqu'une tuyère étroite est utilisée lors des tirs, du fait de vitesses moyennes du jet plasma bien plus élevées pour des extensions de zone chaude du jet beaucoup plus faibles dans une même région d'enthalpie massique (cf. **Fig. 5.1**, p. 209). La qualité et la durée du traitement thermocinétique subies par les particules en vol sont donc fortement dépendantes du diamètre de la tuyère de la Triplex.

Cela est d'autant plus vrai lorsque sont comparés (**Fig. 5.3**) les revêtements produits à partir des plasmas d'argon-hélium. La porosité des revêtements évolue entre 9 et 19% avec une tuyère de 6,5mm, contre 11% en moyenne avec la tuyère large de 9mm de diamètre, pour des plasmas argon-hélium strictement de mêmes compositions, de mêmes niveaux d'enthalpie et de longueurs de la zone chaude toutes environ égales à 70mm (points β et E, ϵ et G, γ et I). En utilisant la tuyère large, les vitesses moyennes du jet plasma argon-hélium évoluent grossièrement entre 800 et 1100 $m \cdot s^{-1}$, tandis qu'avec la tuyère plus étroite, les vitesses moyennes sont quasi doublées, elles évoluent entre 1400 et 2200 $m \cdot s^{-1}$. L'augmentation consécutive de la vitesse du jet plasma avec la tuyère étroite entraîne une durée plus courte du traitement thermocinétique allouée aux particules submicroniques, d'où l'augmentation moyenne de la porosité micrométrique totale du revêtement par rapport au revêtement analogue produit avec la tuyère large (cas β -E, ϵ -G). Néanmoins, une compensation cinétique au mauvais traitement thermique des particules est possible à partir de 1900 $m \cdot s^{-1}$ pour le plasma argon-hélium, la combinaison 80-10-0-480-6,5 (point γ) correspondante ayant une porosité similaire à son homologue 80-10-0-480-9 (point I), comprise entre 9 et 11%.

Si les paramètres procédés sont pris individuellement, alors les figures **Fig. 5.3** montrent que l'augmentation de l'intensité électrique dans la torche a une incidence quasi nulle sur la

porosité micrométrique totale des revêtements SPS malgré l'extension constante de la zone chaude dans le même temps (cf. **Fig. 5.1**, p. 209). Cela est dû à nouveau à l'augmentation parallèle de la vitesse moyenne du jet plasma avec l'augmentation de l'intensité électrique de la torche. Pour les 4 combinaisons concernées, α vers β , et A vers B, l'augmentation de la vitesse moyenne du jet plasma est de +30% par pas de 100A, et le même taux d'accroissement est retrouvé pour la longueur de la zone chaude du jet par pas de 100A. De fait, la qualité du traitement thermocinétique subie par les particules submicroniques de zircone yttrée ne varie pas.

Ensuite, les résultats montrent que le débit d'hélium ajouté dans les plasmas argon-hélium a aussi peu d'impact sur l'évolution de la porosité micrométrique totale des revêtements testés. Cela est lié à la conductivité thermique de l'hélium, proche de l'argon, donc ayant peu d'impact sur l'extension de la zone chaude et de fait, sur la qualité du traitement thermocinétique des particules. L'ajout d'un débit d'hydrogène en même quantité que l'hélium a, quant à lui, un effet bien plus conséquent sur le niveau de la porosité micrométrique. Dès 7% d'hydrogène dans le mélange plasmagène, la porosité des revêtements est abaissée de -30% (K vers L). Cet abattement culmine à -40% lorsque 17% d'hydrogène est présent dans le mélange (E vers F). Encore une fois, cet effet est lié au couplage d'une forte extension de la zone chaude du plasma argon-hélium-hydrogène ou argon-hydrogène aux faibles vitesses atteintes par le jet plasma avec la large tuyère. La zone chaude s'allonge en moyenne de +40% par l'insertion d'un faible débit d'hydrogène (entre 8 et 10L·min⁻¹), plus exactement de +18% lorsque 7% d'hydrogène est présent, et jusqu'à +62% lorsque 17% d'hydrogène est ajouté au mélange plasmagène, tandis que la vitesse du jet plasma en sortie de tuyère est augmentée en moyenne de +18% par l'insertion de ces faibles débits et n'évolue qu'entre 800 et 1300m·s⁻¹.

L'influence de l'hydrogène est donc conséquente sur les propriétés thermophysiques du plasma produit par la Triplex. Cela se traduit par un meilleur traitement thermocinétique des particules submicroniques en SPS et un fort abattement de la porosité micrométrique totale des revêtements, permis par la conductivité élevée de l'hydrogène couplée aux faibles vitesses du jet plasma. L'ajout d'hydrogène dans le plasma produit par la Triplex, dès 7% du débit total, permet d'augmenter la densification des revêtements SPS de 30%.

5.4. Cartographies

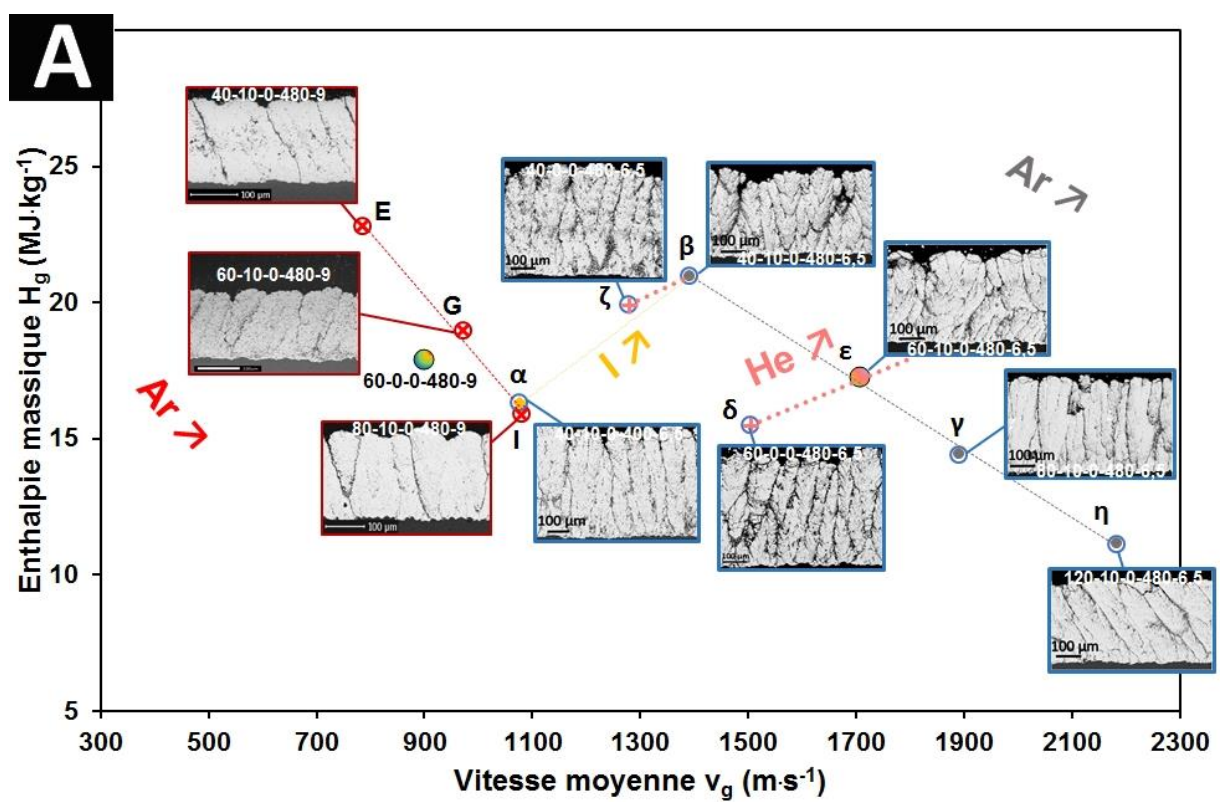


Fig. 5.4 (A) Cartographie enthalpie massique – vitesse moyenne – microstructure pour les plasmas d'argon-hélium lors de projections SPS de zircone yttrée submicronique ($d_{50},v= 0,7\mu\text{m}$)

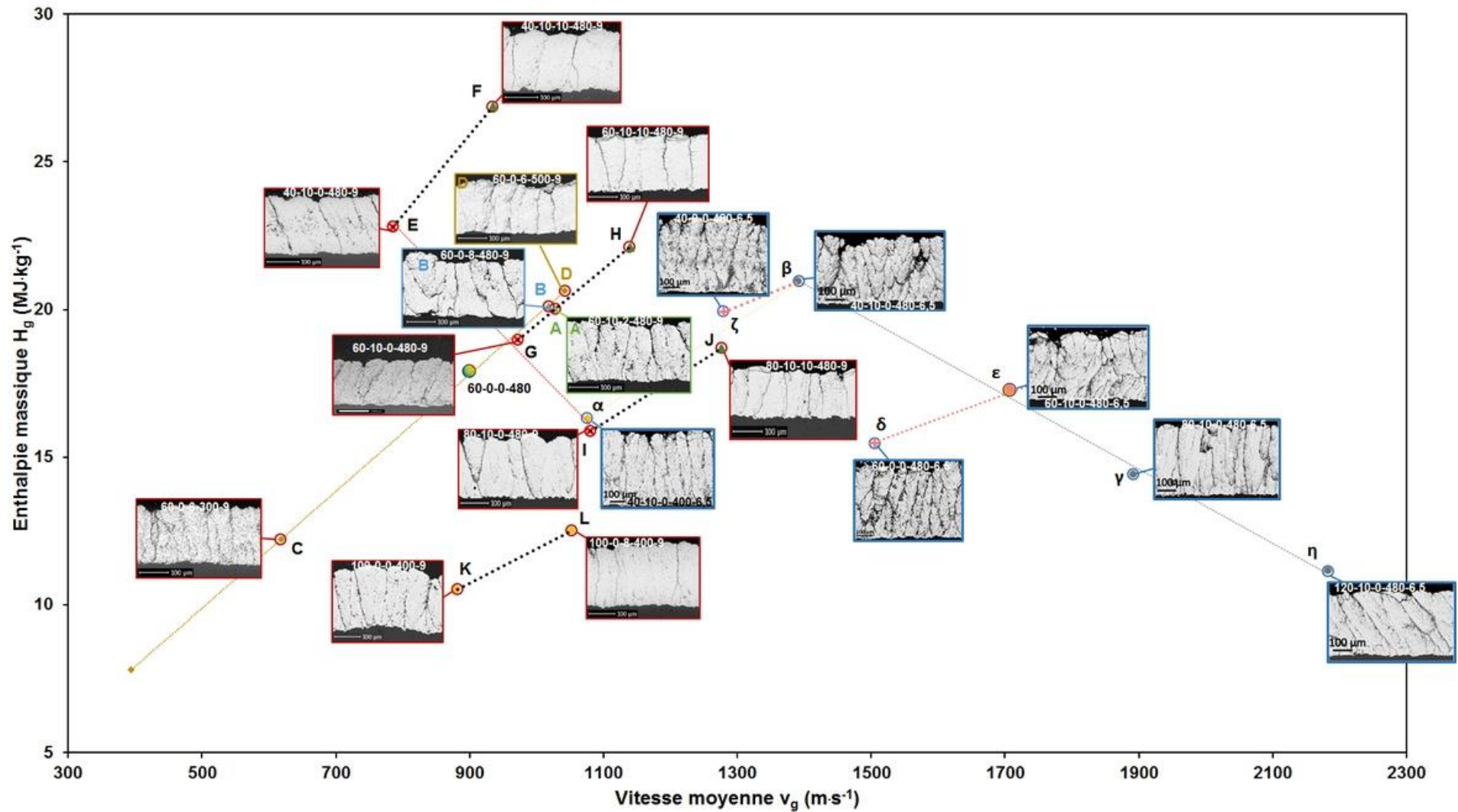


Fig. 5.5 (B) Cartographies enthalpie massique – vitesse moyenne – microstructure pour l'ensemble des plasmas, lors de projections SPS de zircone yttrée submicronique ($d_{50,v} = 0,7\mu\text{m}$)

Les cartographies présentées **Fig. 5.5** rendent compte de plusieurs phénomènes. La figure **Fig. 5.5 (A)** met en évidence que l'évolution de l'enthalpie massique et de la vitesse moyenne du jet d'un plasma argon-hélium produit par la TriplexPro-210 pilote la morphologie des colonnes obtenues de zircone yttrée par SPS. Sous la valeur seuil de $15\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$, identifiée précédemment, l'ensemble des revêtements présente des colonnes rectilignes et étroites ($< 60\mu\text{m}$). Dans une fourchette de $200\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, les colonnes s'évasent à mesure que l'enthalpie augmente, et l'évasement est d'autant plus important que la vitesse moyenne du jet plasma est grande ($> 1200\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$). La largeur des colonnes atteint une largeur maximale de $80\mu\text{m}$ pour un plasma d'enthalpie massique de $21\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ et $1400\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. A niveau d'enthalpie équivalent, la vitesse du plasma permet d'améliorer la compaction des colonnes par un effet purement cinétique lorsque celle-ci dépasse $1400\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. Autrement, la compaction et la porosité totale des revêtements sont pilotées par l'action couplée de l'extension de la zone chaude et de la vitesse moyenne du jet plasma. L'extension de la zone chaude du plasma d'argon-hélium de la Triplex évoluant très peu (entre 50 et 75mm), de faibles vitesses de plasma favorisent une compaction plus importante des colonnes et une densification plus importante du revêtement. La porosité est de l'ordre de 11% lorsque la vitesse du plasma est inférieure à $1100\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ et les colonnes sont larges d'environ $50\mu\text{m}$. A partir de $23\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$, et à de faible vitesse de plasma ($< 900\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$), il est possible d'obtenir un revêtement de zircone yttrée uniforme et fissuré verticalement par SPS.

L'ensemble de ces relations enthalpie – vitesse – microstructure et extension de la zone chaude avec le plasma d'argon-hélium ainsi que les valeurs seuils identifiées demeurent vraies lorsque sont évaluées les morphologies de revêtements SPS issus de plasmas d'argon-hydrogène ou d'argon-hélium-hydrogène (**Fig. 5.5 (B)**). L'addition d'hydrogène dans le mélange plasmagène permet en plus, grâce à sa conductivité thermique très élevée à 4000K , de faciliter grandement la densification des revêtements et l'évasement des colonnes de zircone yttrée à des niveaux bas d'énergie et de vitesse du plasma. De même, pour deux plasmas égaux en enthalpie massique et vitesse moyenne de jet, le pourcentage d'hydrogène présent influe positivement sur la densification et l'évasement des colonnes de zircone yttrée.

5.5. Conclusions générales sur l'impact de l'hydrogène sur les caractéristiques du plasma de la Triplex et sur les revêtements SPS

L'ensemble de cette étude a mis en évidence que **l'ajout d'hydrogène a peu de conséquences sur les fluctuations de l'arc de la torche cascadiée Triplex. Les fluctuations de la tension d'arc restent sous la barre des 15%** pour l'ensemble des combinaisons testées. De plus, les fluctuations de l'arc de la torche Triplex présentent une fréquence d'oscillation principale très élevée, de 60kHz . Ces données et l'observation des sections de revêtements de zircone yttrée permettent de conclure que **les fluctuations de l'arc électrique de la Triplex provoquées par l'ajout d'hydrogène n'impactent pas le traitement thermocinétique des particules submicroniques en vol.**

La **forte conductivité thermique de l'hydrogène permet aussi d'étendre la zone chaude du plasma où les particules submicroniques sont fondues efficacement. Cela a pour**

conséquence une densification importante des revêtements SPS de zircono yttrio, de l'ordre de +30% dès l'ajout de 7% d'hydrogène dans le mélange plasmagène. L'évasement des colonnes est aussi facilité par l'augmentation du pourcentage d'hydrogène dans le mélange, bien que les largeurs de colonnes restent sous le seuil des 70µm dues aux faibles vitesses du plasma associées (< 1300m·s⁻¹).

6. Fonctionnalisation de la barrière thermique

Les données acquises par l'étude des paramètres procédés sur la morphologie des revêtements de zircono yttrio ainsi que par l'étude sur la résistance à l'infiltration et la mouillabilité des CMAS (cf. chapitre 3, p. 100-155) ont permis de considérer l'élaboration de plusieurs systèmes types de barrières thermiques.

Un ensemble de revêtements SPS de zircono yttrio et de revêtements SPS bicouches YSZ – GZ et YSZ – 50%GZ/50%SiC a été élaboré sur des pions métalliques (superalliage base nickel de composition « AM1 ») plans, sablés (Ra= 1,7µm), pré-oxydés et présentant une sous-couche nickel-aluminium β-(Ni,Pt)Al. Ces pions sont des échantillons-types d'aube de turbine haute-pression fournis par SAFRAN. L'architecture des bicouches est rappelée dans l'illustration **Fig. 6.1** suivante.

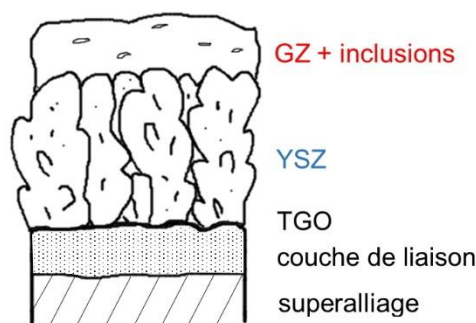


Fig. 6.1 Illustration du système bicouche projeté par SPS sur substrat AM1 pour l'application de barrière thermique

Les systèmes revêtement/oxyde/sous-couche/métal ont ensuite subi divers tests mécaniques afin d'obtenir des données de fonctionnalisation en tant que barrière thermique. A cela se sont ajoutés des tests environnementaux pour les revêtements bicouches, projetés sur des substrats en alumine (cf. chapitre 2, paragraphe 3.1, p. 72-74) réalisés par APS.

6.1. Revêtements de zircono yttrio

Quelques revêtements de zircono yttrio ont été sélectionnés sur la base de leur morphologie en section, ainsi que sur la variété de points de fonctionnement enthalpie – vitesse qu'ils représentent (cf. **Fig. 5.5**, p. 214-215). Leurs caractéristiques « procédés » et morphologiques sont résumées **Tab. 6.1**.

Tab. 6.1 Caractéristiques des revêtements en zirconne yttriée sélectionnés pour subir les tests de durée de vie et d'érosion (nomenclature : argon-hélium-hydrogène-intensité-diamètre tuyère)

Point	Combinaison	Enthalpie (MJ·kg ⁻¹)	Vitesse (m·s ⁻¹)	Taux H ₂ (%)	Taux porosité (%)	Largeur colonnes (μm)
α	40-10-0-400-6,5	16,3	1080	0	17	69
β	40-10-0-480-6,5	21,2	1400	0	19	80
γ	80-10-0-480-6,5	14,4	1900	0	9	50
ζ	40-0-0-480-6,5	19,9	1280	0	21	68
A	60-10-2-480-9	20	1030	3	11,5	41
C	60-0-6-300-9	12,2	620	9	13	37
F	40-10-10-480-9	26,9	935	17	6	67
L	100-0-8-400-9	12,5	1050	7	7	41

Les systèmes YSZ/oxyde/β-(Ni,Pt)Al/AM1 (dépôt/sous-couche/substrat) ont alors subi des tests d'oxydation cyclique à haute température et de résistance à l'érosion afin de discriminer le ou les meilleurs paramètres « procédé SPS » pour l'élaboration de la première couche colonnaire en zirconne yttriée des barrières thermiques. Des pions identiques mais revêtus de zirconne yttriée par la technique EB-PVD ont accompagné les systèmes revêtus par SPS lors de ces tests. Ces pions, nommés « EB-PVD », servent de point de référence, puisqu'il s'agit de la technique de traitement de surface et des revêtements en zirconne yttriée actuellement employés par SAFRAN pour les systèmes de barrière thermique sur aube de turbine haute-pression.

Suite aux mesures nationales de confinement prises en mars 2020, les sections des revêtements n'ont pu être observées avant ou après ces diverses sollicitations thermomécaniques comme cela était initialement prévu. Les modes d'endommagement des revêtements n'ont pas pu être analysés et identifiés en détail. L'interprétation fait l'objet de données indirectes.

6.1.1. Durée de vie en fatigue par oxydation cyclique à haute température

Les durées de vie par oxydation cyclique à haute température sont déterminées à partir d'un critère propre à SAFRAN. Ce critère stipule que le revêtement a atteint son nombre de cycles maximal lorsque 20% de la surface du revêtement est écaillée ou cloquée.

Les résultats présentés **Fig. 6.2** montrent que, dans leur ensemble, les revêtements SPS de zirconne yttriée testés ont une durée de vie équivalente aux revêtements EB-PVD. Les durées de vie oscillent autour de 1500 cycles en moyenne pour les revêtements SPS, contre 1442 pour les revêtements EB-PVD testés. Des dispersions plus ou moins importantes sont à noter, notamment pour les revêtements présentés **Fig. 6.2** (A). Ces dispersions sont inhérentes à ce type d'essai. Une différence minimum moyenne de 150 cycles entre deux combinaisons de paramètres procédés peut être perçue comme significative.

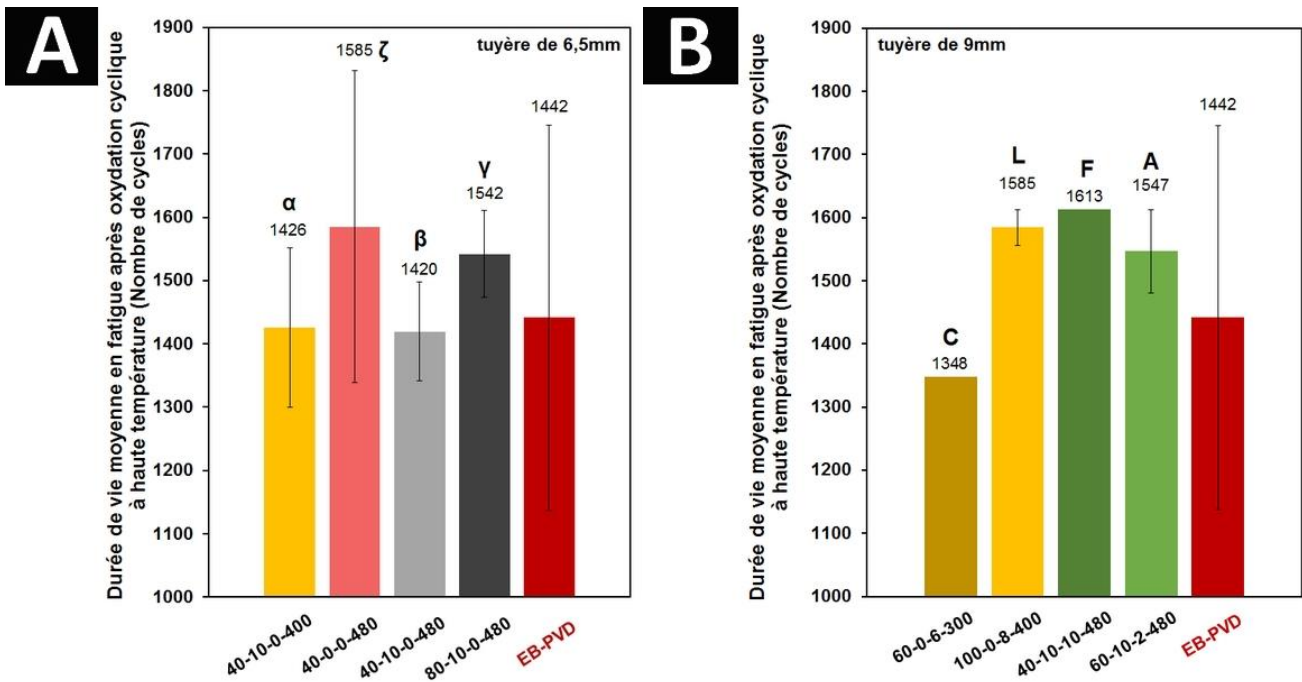


Fig. 6.2 Durée de vie moyenne des revêtements en fatigue après oxydation cyclique à haute température (1 cycle : 15min de chauffe, 45min de palier à 1100°C, puis trempe à l'air avec air comprimé pendant 15min). (A) Résultats pour les revêtements projetés avec la Triplex munie d'une tuyère étroite (Ø6,5mm), (B) résultats pour une tuyère large (Ø9mm)

Si les durées de vie sont rapportées au taux de porosité des revêtements, le graphique **Fig. 6.3** est obtenu. La condition SPS 40-0-0-480-6,5 a été écartée lors du tracé de ce graphique car la dispersion sur le nombre de cycles maximal est trop importante.

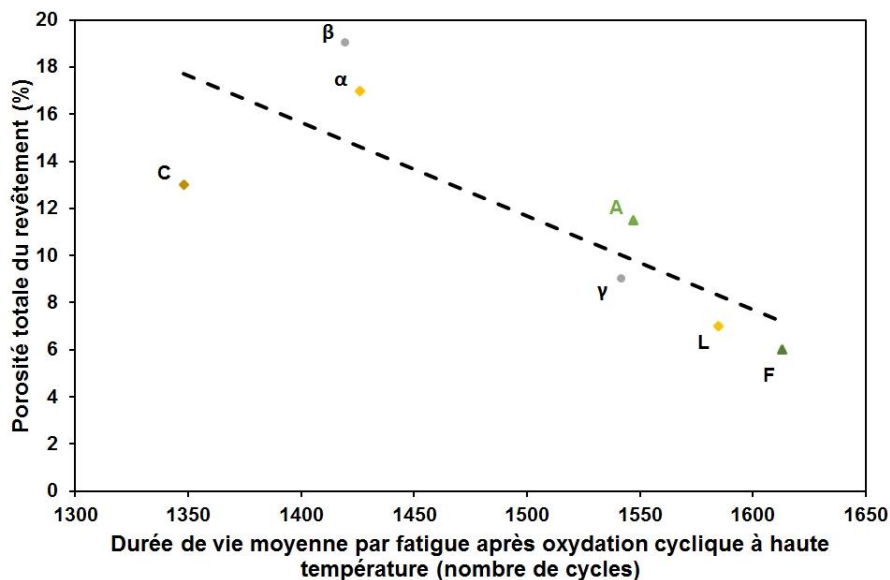


Fig. 6.3 Durées de vie moyennes des revêtements en fonction du taux de porosité. La variation de la porosité est estimée à $\pm 2\%$

Il devient alors évident qu'une corrélation existe entre la porosité micrométrique totale et la durée de vie par oxydation cyclique. Les revêtements les plus denses (colonnes très compactes et verticalement fissurées) tiennent le plus de cycles.

Ce phénomène peut être relié à l'oxydation de la sous-couche. Les travaux de Izumi *et al.* [208] ont montré que les sous-couches β -(Ni,Pt)Al s'oxydent rapidement au voisinage de 1100°C. Cette oxydation rapide amène à un accroissement de l'épaisseur de la « TGO » et occasionne des contraintes de plus en plus fortes à l'interface entre le revêtement et l'oxyde. Les travaux de thèse de B. Bernard [141], menés dans les mêmes conditions expérimentales que les travaux de cette thèse, mettent en évidence que la couche « TGO » préalablement formée sur les sous-couches β -(Ni,Pt)Al grossit et ondule sous l'effet de cette charge thermomécanique, tandis que la base de revêtement tend à garder la forme épousée par la TGO avant le test de cyclage. Les travaux de B. Bernard montrent que ces disparités entraînent l'apparition de microfissures à l'interface revêtement-TGO-sous-couche puis au décollement soudain de la base du revêtement, ou de la base de la TGO au reste du système ou encore d'un décollement ayant lieu au milieu de la couche d'oxyde. Des architectures de revêtements très ouvertes (cas du revêtement α , 17% de porosité, cf. **Fig. 5.5** (A), p. 214) pourraient donc accélérer ces délaminations par la diffusion plus directe de l'oxygène vers la base du revêtement tandis que des revêtements comportant des colonnes très compactes et fissurées (cas du revêtement F, cf. **Fig. 5.5** (B), p. 215) permettent de limiter cette diffusion et donc limiter l'oxydation de la sous-couche.

Les travaux de B. Bernard [141] ont aussi montré que l'organisation des colonnes au sein du revêtement SPS était un facteur important dans leur durée de vie. Il met en évidence que l'augmentation du désordre dans l'empilement des colonnes mène à une diminution de la durée de vie du revêtement par oxydation cyclique, par l'inhomogénéité de la relaxation des contraintes thermiques dans le revêtement. Cela est aussi le cas ici, puisque **les revêtements aux colonnes compactes et rectilignes** (cas des **revêtements γ et L**, cf. **Fig. 5.5** (B), p. 215) **présentent des durées de vie élevées** et similaires, tandis que le revêtement avec le plus de désordre d'empilement (cas du revêtement α , cf. **Fig. 5.5** (A), p. 214) présente une des durées de vie les plus faibles.

Ces résultats montrent que les revêtements SPS qui ont une durée de vie la plus élevée, équivalente aux revêtements EB-PVD, sont ceux qui disposent d'une porosité micrométrique totale faible (< 10%) et de l'organisation la plus régulière des colonnes de zircone yttrée. Ces porosités (micrométriques) restent en-dessous de celles des revêtements EB-PVD (comprises entre 15 et 20%), tandis que la porosité submicronique des revêtements SPS est bien supérieure, justifiant en outre la conductivité thermique plus faible des revêtements SPS [140]. La résistance en fatigue thermique cyclique serait donc plutôt dominée par les vides micrométriques de matière dans le revêtement que par sa résistance thermique intrinsèque.

6.1.2. Résistance à l'érosion

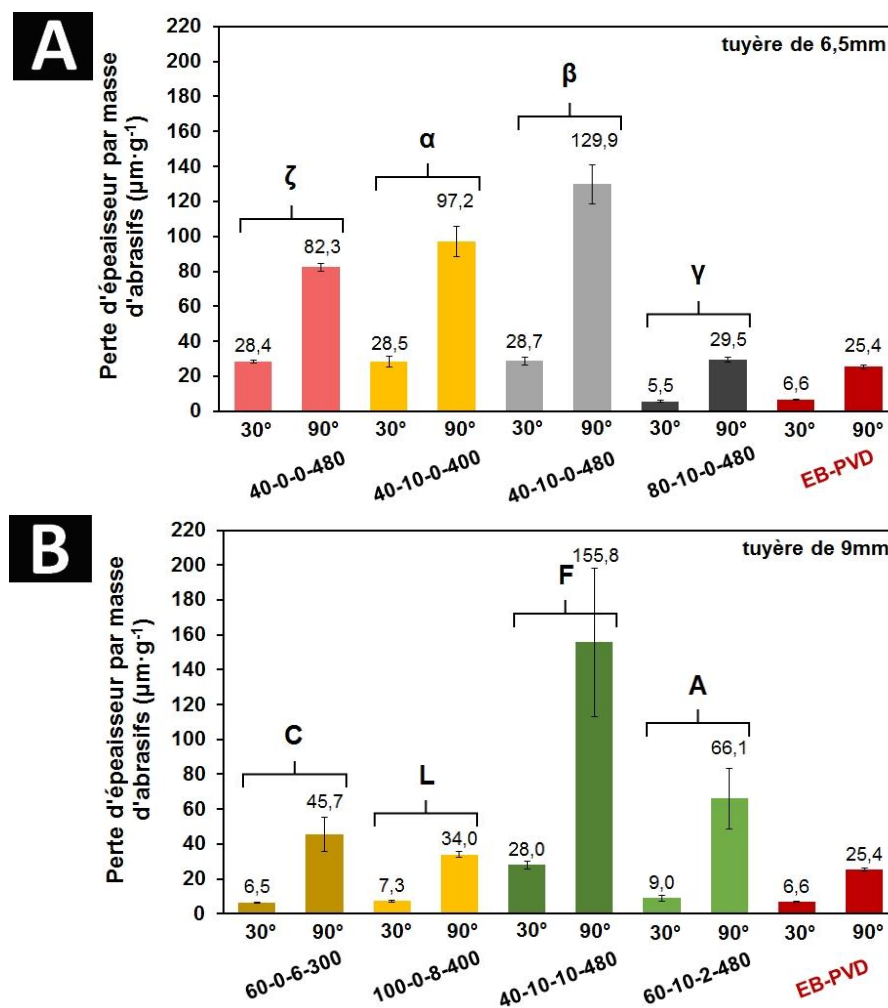


Fig. 6.4 Résistance à l'érosion des revêtements en zircone yttrée selon l'angle d'incidence des abrasifs (poudre d'alumine, $d_{50} = 49\mu\text{m}$, débit = $2\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$, $v = 30\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$). (A) Résultats pour les revêtements projetés avec la Triplex munie d'une tuyère étroite ($\varnothing 6,5\text{mm}$), (B) résultats pour une tuyère large ($\varnothing 9\text{mm}$)

En parallèle des essais de fatigue par oxydation cyclique, les revêtements ont aussi subi des tests d'érosion selon la norme ASTM G76. Ils sont conduits à l'aide d'une poudre d'alumine (pure à 99,8%) de diamètre moyen $49\mu\text{m}$, projetée à une vitesse de $30\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ vers la surface des échantillons avec un angle d'incidence de 90° ou 30° . La perte d'épaisseur moyenne par masse d'abrasif pour l'ensemble des revêtements est présentée sur la figure **Fig. 6.4**. Plus les valeurs sont élevées et moins les revêtements sont résistants à l'érosion. Une variabilité assez importante de résultats est à noter, et la majorité des revêtements SPS testés résistent moins efficacement à l'érosion que les revêtements EB-PVD. Un écart-type égal ou supérieur à 20% est aussi relevé pour trois types de revêtements, issus des conditions 60-0-6-300-9, 40-10-10-480-9 et 60-10-2-480-9, lorsque ces revêtements sont soumis à une projection d'abrasif à 90° . Cet écart type important signifie que pour ces trois types de revêtements, une grande disparité dans la microstructure ou l'épaisseur du revêtement est présente, entraînant des différences locales dans la perte d'épaisseur par abrasion. Enfin, deux types de revêtements SPS exhibent

des résistances à l'érosion très proches de celles des revêtements EB-PVD. Ces revêtements sont issus des conditions 80-10-0-480-6,5 (noté γ) et 100-0-8-400-9 (noté L).

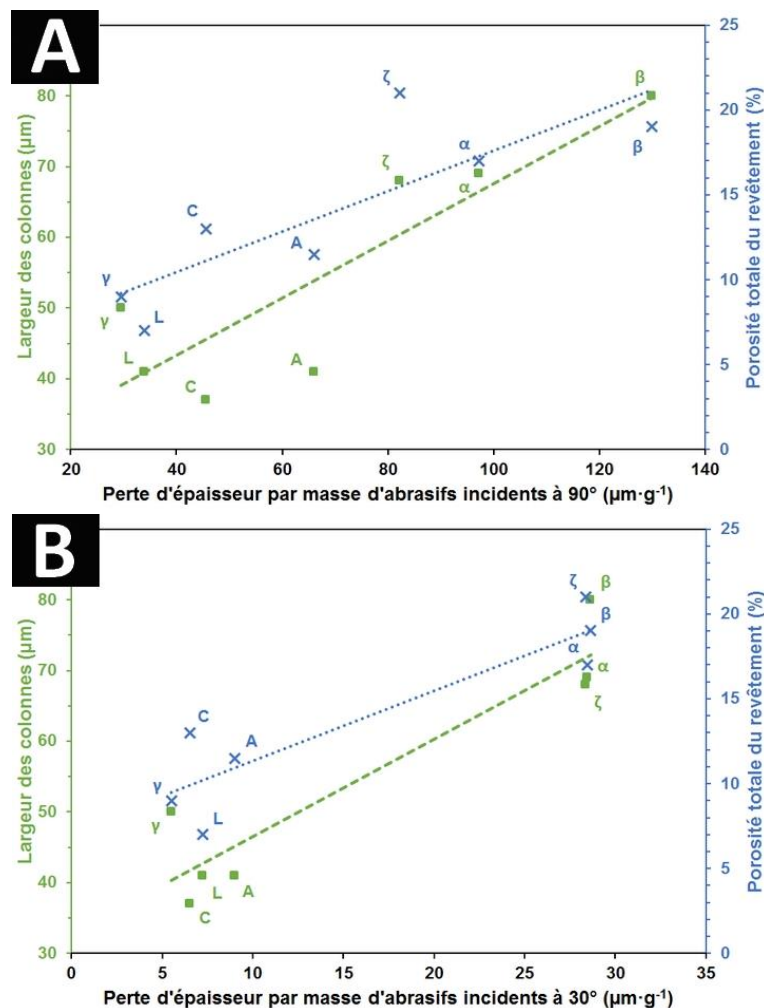


Fig. 6.5 Variations de la perte d'épaisseur par masse d'abrasifs incidents (A) à 90°, (B) à 30°, selon la largeur des colonnes et de la porosité micrométrique totale des revêtements. La variation sur la largeur des colonnes est estimée à $\pm 5\mu\text{m}$

Pour mieux comprendre ces grandes variations de résistance à l'érosion, la perte d'épaisseur par masse d'abrasifs a été reportée en fonction des largeurs de colonnes moyennes et de la porosité micrométrique totale des revêtements. Ces graphiques sont présentés **Fig. 6.5**. Les croix bleues représentent la perte d'épaisseur par masse d'abrasifs en fonction de la porosité tandis que les carrés verts désignent la perte d'épaisseur par masse d'abrasifs en fonction de la largeur moyenne des colonnes. La condition 40-10-10-480-9 (notée F) a été écartée du graphique **Fig. 6.5** (A) car l'écart type sur la perte d'épaisseur par masse d'abrasifs à 90° est trop important.

Lorsque les abrasifs sont projetés à un angle d'incidence de 90° par rapport aux revêtements, la perte d'épaisseur du revêtement est proportionnelle à la fois à l'augmentation de la porosité micrométrique totale du revêtement ainsi qu'à la largeur moyenne des colonnes de zirconium yttrifié. Cette dernière tendance va dans le sens de l'hypothèse émise par l'équipe de Mahade

et al. [82]. Ils supposent que la largeur des colonnes a un rôle sur la résistance à l'érosion des revêtements SPS et que leur simple présence limite la propagation des fissures dans le revêtement par rapport à des revêtements lamellaires. Les résultats amenés par l'étude ci-présente confirment qu'en effet, la résistance est accrue à mesure que les colonnes deviennent étroites, la perte d'épaisseur de revêtement étant diminuée par 3 lorsque la largeur des colonnes de zircone yttriée est divisée par 2, correspondant à une augmentation de la concentration de colonnes sur une même surface.

Le rôle de la porosité micrométrique des revêtements sur la résistance à l'érosion de projectiles incidents à 90° peut être relié à la dureté. Généralement plus le revêtement est poreux, moins sa dureté est élevée. Les propagations de fissures et l'arrachement de matière sont alors facilités et par conséquent, la résistance à l'érosion diminue. Ramachandran *et al.* ont montré qu'une barrière thermique dense élaborée par APS présentait une résistance à l'érosion supérieure à celle d'une barrière thermique poreuse conventionnelle [209]. Il est à noter que, dans cette étude, les revêtements les plus poreux sont aussi ceux présentant les largeurs de colonnes les plus élevées, correspondant plutôt à des conditions de fonctionnement de torche aux enthalpies supérieures à 15MJ·kg⁻¹ et vitesses moyennes de jet aux alentours de 1000 à 1200m·s⁻¹.

Les résultats pour une incidence d'abrasifs de 30°, (**Fig. 6.5 (B)**) confirment ces tendances. Il devient évident que la résistance à l'érosion pour des projectiles à 30° est fortement liée à la largeur moyenne des colonnes tandis que la porosité micrométrique influe plus faiblement sur cette résistance.

Ainsi la largeur moyenne des colonnes de zircone yttriée pilote la résistance à l'érosion par la limitation de la propagation des fissures dans le revêtement. **Les revêtements présentant les colonnes les plus fines (< 50µm) sont les plus résistants à l'érosion.**

6.1.3. Sélection pour les revêtements bicouches

L'ensemble des résultats précédents permet d'isoler une combinaison de conditions plasmagènes idéale pour la formation d'une couche colonnaire de zircone yttriée présentant une durée de vie en fatigue par oxydation cyclique et une résistance à l'érosion élevées et équivalentes aux revêtements de zircone yttriée élaborés par EB-PVD. Il s'agit de la combinaison γ 80-10-0-480-6,5. Cette combinaison de paramètres SPS permet l'obtention d'un **revêtement colonnaire dense (porosité à 9%)** et aux **colonnes rectilignes de largeur moyenne égale à 50µm**. Il faut souligner que la condition L 100-0-10-400-9 permet d'obtenir des revêtements aux performances très similaires, sans utiliser d'hélium.

La combinaison de paramètres choisie constitue les conditions de fonctionnement de la torche plasma pour former la première couche colonnaire YSZ lors de l'élaboration des systèmes bicouches YSZ – GZ et YSZ – 50%*m.* GZ/50%*m.* SiC. Ces systèmes ont subi les mêmes essais de

durée de vie et de résistance à l'érosion, ainsi que des tests environnementaux. Les résultats sont présentés ci-après.

6.2. Revêtements bicouches

Les revêtements bicouches sont constitués d'un ratio en épaisseur d'environ 2/3 pour la première couche colonnaire de zirconite yttrée et de 1/3 pour la couche lamellaire « dense » et « anti-CMAS » superficielle. Les revêtements YSZ – GZ et YSZ – GZ/SiC sont comparés afin de déterminer si l'apport de SiC est néfaste ou non à la durée de vie du revêtement, sa résistance à l'érosion puis à l'effet de vieillissement thermique ou à l'infiltration face au CAS.

Pour rappel, dans le cas des tests de durée de vie et de résistance à l'érosion, les revêtements bicouches ont été projetés sur des pions métalliques AM1 comportant en surface une sous-couche β -(Ni,Pt)Al sablée ($R_a = 1,7\mu\text{m}$) et pré-oxydée. Les revêtements ayant subi les tests de vieillissement thermique et d'infiltration ont été, quant à eux, projetés sur des substrats d'alumine réalisés en APS.

La première couche colonnaire de zirconite yttrée a été projetée en utilisant la combinaison plasmagène 80-10-0-480-6,5 identifiée précédemment. Les conditions de tir de la couche « dense » de zirconate de gadolinium (plus lamellaire du fait de la taille de particules supérieure, $\sim 3,5\mu\text{m}$), présentées dans le chapitre 2 (paragraphe 3.2, p. 74-75), correspondent à une combinaison 40-10-0-480-6,5.

Suite aux mesures nationales de confinement prises en mars 2020, les sections des revêtements n'ont pu être observées. Les modes d'endommagement ainsi que la résistance au frittage et à l'infiltration du CAS n'ont donc pas pu être analysés en totalité comme cela était prévu initialement.

6.2.1. Durée de vie et résistance à l'érosion

Les résultats en durée de vie sont présentés **Fig. 6.6**. Ils mettent en évidence que l'apport d'une deuxième couche lamellaire « dense » en surface de la zirconite yttrée n'altère pas négativement la durée de vie des revêtements. L'ensemble des revêtements bicouches a une durée de vie équivalente à la référence SPS 80-10-0-480-6,5 monocouche. Il est possible de noter une légère amélioration moyenne de la durée de vie en nombre de cycles dans le cas du revêtement contenant du SiC par rapport à la référence SPS ou EB-PVD. Cette amélioration n'est néanmoins pas ou peu significative par rapport aux durées de vie des références, la différence étant inférieure à 150 cycles ou proche de 150 cycles.

Ces résultats vont dans le sens des études menées par l'équipe de l'Université de West [145] sur les bicouches projetés par SPS. Ils ont montré que la présence d'une couche de zirconate de gadolinium en surface d'une couche de zirconite yttrée augmente légèrement la durée de vie moyenne en fatigue thermique cyclique, ce qui est aussi le cas de cette étude. Ils expliquent que la diffusion de l'oxygène au travers du zirconate de gadolinium est plus difficile par rapport à la zirconite yttrée du fait de la présence de défauts interstitiels dans les cristaux de GZ. La migration de l'oxygène a alors besoin d'une énergie d'activation plus élevée pour permettre la

diffusion au travers du zirconate. Cela a pour effet de diminuer la vitesse d'oxydation de la TGO qui est le principal moteur de l'endommagement du revêtement par oxydation cyclique. La diminution de la porosité micrométrique totale de la couche de zirconate en projetant une couche d'aspect lamellaire par SPS permet aussi de diminuer cette diffusion de l'oxygène et donc d'augmenter la durée de vie du revêtement. Les revêtements bicouches présentés ici correspondent à cette dernière condition, et à la vue de la durée de vie moyenne du bicouche YSZ – 50% m. GZ/50% m. SiC, l'ajout de SiC dans la couche de GZ ne semble pas altérer ces phénomènes liés à la diffusion de l'oxygène.

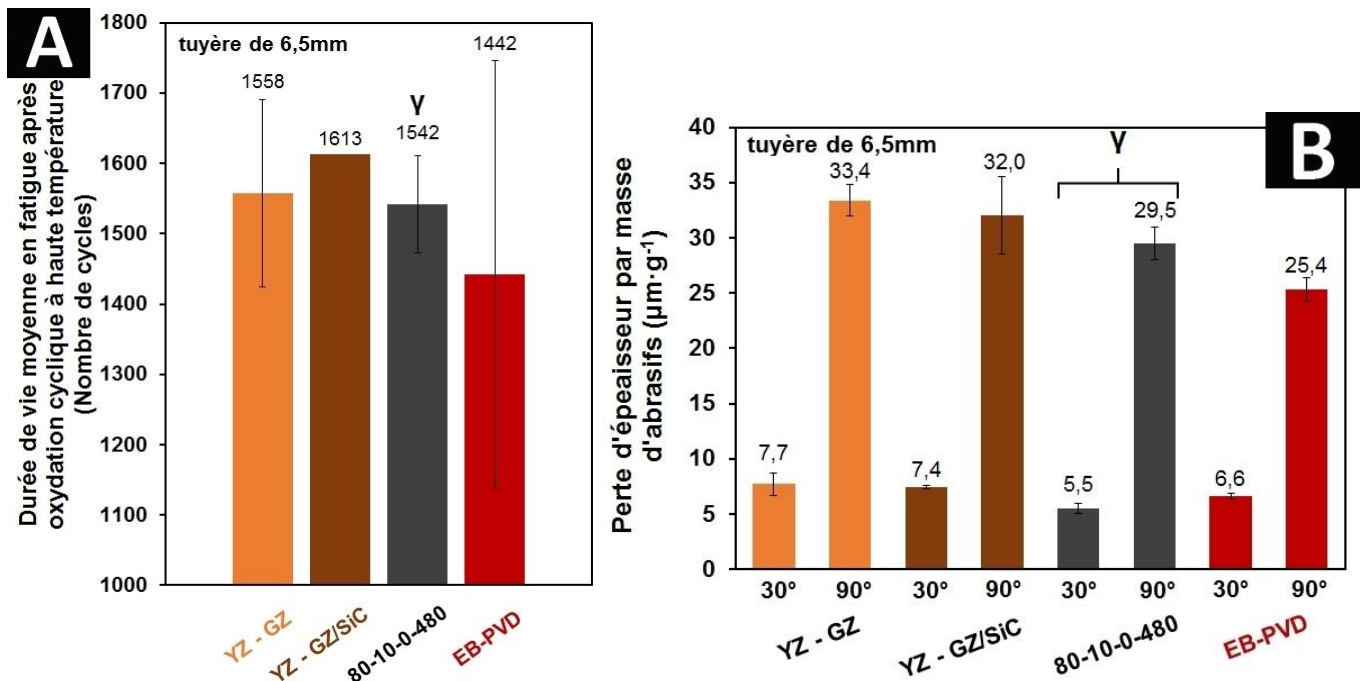


Fig. 6.6 (A) Durée de vie moyenne des revêtements bicouches par oxydation cyclique à haute température, (B) résistance à l'érosion des revêtements bicouches

Les résultats de résistance à l'érosion **Fig. 6.6** (B) montrent une légère diminution de la résistance des revêtements bicouches par rapport à la référence SPS 80-10-0-480-6,5 ou à la référence EB-PVD. Cette légère diminution de la résistance à l'érosion semble logique compte tenu de la morphologie non colonnaire de cette couche. Cette baisse peut également être attribuée à la nature cristalline cubique du zirconate de gadolinium. GZ a alors une ténacité plus faible que YSZ, respectivement d'environ $1\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ pour GZ contre $9\text{-}10\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ pour YSZ (matériaux denses) [86,89]. L'apport du SiC dans la couche de GZ ne semble pas améliorer ces tendances, la perte d'épaisseur étant équivalente au revêtement bicouche YSZ – GZ. Cela peut s'expliquer par la ténacité du β -SiC dense, qui se situe aux alentours de $3\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ [99], ce qui est proche de la ténacité du zirconate de gadolinium. A nouveau, ces résultats sont cohérents avec les données de la littérature sur les revêtements SPS bicouches YSZ – GZ ou monocouches YSZ et GZ [64,82]. La dégradation de la résistance à l'érosion des revêtements SPS composés de GZ comparativement aux revêtements YSZ est systématiquement rapportée. L'équipe de Mahade *et al.* [64] relève aussi qu'il est possible d'améliorer la résistance à l'érosion des systèmes bicouches YSZ – GZ en augmentant la densification de la couche superficielle de

GZ. La faible diminution des taux d'érosion des revêtements bicouches **Fig. 6.6** (B) par rapport au revêtement YSZ SPS de référence laisse à penser que la densification des couches superficielles de GZ (environ 8% de porosité micrométrique totale, cf. chapitre 3, paragraphe 2.2, p. 106-107) ou GZ/SiC est donc suffisante pour limiter la perte d'érosion.

Ainsi, ces essais de durée de vie en fatigue et de résistance à l'érosion montrent que les revêtements bicouches YSZ – GZ, YSZ – 50% m. GZ/50% m. SiC et leur mise en forme selon les paramètres SPS proposés dans cette étude sont viables thermomécaniquement pour l'application de barrière thermique. En particulier, le revêtement bicouche YSZ – 50% m. GZ/50% m. SiC semble apporter les meilleurs résultats. La poursuite d'essais pour d'autres ratios d'épaisseurs YSZ – GZ/SiC pourrait être une piste d'amélioration thermomécanique à ce système bicouche.

6.2.2. Vieillessement des revêtements doubles-couches

L'évolution des revêtements bicouches a été évaluée en vieillissement thermique. Il s'agit d'un traitement thermique de 50h à 1250°C dans un four isotherme. Par la suite, les revêtements ont été analysés par DRX, en comparant les phases après tir puis après vieillissement. Afin de connaître l'évolution de la première couche de zircone yttrée en température, des revêtements monocouches de zircone yttrée, projetés avec la combinaison plasmagène 80-10-0-480-6,5 ont aussi été analysés par DRX.

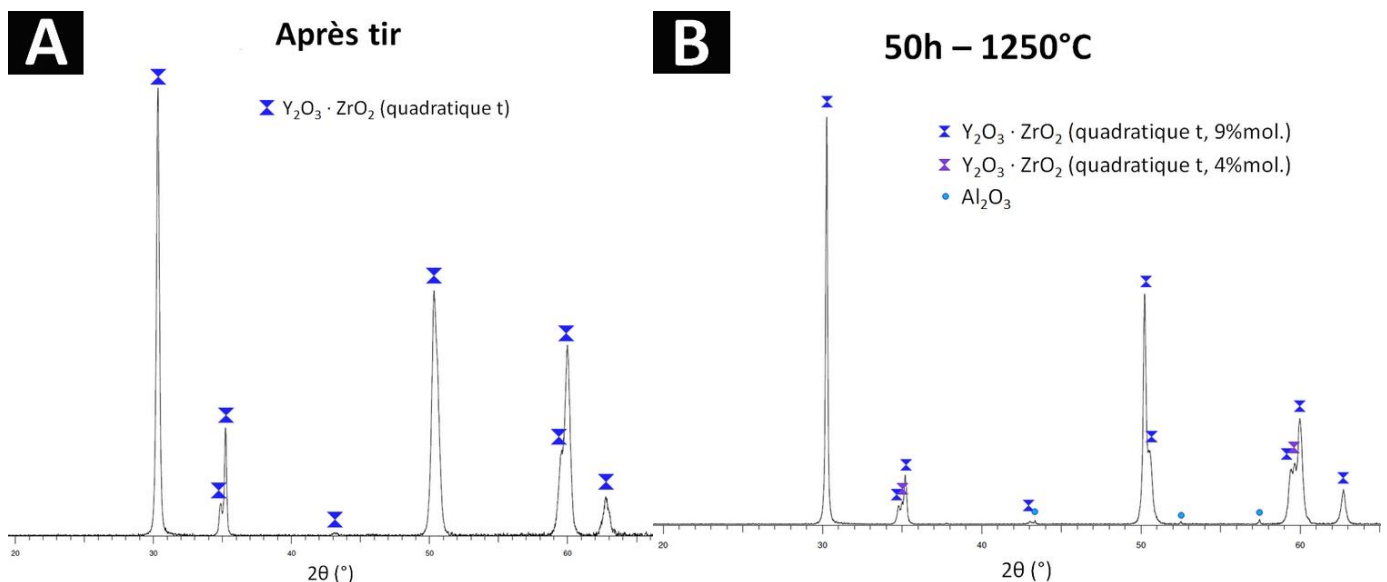


Fig. 6.7 (A) Diffractogramme du revêtement YSZ après projection 80-10-0-480-6,5, (B) diffractogramme du revêtement après vieillissement à 1250°C pendant 50h dans un four isotherme

Les diffractogrammes du revêtement de zircone yttrée après tir puis après vieillissement **Fig. 6.7** indiquent que la phase quadratique t' obtenue après projection SPS se décompose en deux phases quadratique de zircone yttrée au bout de 50h à 1250°C. La zircone yttrée

retrouvée après tir contient environ 9%mol. d'yttrine tandis qu'au bout de 50h, cette phase principale est accompagnée d'une phase secondaire quadratique appauvrie en yttrine, avec un taux molaire de 4%mol. de Y_2O_3 . Ces résultats sont en accord avec la littérature sur le vieillissement de la zircone yttrée au-delà de 1200°C (voir chapitre 1, paragraphe 1.2, p. 23).

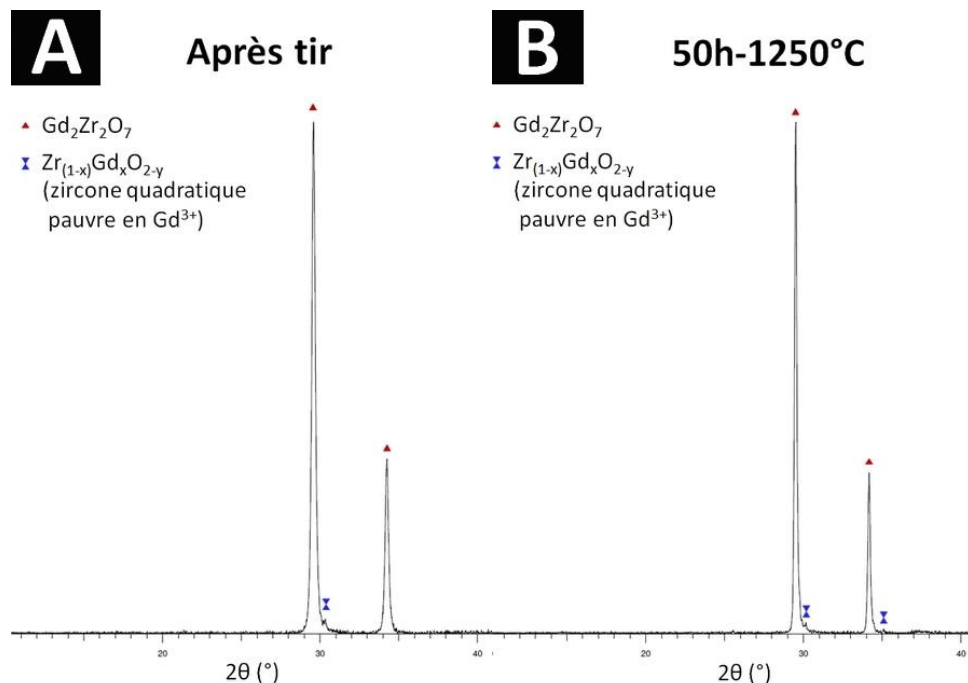


Fig. 6.8 (A) Diffractogramme de la couche superficielle GZ du revêtement YSZ – GZ après projection, (B) diffractogramme de la couche GZ après vieillissement à 1250°C pendant 50h dans un four isotherme

Les diffractogrammes de la couche superficielle en GZ du revêtement bicouche YSZ – GZ montrent que la phase de GZ projetée reste stable après 50h à 1250°C. Quelques traces de zircone appauvrie en oxyde de gadolinium sont détectées après projection (**Fig. 6.8** (A)) et pourraient être apparues par évaporation en vol de l'oxyde de gadolinium dans le jet plasma, comme précédemment relevé dans le chapitre 3. Cette phase de zircone est quadratique et contient 7%mol. de Gd^{3+} . Ces résultats sont identiques à ceux présentés dans le chapitre 3 pour un revêtement monocouche de zirconate de gadolinium projeté dans les mêmes conditions (cf. chapitre 3, paragraphe 2.1, p. 105-106). Ces essais et résultats montrent une certaine reproductibilité des phases obtenues par le procédé SPS mis en place. L'analyse DRX après vieillissement thermique (**Fig. 6.8** (B)) indique que cette phase secondaire de zircone quadratique contenant Gd_2O_3 n'évolue pas et est donc plus stable thermiquement que la zircone yttrée quadratique.

Enfin, le revêtement bicouche YSZ – GZ/SiC a été analysé. Après projection (**Fig. 6.9** (A)) les phases de SiC et de GZ sont bien retrouvées dans le revêtement. A nouveau, cela souligne une certaine reproductibilité dans l'élaboration des revêtements par SPS. Après 50h à 1250°C (**Fig. 6.9** (B)), le zirconate de gadolinium et le carbure de silicium sont entièrement consommés par réaction entre ces deux phases et par la vaporisation du carbone. Les phases de disilicate de gadolinium $Gd_4Si_3(SiO_4)O_{10}$, d'oxyapatite de gadolinium $Gd_{9,33}(SiO_4)_6O_2$ et de zircone

quadratique contenant quelques pourcents de Gd_2O_3 (7%mol. de Gd^{3+}), déjà identifiées précédemment par traitement thermique (voir chapitre 3, paragraphe 3.3, p. 116-118), sont retrouvées après ce vieillissement. A ces phases s'ajoute le zircon $ZrSiO_4$. Les apparitions du disilicate et du zircon sont cohérentes avec le diagramme de phases ternaire établi à $1400^\circ C$ par Abdul-Jabbar *et al.* [59] (cf. chapitre 3). En particulier, l'apparition de zircon après 50h de traitement à $1250^\circ C$ dans le milieu est en accord avec les observations de Poerschke *et al.* [77] après 50h à $1300^\circ C$ pour un système GZ – CAS où la source de silice est en large excès, comme c'est le cas ici (94%mol. SiC contre 6%mol. GZ). Ces essais, en parallèle des résultats du chapitre 3, mettent en évidence la cinétique lente de cristallisation du zircon comparativement aux autres phases silicatées du système $ZrO_2-SiO_2-Gd_2O_3$. Enfin, ce vieillissement de 50h montre la possibilité de former *in situ* une couche superficielle contenant essentiellement du disilicate de gadolinium et de l'oxyapatite de gadolinium, qui peut être une barrière efficace à l'infiltration des particules de CMAS dans les porosités du revêtement et à la consommation de cette couche superficielle par réaction avec le CMAS (cf. chapitre 3, partie 6, p. 137-152).

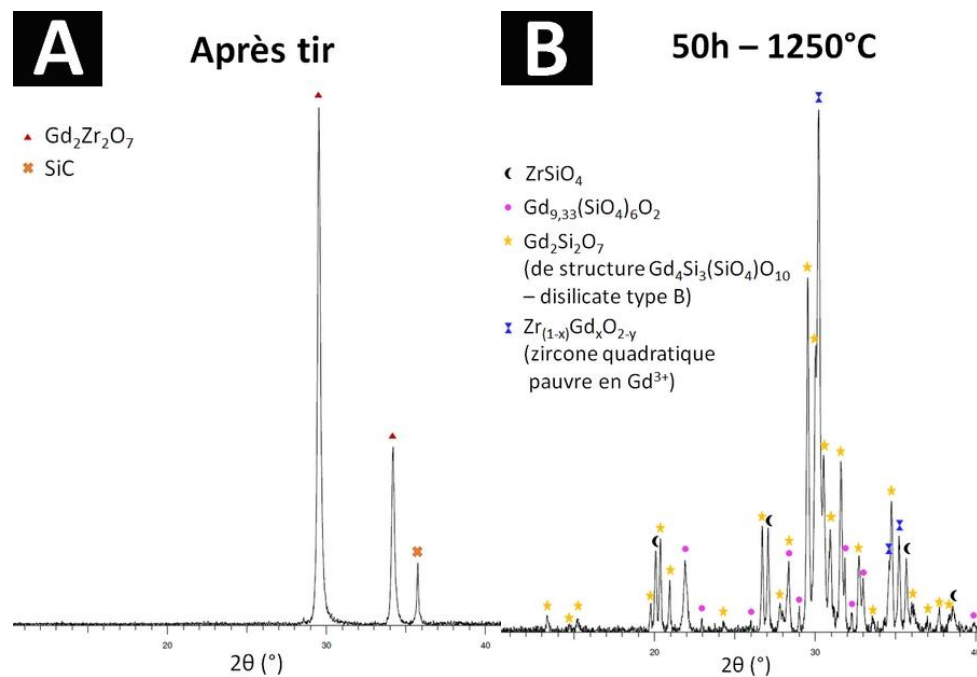


Fig. 6.9 (A) Diffractogramme de la couche superficielle 50% m. GZ – 50% m. SiC du revêtement YSZ – GZ/SiC après projection, (B) diffractogramme de la couche superficielle après vieillissement à $1250^\circ C$ pendant 50h dans un four isotherme

L'ensemble de ces résultats en vieillissement démontre la bonne stabilité thermique des couches monophasées élaborées par SPS. L'analyse DRX du bicouche YSZ – GZ/SiC montre la possibilité de convertir entièrement le zirconate de gadolinium en disilicate et oxyapatite de gadolinium par vieillissement thermique à une température de fonctionnement des moteurs aéronautiques. Cette conversion est bénéfique à la résistance à long terme aux CMAS.

6.2.3. Infiltration des revêtements bicouches par le CAS modèle

En parallèle des essais de vieillissement, les revêtements bicouches ont subi un test d'infiltration par le CAS modèle de l'IL-ONERA (61,5%*m.* SiO₂ – 23,5%*m.* CaO – 15%*m.* Al₂O₃). Ce test consiste à étaler de la poudre de CAS sur une surface précise (0,5 ou 1cm²) du revêtement pour obtenir un taux de contamination équivalent à 30mg·cm⁻². Les échantillons ont ensuite été mis à chaud dans un four à 1250°C et ont subi un traitement thermique d'une heure avant de subir une trempe à l'air libre. Les analyses DRX résultant de ces essais d'infiltration sont données ci-après, **Fig. 6.10**.

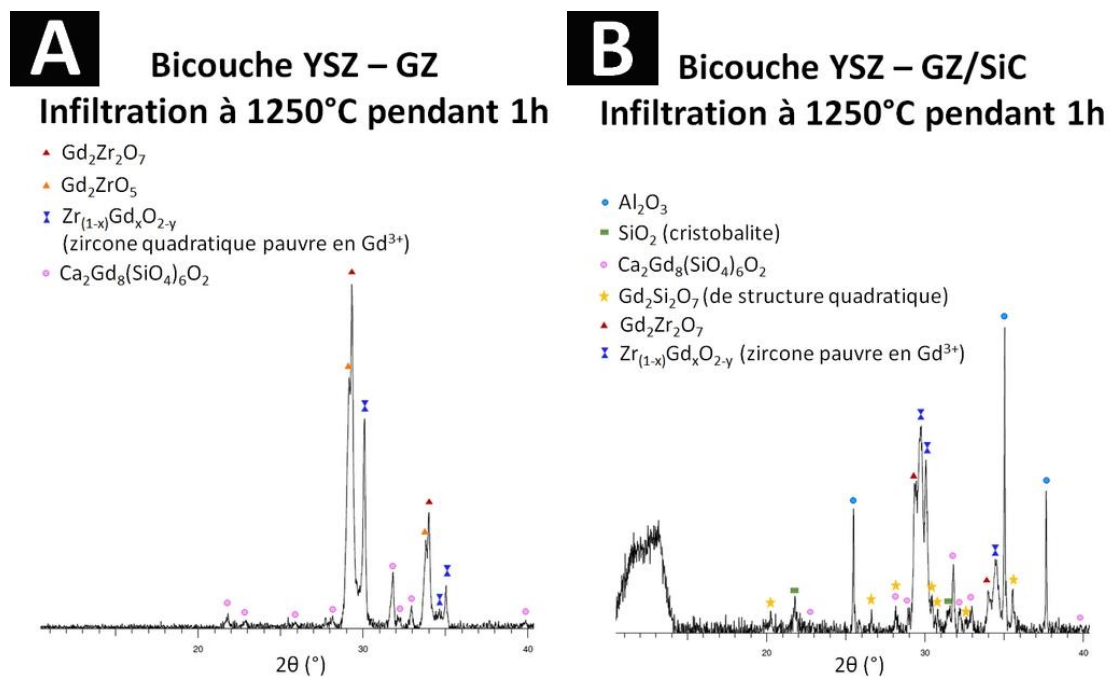


Fig. 6.10 (A) Diffractogramme de la couche superficielle GZ du revêtement YSZ – GZ , (B) diffractogramme de la couche superficielle 50%*m.* GZ – 50%*m.* SiC du revêtement YSZ – GZ/SiC après infiltration par le CAS modèle (61,5%*m.* SiO₂ – 23,5%*m.* CaO – 15%*m.* Al₂O₃) pendant 1h à 1250°C

La figure **Fig. 6.10** (A) montre les phases obtenues en surface du bicouche YSZ – GZ en contact avec le CAS fondu. La réactivité à 1250°C est quasi identique avec ce qui a été relevé entre le revêtement monocouche de GZ et le CAS dans le chapitre 3. Une majorité d'oxyapatite de gadolinium Ca₂Gd₈(SiO₄)₆O₂ et de zircone quadratique contenant de l'oxyde de gadolinium (7%*mol.* Gd³⁺) est détectée à l'interface avec le CAS ainsi que la phase de GZ. Du zirconate de gadolinium Gd₂ZrO₅ apparaît en plus, par comparaison avec l'interface du revêtement monocouche de GZ – CAS après infiltration à 1250°C pendant 1h. L'apparition de cette phase peut être la résultante d'une interdiffusion de O^{-II}, Si^{+IV} et Gd^{+III} plus exacerbée entre GZ et le CAS pour cet essai. Une autre hypothèse à l'apparition de cette phase pourrait être une réactivité ou interdiffusion des espèces Gd^{+III}, Zr^{+IV}, Y^{+III} et O^{-II} entre la sous-couche de zircone yttrée et le zirconate de gadolinium, qui serait amorcée par les diffusions à l'interface opposée avec le CAS.

La figure **Fig. 6.10** (B) présente les phases obtenues à l'interface entre le revêtement 50%*m.* GZ – 50%*m.* SiC en contact avec le CAS, pour le bicouche YSZ – GZ/SiC. A nouveau, les phases détectées sont quasi identiques à celles retrouvées à l'interface entre le revêtement monocouche 50%*m.* GZ – 50%*m.* SiC et le CAS, présentées dans le chapitre 3 (paragraphe **6.1**, p. 137-149). Du disilicate de gadolinium de structure quadratique, de la silice cristallisée et de l'oxyapatite de gadolinium sont identifiés à cette interface ainsi que du GZ et des zircons contenant de l'oxyde de gadolinium, à hauteur de 7%*mol.* de Gd³⁺ (structure quadratique) ou 30%*mol.* (fluorine). Ce diffractogramme montre, à nouveau, que la présence d'une source de silice dans le revêtement avant infiltration promeut fortement la cristallisation de l'alumine dans le CAS au cours du test d'infiltration, comme évoqué précédemment. Cela signifie que l'addition de SiC en surface du revêtement bicouche permet de modifier les cinétiques de diffusion des espèces constitutives du CAS avec le revêtement.

Ces résultats, suite aux essais d'infiltration, montrent que l'architecture bicouche envisagée pour les barrières thermiques ne modifie pas, ou bien de manière négligeable, la réactivité de la couche « anti-CMAS » avec le CAS modèle, dans les conditions testées.

6.3. Conclusions

L'ensemble des tests réalisés permet d'établir des données de fonctionnalisation des revêtements bicouches envisagés pour l'application de barrière thermique.

Les essais de durée de vie en fatigue par oxydation cyclique des revêtements ont permis de mettre en évidence un lien entre le taux de porosité micrométrique totale du revêtement et sa tenue en oxydation cyclique à haute température (1100°C). **Plus le revêtement est dense, plus la durée de vie en oxydation cyclique du revêtement est élevée.** En effet, le moteur principal de l'endommagement de la barrière thermique est l'accroissement de la couche d'oxyde « TGO » à l'interface entre le revêtement et la sous-couche β-(Ni,Pt)Al. Ainsi, plus le revêtement est dense et plus la diffusion de l'oxygène, au travers de la zircone yttrée ou des porosités liées à l'architecture du revêtement (espace inter-colonnaires), jusqu'à la sous-couche en nickel-aluminium est rendue difficile.

De la même façon, des liens entre la largeur des colonnes de zircone yttrée et la résistance à l'érosion ont été mis en évidence. **Plus les colonnes de zircone yttrée sont étroites, plus la résistance à l'érosion du revêtement augmente.** Dans le cas des **revêtements bicouches, la présence de zirconate de gadolinium diminue la résistance à l'érosion du fait d'une ténacité plus faible que la zircone yttrée.**

La combinaison de paramètres plasmagènes 80-10-0-480-6,5 de la TriplexPro-210 a été identifiée comme prometteuse pour l'élaboration de barrière thermique. Les revêtements de zircone yttrée ou bicouches issus de ces paramètres obtiennent des durées de vie en oxydation cyclique et une résistance à l'érosion similaire aux revêtements de zircone yttrée EB-PVD de référence chez SAFRAN.

Les essais de vieillissement à 1250°C pendant 50h des revêtements bicouches indiquent que la stabilité des phases en température ne dévie pas des observations opérées sur les revêtements monocouches à 1250°C pendant 1h. Concernant le **bicouche YSZ – GZ/SiC**, le **vieillissement pendant 50h à 1250°C permet tout de même la formation du zircon, en plus des autres phases silicatées stables à 1250°C précédemment observées**. Enfin, les essais d'infiltration au CAS à 1250°C montrent que la réactivité de la couche superficielle « anti-CMAS » n'est pas altérée par l'architecture bicouche du revêtement.

7. Synthèse et conclusions sur le système barrière thermique envisagé

Ce chapitre avait pour but premier de comprendre la part d'influence des caractéristiques thermophysiques du jet plasma dans l'initiation d'une couche colonnaire par SPS, en particulier dans le cas de la torche cascadée TriplexPro-210.

Les études décrites dans ce chapitre ont mis en évidence l'influence conjointe de l'extension de la zone chaude du jet plasma, région où la température du plasma dépasse 4000K, de l'enthalpie massique et de la vitesse du jet plasma dans le traitement thermocinétique des particules submicroniques et dans la diversité des morphologies de colonnes obtenues par SPS, lorsque tout autre paramètre procédé est fixé (**Fig. 7.1**).

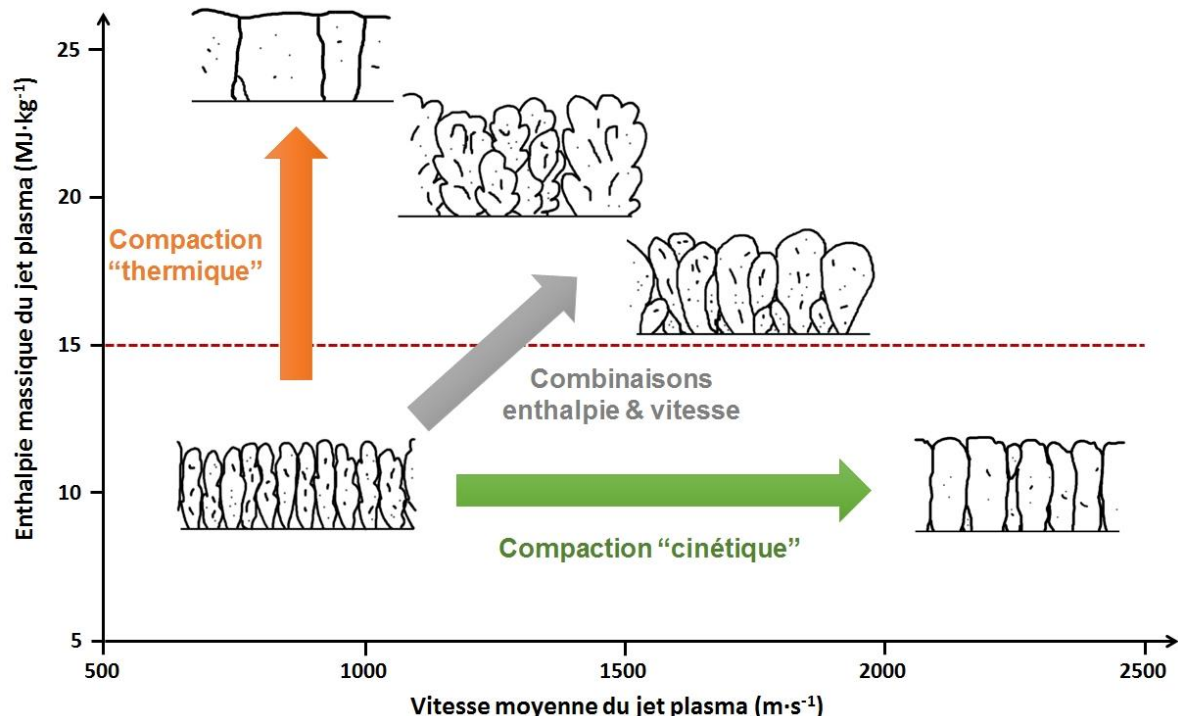


Fig. 7.1 Schéma indicatif des tendances morphologiques issues des cartographies enthalpie massique – vitesse moyenne du jet plasma

Pour des niveaux faibles d'enthalpie, inférieurs à $15\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$, des colonnes rectilignes et étroites sont formées ($< 60\mu\text{m}$), quelles que soient la vitesse du plasma ou l'extension de la zone

chaude. L'augmentation conjointe de l'enthalpie massique et de la vitesse moyenne du jet plasma permet d'accentuer l'évasement des colonnes de zirconite yttrée par l'accroissement de la vitesse d'impact normale des particules fondues, offrant une plage plus grande de particules fondues pouvant s'étaler sous forme de splats. Cela a pour effet de grossir le « tronc » des colonnes, provenant de l'empilement de particules impactant depuis le centre du jet plasma avec une pression d'impact suffisante pour s'étaler, tandis que plus de particules fondues, provenant de la périphérie du jet, participent à la formation de nombreux défauts d'empilement, et prennent leur part dans la porosité des colonnes. Pour un niveau d'enthalpie particulier, l'apport purement cinétique de la vitesse moyenne du jet plasma sur la compaction et la densification des revêtements de zirconite yttrée est effectif lorsque la vitesse dépasse $1400\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. Autrement dit, pour assurer une forte densification des revêtements (porosité micrométrique $< 8\%$) et la fissuration verticale de colonnes très compactes, une faible vitesse de plasma ($< 900\text{-}1000\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) associée à une zone chaude étendue ($> 75\text{mm}$) et une enthalpie massique supérieure à $23\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ sont nécessaires.

La nature chimique des gaz plasmagènes joue en particulier sur la conductivité thermique du plasma et donc l'extension de la zone chaude effective au traitement thermocinétique des particules. L'utilisation d'un plasma d'argon-hydrogène ou argon-hélium-hydrogène avec la TriplexPro-210 offre de fortes extensions de cette zone chaude, jusque 130mm en sortie de tuyère pour les combinaisons testées, sans nuire à la stabilité du jet plasma (fluctuations inférieures à 15%). L'apport de quelques pourcents d'hydrogène (minimum 7%) dans le mélange plasmagène provoque un accroissement de la largeur des colonnes de zirconite yttrée pour des faibles vitesses de plasma ($< 1300\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) et leur densification ($+30\%$) par rapport à un plasma d'argon pur ou argon-hélium dans cette même région enthalpie-vitesse.

Les essais de fonctionnalisation des revêtements SPS ont permis de mettre en évidence l'importance de la densification et l'étranglement des colonnes de zirconite yttrée dans l'accroissement conjoint de la durée de vie en fatigue par oxydation cyclique à haute température et de la résistance à l'érosion. Les meilleurs revêtements identifiés ont une durée de vie et une résistance à l'érosion équivalentes aux revêtements EB-PVD de zirconite yttrée. Des revêtements bicouches YSZ – GZ et YSZ – GZ/SiC, conçus pour résister aux CMAS, et élaborés dans un ratio d'épaisseur $2/3 - 1/3$, ont aussi été soumis à ces tests. Ils présentent des résultats équivalents à la monocouche de zirconite yttrée sous-jacente. Les analyses DRX suite au vieillissement des revêtements bicouches et aux essais d'infiltration aux CMAS ont aussi montré que la réactivité des phases n'est pas non plus altérée par l'architecture du revêtement.

Les conclusions présentées dans ce chapitre et le chapitre précédent indiquent que pour initier des colonnes par SPS de manière homogène sur des surfaces complexes, la maîtrise des caractéristiques du jet plasma, de la cinématique de la torche et de la cible lors de la projection sont indispensables. Un faible niveau en enthalpie ($14,4\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$) et une forte vitesse de jet plasma ($1900\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) sont favorables à la formation de revêtements de zirconite yttrée aux colonnes étroites ($50\mu\text{m}$) et denses (9% de porosité)

micrométrique) sur cible plane. Ces revêtements **comportent une durée de vie et une résistance à l'érosion équivalente aux revêtements EB-PVD** élaborés industriellement chez SAFRAN, ce qui est **bénéfique pour l'application de barrière thermique.** **La vitesse de balayage du robot, sa trajectoire devant la cible à géométrie complexe et la rotation de cette dernière sont à ajuster afin de favoriser l'impact de particules à des angles d'incidence aussi variés que sur cible plane, façonnant l'empilement des colonnes de manière dirigée et homogène.**

Les résultats exposés dans ce chapitre soulignent également la viabilité thermomécanique et anti-CMAS du système de barrière thermique bicouche YSZ – 50%*m.* GZ/50%*m.* SiC envisagé.

Conclusion générale

Ces travaux de thèse se sont inscrits dans un contexte aux forts enjeux économiques et environnementaux à la fois pour le milieu des motoristes aéronautiques et celui de la projection thermique. Un système bicouche en céramique a été proposé comme solution de remplacement aux barrières thermiques actuelles recouvrant les distributeurs et les aubes de turbine haute-pression dans les turboréacteurs. Ce système est composé d'une première couche colonnaire, en contact avec la sous-couche métallique, en zircone yttrée YSZ, et d'une couche superficielle d'aspect dense de zirconate de gadolinium GZ comprenant des inclusions de céramique non-oxyde. L'ensemble est élaboré grâce à la projection plasma de suspensions SPS. Les principaux objectifs de cette thèse étaient d'évaluer la résistance à la corrosion à haute température des particules siliceuses dites « CMAS » et la fonctionnalisation de ce revêtement bicouche.

Une première partie de ces travaux s'est orientée sur l'étude de la réactivité du zirconate de gadolinium face à diverses sources d'oxydes de CMAS. Le zirconate de gadolinium présente une réactivité élevée autant avec une source unique de silice qu'avec une source unique de chaux. La configuration de ces sources sous la forme d'un verre d'aluminosilicate de calcium a tendance à exacerber cette réactivité et à accélérer la dissolution du zirconate à l'interface avec le CMAS modèle. Le zirconate est déstabilisé dès 1250°C et précipite en différentes phases selon la nature chimique, la cristallinité et la configuration des sources d'oxydes. L'étude conjointe de cette réactivité et de la caractérisation en température des revêtements composites GZ – CaF₂ et GZ – SiC a mis en évidence l'intérêt d'un revêtement composite GZ – SiC dans l'élaboration d'une couche superficielle résistante à l'infiltration des CMAS, par la formation *in situ* d'un réservoir d'oxyapatite et de disilicate de gadolinium. De même, l'inclusion d'une source de silice sous forme de carbure permet de fortement limiter l'étalement du CMAS modèle à la surface des revêtements GZ – SiC par le dégazage apparent du carbure en dioxyde de carbone. En particulier, le revêtement contenant 50% m. GZ – 50% m. SiC (pourcentage massique en suspension) s'est avéré être un candidat très prometteur dans l'élaboration d'une couche d'aspect dense résistante et non-mouillante aux CMAS, exhibant une interface d'épaisseur minimale dans le revêtement et un comportement partiellement mouillant avec le CMAS modèle jusque au moins 1300°C.

La caractérisation de l'écoulement dans le jet plasma des particules de zircone yttrée jusqu'à leur impact à la surface de diverses cibles a permis d'apporter de nouveaux éclairages sur le comportement cinétique des particules submicroniques en vol lors de la projection thermique. Il ressort de cette étude que le rayon de courbure de la cible et l'angle de tir par rapport à la surface de la cible influent sur les vitesses moyennes locales des particules piégées dans le jet, très sensibles aux variations de l'écoulement plasma. Plusieurs millimètres avant leur impact, les particules ralentissent due à l'apparition d'une région de stagnation de l'écoulement plasma. L'apport d'écoulements secondaires d'air de refroidissement lors de la projection pour maintenir une température basse à la surface de la cible peut aussi influencer négativement sur la

valeur moyenne des vitesses particulières de zircone yttrée avant l'impact, si ces écoulements sont situés dans l'environnement très proche du jet plasma. L'analyse de l'étalement des splats et des premières couches de dépôt, couplée aux données PIV, a permis de valider certains modèles empiriques. En particulier, ces analyses croisées ont pu mettre en évidence l'importance, pour des particules de $0,7\mu\text{m}$ évoluant dans l'axe du jet plasma, de comporter une vitesse d'impact supérieure à $150\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ pour pouvoir s'étaler et former des splats. Ces splats permettent l'empilement ordonné des premières couches. Les analyses ont aussi montré que les particules périphériques, offrant des angles d'incidence élevés avec la cible, sont celles qui participent essentiellement à l'apparition de défauts d'empilement permettant la formation de colonnes et de porosités dans les revêtements.

La dernière partie de ces travaux de thèse s'est attachée à rendre compte de l'influence des propriétés thermophysiques du plasma sur la morphologie des revêtements de zircone yttrée projetés à l'aide d'une suspension de poudre submicronique. Ces travaux ont permis de souligner les rôles divers et souvent couplés de l'enthalpie massique, de la vitesse moyenne et de l'extension de la zone chaude du jet plasma en sortie de tuyère, dans le traitement thermocinétique des particules et leur conséquence sur la mise en forme des revêtements. Des valeurs élevées en enthalpie, supérieures à $23\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$, couplées à des vitesses moyennes du jet plasma inférieures à $1000\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ et une zone chaude du plasma (où la température est supérieure à 4000K) s'étendant à plus de 75mm en sortie de tuyère permettent l'obtention de revêtements aux colonnes larges, très denses et fissurées. Sous la barre des $15\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$, au contraire, l'ensemble des revêtements présente des colonnes rectilignes et étroites, dont la compacité évolue avec la vitesse moyenne du jet plasma. La nature chimique des gaz plasmagènes, en particulier l'ajout d'hydrogène, modifie la conductivité thermique du plasma et fait varier en conséquence l'extension de la zone chaude du jet, où les particules seront fondues efficacement. Quelques pourcents d'hydrogène, dès 7%, permettent de densifier l'ensemble des revêtements et d'élargir les colonnes de la couche, pour un même niveau d'enthalpie massique et de vitesse moyenne de jet plasma. Ces travaux ont aussi mis en évidence que l'ajout d'hydrogène dans le mélange plasmagène n'avait pas d'impact néfaste sur les conditions de fonctionnement de la torche cascadiée employée. Par la suite, certains revêtements colonnaires de zircone yttrée ont été soumis à des tests de fatigue en oxydation cyclique à haute température ainsi qu'à des tests de résistance à l'érosion. Ces tests ont fait ressortir l'apport de colonnes étroites et denses dans l'amélioration de la durée de vie et de la résistance à l'érosion des revêtements SPS. Deux combinaisons plasmagènes permettent l'obtention de revêtements SPS aux propriétés thermomécaniques très proches des barrières thermiques produites par EB-PVD et employées dans l'industrie aéronautique. Une de ces conditions, 80-10-0-480-6,5 (débit d'argon – débit d'hélium – débit d'hydrogène – courant – diamètre de tuyère), a été utilisée pour projeter la première couche colonnaire du système bicouche YSZ – GZ/SiC envisagé comme barrière thermique et barrière environnementale. Ce bicouche présente une durée de vie en fatigue et une résistance à l'érosion qui laissent à penser que ce système peut être viable pour l'application de barrière thermique. De plus, les résultats après vieillissement thermique et infiltration au CMAS modèle ont souligné une réactivité analogue du bicouche YSZ – (50% m. GZ – 50% m. SiC) au revêtement monocouche 50% m. GZ

– 50% m . SiC. Cela laisse entrevoir une possible viabilité de ce bicouche comme barrière environnementale aux CMAS.

De nombreux champs de recherche peuvent être envisagés pour poursuivre et compléter les études de cette thèse.

En premier lieu, l'élaboration de la dernière couche composite peut être améliorée :

- L'aspect dense du revêtement, la réduction du nombre et de la largeur des fissures horizontales ou verticales, doivent être optimisés en jouant sur des paramètres procédés tels que la vitesse de balayage de la torche devant les cibles ou un meilleur contrôle du refroidissement des cibles, notamment après projection.
- Le bénéfice sur la densification par l'introduction de l'hydrogène dans le mélange plasmagène devra être quantifié sur la microstructure de la couche composite.
- Parallèlement, l'évaluation de la densité des couches doit être approfondie par d'autres techniques de mesures de porosités, en particulier la porosité submicronique.

En matière de résistance aux CMAS, il serait judicieux :

- D'évaluer la réactivité du disilicate de gadolinium en contact avec divers oxydes des CMAS et au moins un CMAS modèle, afin d'améliorer la caractérisation de cette phase considérée comme potentielle barrière de diffusion.
- De mesurer l'infiltration et les angles de contact d'un plot de CMAS fondu avec un revêtement SPS de disilicate de gadolinium. Ces essais permettraient de discriminer les contributions du carbure et des phases silicatées de gadolinium dans l'obtention d'une propriété non-mouillante du revêtement GZ – SiC.

La caractérisation du comportement cinétique de particules lors de la projection plasma de suspensions pourrait être poursuivie grâce à la technique PIV, notamment :

- Le comportement cinétique de particules submicroniques face à une cible plane pourrait être caractérisé pour d'autres conditions plasmagènes, comme un plasma de vitesse moyenne plus élevée ou d'enthalpie massique plus faible, afin d'évaluer l'impact des propriétés thermophysiques du plasma sur la formation de la région de stagnation et l'évolution des vitesses moyennes des particules dans le jet.
- Le comportement cinétique de ces particules au voisinage de cibles aux rayons de courbures très variés pourrait être évalué et compléter ces travaux.
- Le comportement cinétique de particules de divers diamètres ou masses volumiques pourrait être analysé et comparé aux données de la zircone yttrée.

Si l'ensemble de ces études est accompagné d'une caractérisation de l'étalement des splats et des premières couches de dépôt en fonction des angles d'incidence des particules, alors une

photographie plus complète des traitements thermocinétiques opérés par la projection plasma de suspensions serait accessible.

L'établissement d'une cartographie enthalpie massique – vitesse moyenne du jet – microstructure, dressée dans des conditions analogues à celles de ces travaux, pour une suspension de poudre de diamètre plus élevé, ou un matériau de masse volumique différente, permettrait aussi de juger plus globalement de l'influence des propriétés du plasma sur la morphologie des revêtements SPS. L'ensemble de ces données permettrait d'améliorer grandement la qualité et la reproductibilité des revêtements produits par SPS.

En dernier lieu, il serait nécessaire de poursuivre la caractérisation du bicouche céramique YSZ – GZ/SiC identifié à travers ces travaux :

- Sa conductivité thermique intrinsèque devrait être mesurée, afin de pouvoir envisager l'implémentation de cette solution « matériaux et architecturale » dans un système de barrière thermique pour les aubes de turbine haute-pression.
- Enfin, il serait intéressant de compléter les données existantes sur la durée de vie en fatigue, la résistance à l'érosion, l'évolution du vieillissement thermique et la résistance à l'infiltration d'un CMAS modèle pour divers ratios en épaisseur du bicouche, afin de connaître l'architecture idéale à employer pour l'application de barrière thermique et environnementale.

Annexes

Annexe 1 : Outils de caractérisation des matériaux

Les matières premières ainsi que les revêtements SPS ont été caractérisés à l'aide d'instrumentations à disposition au laboratoire IRCER ou à SAFRAN Tech (Magny-les-Hameaux, France). Les moyens de granulométrie laser, de diffraction aux rayons X (DRX), de microscopie optique ou électronique à balayage (MEB) ainsi que la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS), ont été employés au cours de cette thèse.

1. Granulométrie laser

Le suivi granulométrique des poudres, des particules fondues et des suspensions est réalisé au moyen d'un granulomètre laser de marque Horiba (modèle LA-950V2, Horiba France, Longjumeau). Ce granulomètre présente une plage de mesures en tailles de particule de 0,01 à 3000 μm . Les particules analysées sont versées dans une cuve remplie d'eau distillée ou d'éthanol sous agitation mécanique. Elles sont ensuite entraînées par une pompe vers la cellule d'analyse en verre. Un faisceau laser passe dans cette cuve et est diffracté par les particules en suspension dans le liquide. Ces raies de diffraction sont recueillies par un photodiode puis retranscrites en courbe de distribution des tailles de particule. Le principe de fonctionnement du granulomètre est illustré **Fig. 1.1**.

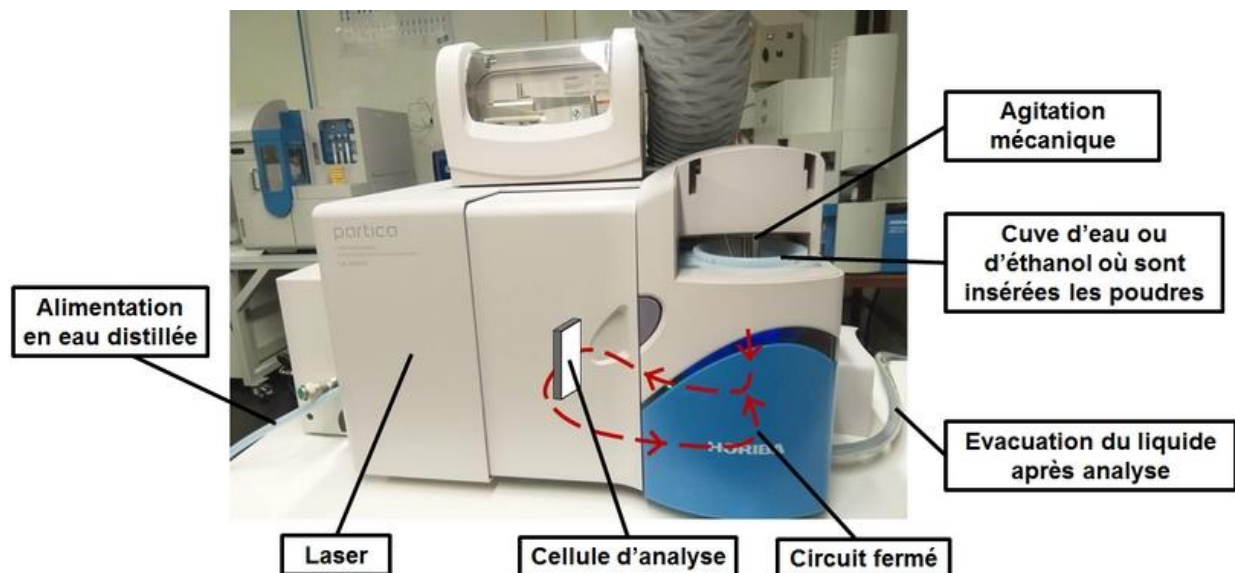


Fig. 1.1 Principe de fonctionnement du granulomètre laser Horiba

Les théories de Fraunhofer et de Mie ont été employées pour calculer les tailles de particule. Le modèle de Fraunhofer considère que les particules passant dans la cuve sont sphériques et denses. Ce modèle présente aussi l'intérêt de pouvoir s'affranchir totalement des propriétés optiques des particules analysées et du milieu porteur. Cette méthode est appropriée pour mesurer des particules de taille micrométrique. Pour connaître la distribution granulométrique

de particules de taille submicronique, la théorie de Mie est préconisée. A la différence du modèle de Fraunhofer, ce modèle prend en compte les propriétés optiques des particules et du solvant. Il faut alors entrer les indices de réfraction du matériau et du solvant pour pouvoir effectuer les calculs. Cette dernière méthode a été employée pour caractériser les poudres submicroniques et les particules fondues collectées en vol.

2. Diffraction des rayons X

Un diffractomètre D8 ADVANCE (Bruker AXS, Karlsruhe, Allemagne) de type θ - 2θ a été employé pour identifier les phases en présence dans les matières premières puis les revêtements étudiés au cours de ces travaux (**Fig. 2.1**). Ce diffractomètre est constitué d'une chambre hermétique équipée d'une source de rayons X constituée d'un tube scellé contenant une anode de cuivre et d'un détecteur LynxEye XE-T (Bruker) récupérant les rayons X diffractés par le matériau à analyser.

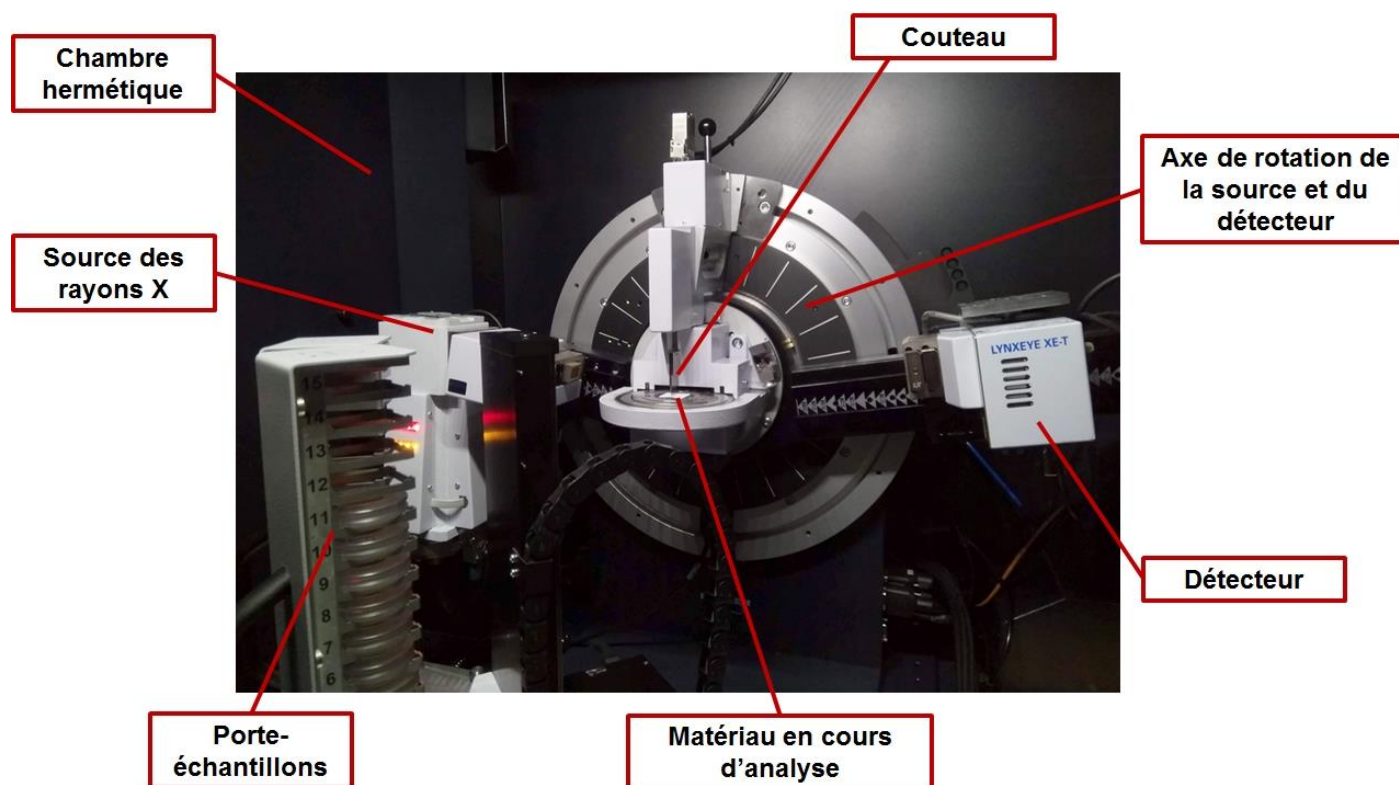


Fig. 2.1 Montage du diffractomètre D8 ADVANCE

Le principe de fonctionnement de la diffraction des rayons X avec ce diffractomètre est le suivant :

L'anode est soumise à un champ électronique et émet des rayons X provenant des couches électroniques $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ du cuivre. Les rayons X bombardent ensuite le matériau, sous forme de poudre ou massif, placé dans un récipient immobile sous la source de rayons X. Le matériau diffracte les rayons X reçus. Les rayons diffractés sont collectés par le détecteur LynxEye. Ce détecteur particulier permet la suppression des rayonnements parasites $K\beta$ provenant du cuivre ainsi que des rayonnements issus de la fluorescence possible des matériaux analysés. Ce

détecteur remplace la présence d'un monochromateur en avant du détecteur sur les montages classiques qui est là pour filtrer les rayons diffractés parasites. De fait, l'intensité recueillie des rayons et la résolution de mesure est plus importante avec ce modèle particulier de diffractomètre. Pendant les mesures de diffraction du matériau, la source de rayons X décrit un mouvement circulaire au-dessus de l'échantillon à analyser. L'angle θ entre la source et la surface du matériau croît graduellement. Le détecteur lui se déplace automatiquement d'un angle 2θ pour recueillir les rayons diffractés. Une lame appelée « couteau » est placée à une certaine hauteur du récipient contenant l'échantillon afin de réduire le bruit de mesures dû aux vibrations de l'air avec les rayons X incidents. La hauteur entre le couteau et le récipient s'agrandit aussi automatiquement à mesure que l'angle θ de la source des rayons X augmente. Les données sont ensuite recueillies par un ordinateur et sont traduites sous forme d'un diffractogramme présentant la variation des pics d'intensité lumineuse des rayons diffractés par le matériau en fonction de l'angle 2θ du détecteur. Le nombre de pics, leur intensité et leur détection selon l'angle sont propres à chaque phase cristalline. Des abaques cristallographiques appelés fiches JCPDS (pour « Joint Committee on Powder Diffraction Standards) permettent d'identifier la ou les phases présentes dans le matériau analysé. L'absence de pics après diffraction rend compte de la présence d'un matériau amorphe comme un verre.

Lors des études entreprises dans cette thèse, les données de diffraction ont été recueillies dans une gamme comprise entre 5° et 70° . Les pas de mesure utilisés étaient de $0,01^\circ$ ou $0,02^\circ$ et ont été associés à un temps d'acquisition de respectivement 0,94s ou 0,97s. Enfin, du fait de l'absence d'un monochromateur en sortie de la source de rayons X, les pics de diffractions obtenus sont retraités avec le logiciel d'exploitation EVA (Bruker) afin d'éliminer les raies de diffraction provenant des rayons X $K\alpha_2$ du cuivre.

3. Microscopie électronique à balayage et analyse spectroscopique EDS

3.1. Principe du microscope électronique à balayage et de l'analyse spectroscopique EDS

L'usage de la microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'observer la microstructure des matériaux à de très fort grossissements et une haute résolution grâce à l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface du matériau à observer. L'échantillon à observer est placé sur une plateforme conductrice en électrons et inséré sous le générateur du faisceau d'électrons. L'ensemble est dans une chambre mise sous vide secondaire. La source d'électrons est soumise à une forte tension électrique. Des électrons sont alors arrachés de la source et sont accélérés par le champ électrique vers le vide. Une colonne sépare la source de la chambre où se situe l'échantillon (**Fig. 3.1**). Cette colonne est dotée de plusieurs lentilles électromagnétiques qui permettent de concentrer le faisceau d'électrons en une tâche réduite sur la surface de l'échantillon. Le faisceau balaye la surface du matériau ligne par ligne. La rencontre du faisceau avec le matériau donne lieu à une « poire d'interaction » dans le matériau dont l'épaisseur est modulée par la puissance électrique donnée au faisceau. Les électrons incidents traversent cette poire et excitent les couches atomiques du matériau. Cela donne lieu à des émissions électroniques et des rayonnements de diverses natures (**Fig. 3.2**). Ces

rayonnements sont ensuite collectés par des détecteurs dédiés. L'information des détecteurs permet alors de construire en instantané une image électronique ligne par ligne sur un ordinateur.

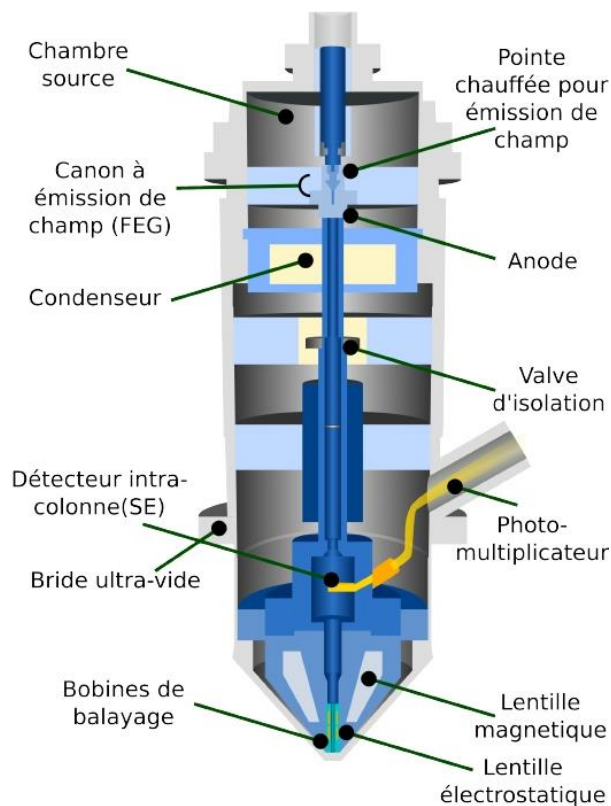


Fig. 3.1 Illustration de la géométrie interne de la colonne formant le faisceau d'électrons au sein du MEB LEO 1530 VP et comprenant le détecteur d'électrons secondaires, reprise de [210]. « SE » désigne les électrons secondaires

Au cours de la thèse, deux types de rayonnements, et donc de détecteurs, ont été employés pour construire des images MEB : l'émission d'électrons secondaires et l'émission d'électrons rétrodiffusés.

- L'émission d'électrons secondaires est due à l'arrachement par le faisceau incident d'électrons présents dans les couches superficielles du matériau. Ces électrons ont un faible niveau d'énergie. La variation de monts et vallées micrométriques en surface du matériau va jouer sur le nombre d'électrons collectés par le détecteur et donc sur l'intensité du rayonnement détecté. Le détecteur à électrons secondaires permet donc de rendre compte fidèlement par contraste de la topographie de surface du matériau.
- L'émission d'électrons rétrodiffusés par le matériau résulte de l'interaction quasi élastique entre le faisceau électronique incident et les noyaux atomiques du matériau. Les électrons sont réémis dans une direction proche de leur direction d'origine avec peu de perte d'énergie. Ces électrons sont émis depuis une zone plus profonde de la poire d'interaction. Les noyaux atomiques les plus lourds rétrodiffusent plus d'électrons que les noyaux atomiques les plus légers. Le détecteur des électrons rétrodiffusés reçoit

plus de rayonnement de ces atomes. Cela permet de discriminer la nature chimique des atomes constituant le matériau par contraste à l'image.

Un troisième type de détecteur a été utilisé pour pouvoir analyser plus finement la chimie des matériaux. Il s'agit d'un spectromètre de rayons X à dispersion d'énergie (EDS). L'émission de rayons X se produit lors de la désexcitation des couches atomiques internes du matériau suite à l'interaction avec le faisceau d'électrons. Ces rayons sont collectés par le spectromètre. Ce spectromètre émet ensuite des raies d'énergie proportionnelles à l'énergie des rayons X détectés. Chaque niveau d'énergie des rayons X est propre à la couche atomique désexcitée les ayant engendrés. Il est donc possible de connaître la nature exacte et la concentration des éléments atomiques constituant le matériau sur la zone analysée par le spectromètre. Des cartographies par élément atomique et des pointés spectraux sont produits sur certaines images MEB.

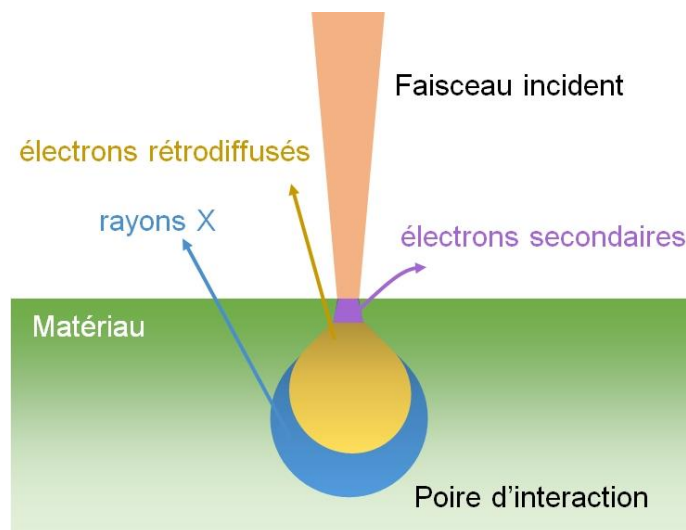


Fig. 3.2 Illustration des types de rayonnement émis et leurs lieux d'émission dans la poire d'interaction lors des observations au MEB

Trois MEB ont été utilisés lors de cette thèse :

- L'IT300 LV de la marque JEOL (JEOL Europe, Croissy-sur-Seine, France) a permis d'étudier les revêtements sous électrons secondaires et rétrodiffusés. Ce microscope accueille également un spectromètre de rayons X qui a permis de faire les analyses EDS
- Le LEO 1530 VP (Zeiss, Oberkochen, Allemagne) accorde une plus grande résolution que le MEB IT300 car il travaille à plus basse tension. Ce MEB a permis d'observer en détails les matériaux submicroniques et nanométriques, notamment les poudres, les particules fondues et les splats, en électrons secondaires.
- Le FEI Quanta 450 FEG (FELMI-ZFE, Graz, Autriche) a pu être employé en remplacement de l'IT300 LV pour l'observation des revêtements sous électrons secondaires et rétrodiffusés

3.2. Préparation des échantillons

Préalablement à l'observation au MEB, les échantillons denses (revêtements), les poudres ou les splats doivent être préparés.

Les poudres ont été mises en suspension puis injectées à l'aide d'une micropipette sur un plot métallique. La suspension sèche ensuite à l'air. Une fois la surface sèche, le plot est métallisé par pulvérisation cathodique d'une couche de platine de 10nm. Cette couche permettra de conduire efficacement les électrons lors de l'observation au MEB.

Les revêtements ont, eux, été observés en section. Pour cela, ils sont d'abord enrobés à l'aide d'une résine durcissante dans un moule de 25mm de diamètre. La résine employée est une résine époxy nommée Epothin 2 (Buehler, Esslingen, Allemagne). Une fois les échantillons pris dans la résine, ils sont découpés dans l'épaisseur à l'aide d'une micro-tronçonneuse (modèle PowerPro 4000, Buehler) et d'une scie diamantée ou résinoïde, selon la nature du substrat sur lequel repose le revêtement (scie diamantée pour la découpe des substrats céramiques, scie résinoïde pour la découpe de substrats métalliques). Le revêtement est placé face à la scie en décrivant un angle de 45° par rapport à l'horizontale. La vitesse de rotation et d'avance de découpe données à la scie sont respectivement de 1200tr·min⁻¹ et 1,2mm·min⁻¹. Suite à cette découpe la surface lisse obtenue est polie manuellement à l'aide de 3 papiers SiC de rugosité standardisée P1200 (15µm), P2500 (10µm) et P4000 (5µm) sur une polisseuse rotative (modèle IsoMet 4000, Buehler). Le polissage est effectué pendant 4min pour chaque papier selon un même sens de polissage parallèle à la normale du substrat. La vitesse de rotation de la polisseuse est graduellement augmentée de 50 à 90tr·min⁻¹ avec un pas de 20tr·min⁻¹ entre chaque papier. Un dernier polissage est effectué à l'aide d'un drap en feutre et d'une suspension d'alumine colloïdale (diamètre médian en volume de 1µm) sur la polisseuse rotative. La durée de ce polissage est aussi de 4min et la vitesse est montée à 110tr·min⁻¹. Enfin, les revêtements, enrobés et polis, sont nettoyés à l'éthanol dans un bain ultrasons puis métallisés de la même manière que pour les poudres.

L'observation des splats a simplement nécessité la métallisation préalable des substrats sur lesquels ils ont été recueillis au cours de la projection plasma de suspensions. Cette métallisation est identique à celle explicitée pour les poudres.

Annexe 2 : Cartographies EDS des revêtements

A la suite sont rassemblées les cartographies EDS effectuées sur les revêtements composites pour l'ensemble des éléments recherchés. Ces cartographies ont été faites après tir puis après traitement thermique à 1250°C pendant 1h.

1. Cartographies après tir

1.1. Revêtements GZ – SiC

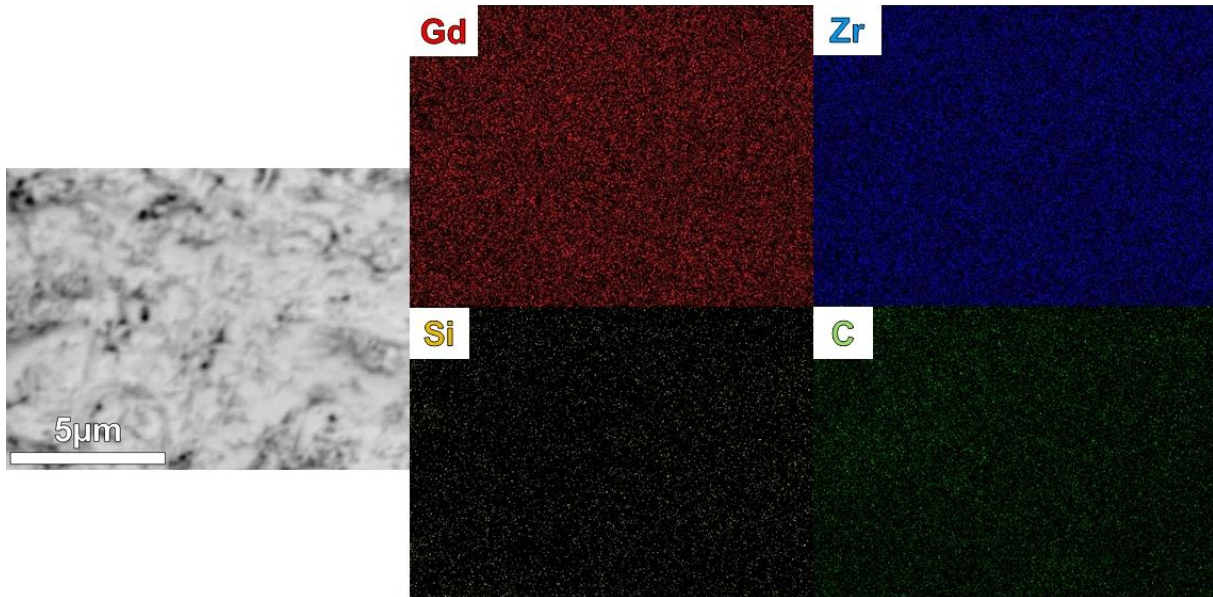


Fig. 1.1 Cartographies EDS du revêtement contenant $\leq 5\%$ SiC

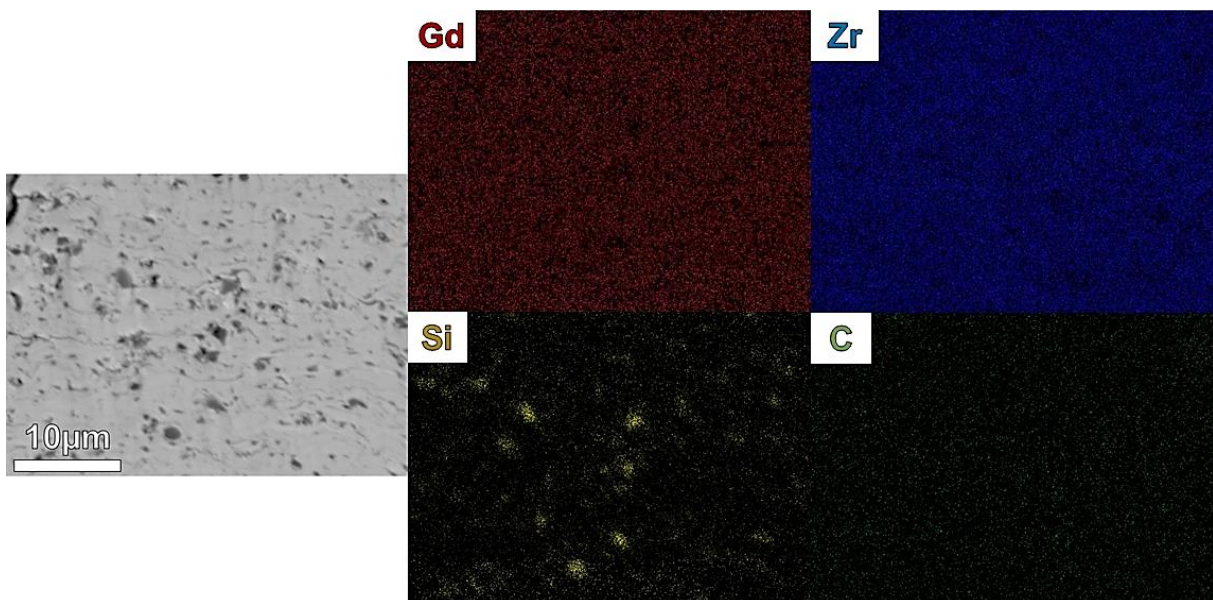


Fig. 1.2 Cartographies EDS du revêtement contenant $\leq 15\%$ SiC

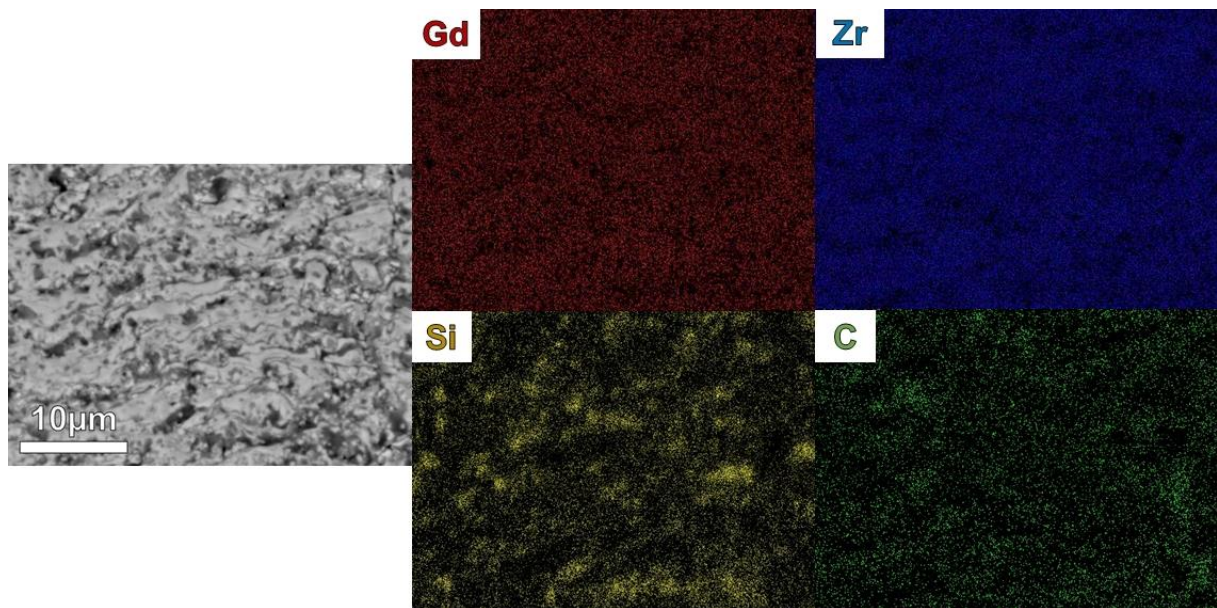


Fig. 1.3 Cartographies EDS du revêtement contenant $\leq 50\%$ m. SiC

1.2. Revêtements GZ – CaF₂

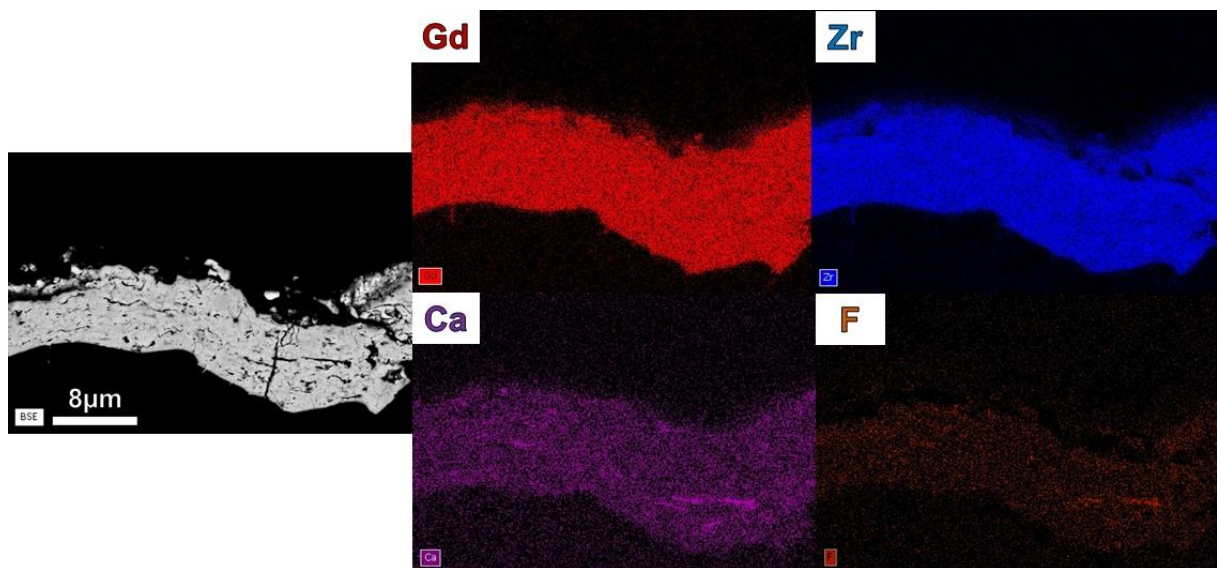


Fig. 1.4 Cartographies EDS du revêtement contenant $\leq 5\%$ m. CaF₂

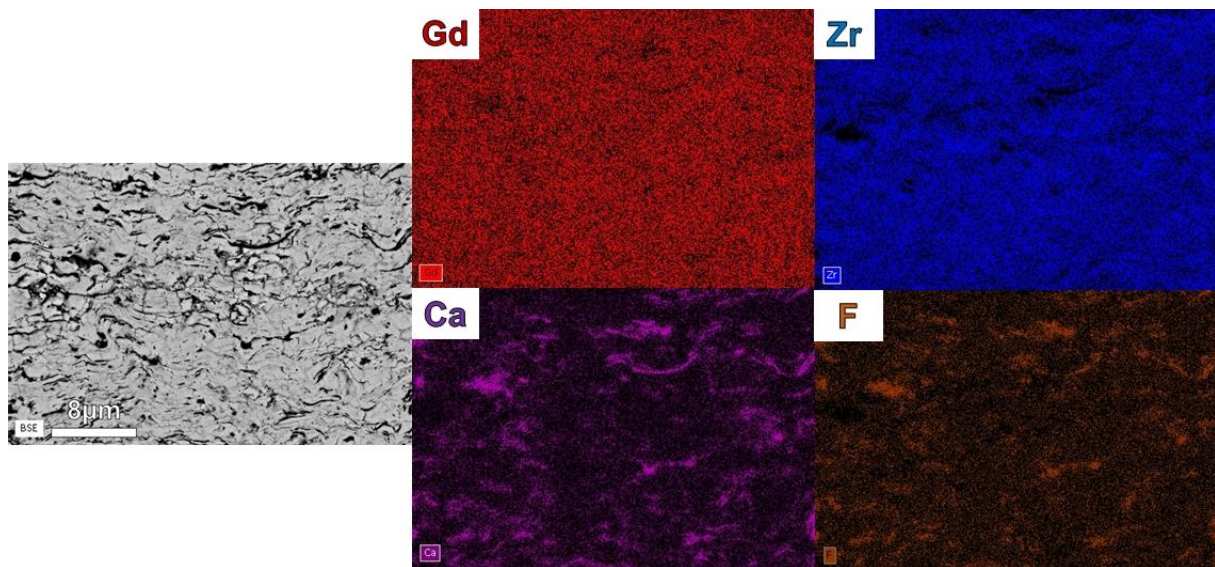


Fig. 1.5 Cartographies EDS du revêtement contenant $\leq 15\%$ CaF_2

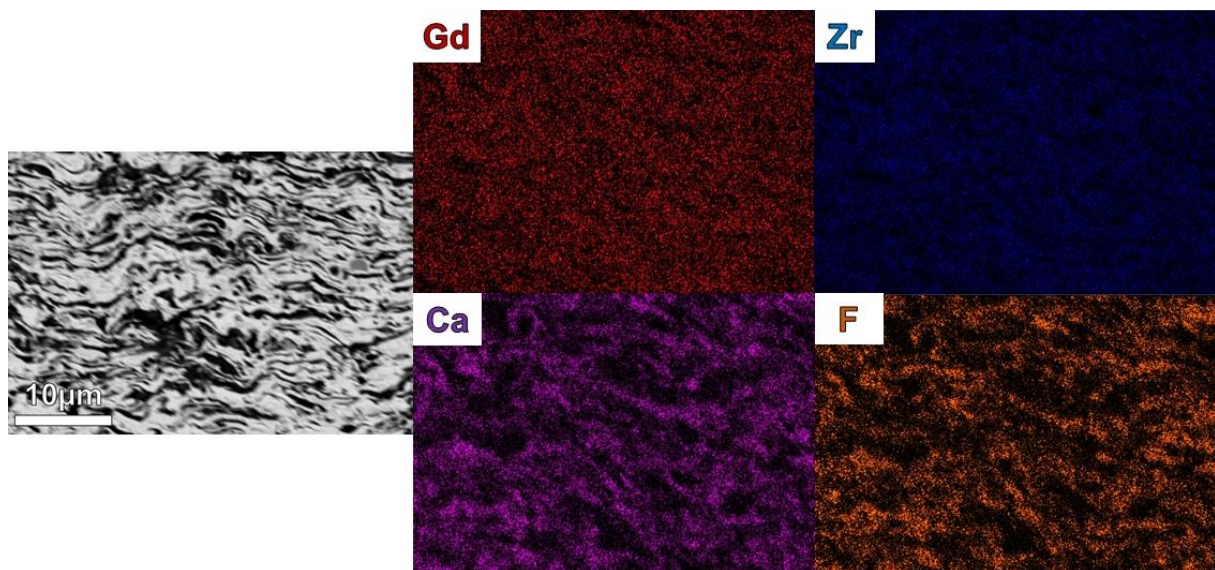


Fig. 1.6 Cartographies EDS du revêtement contenant $\leq 50\%$ CaF_2

2. Cartographies après traitement thermique

2.1. Revêtements GZ – SiC

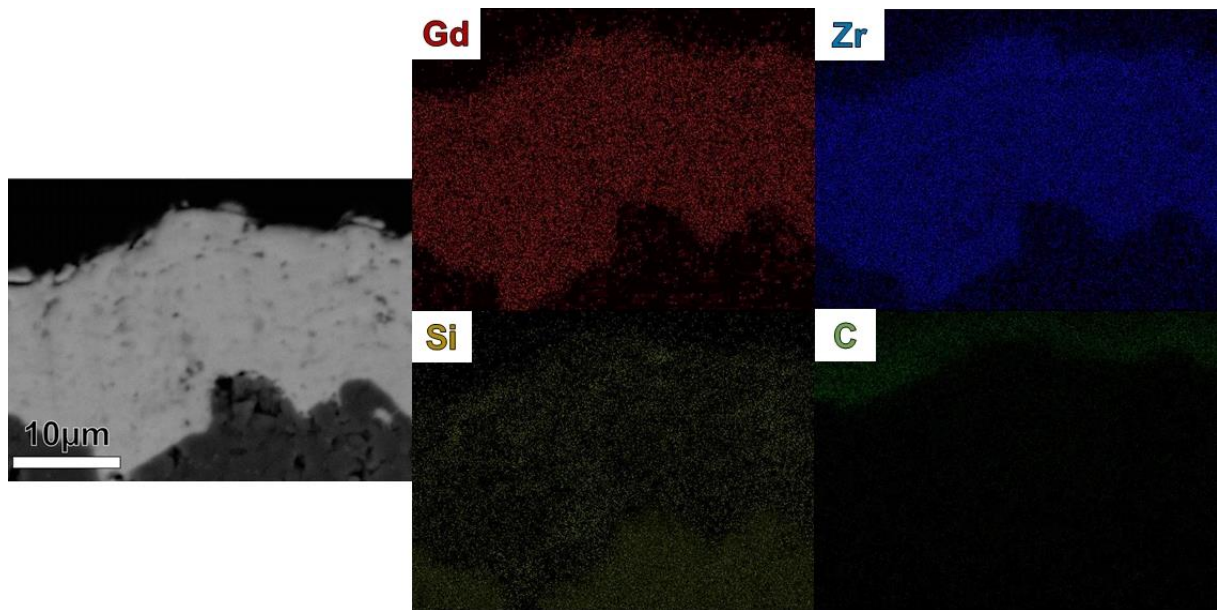


Fig. 2.1 Cartographies EDS du revêtement contenant $\leq 5\%$ m. SiC après traitement thermique à 1250°C pendant 1h

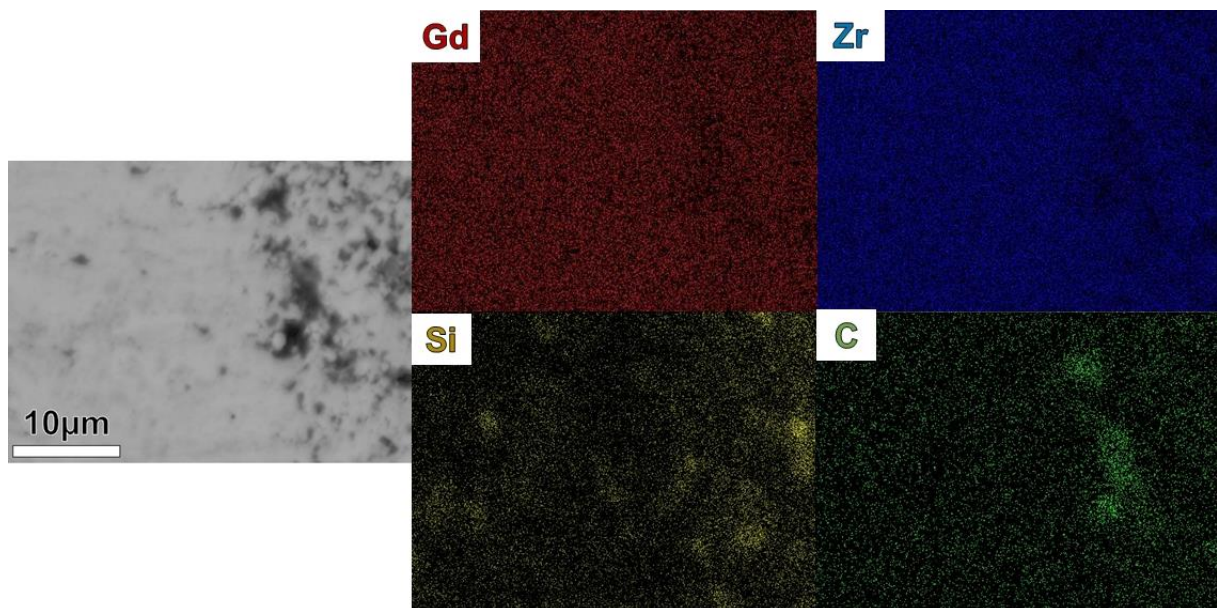


Fig. 2.2 Cartographies EDS du revêtement contenant $\leq 15\%$ m. SiC après traitement thermique à 1250°C pendant 1h

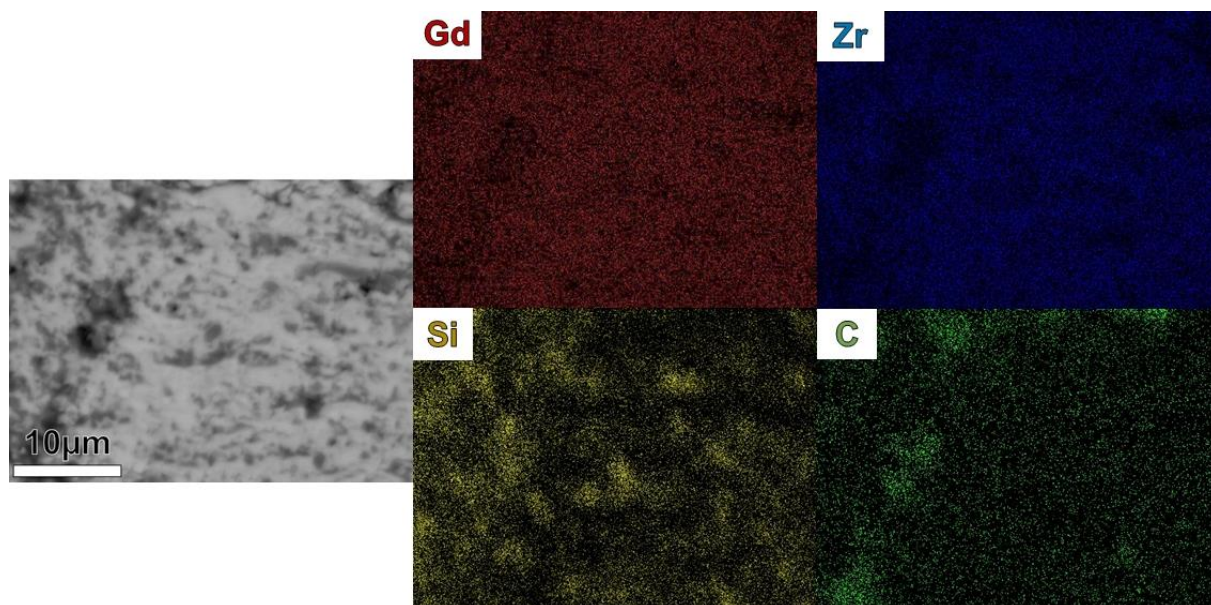


Fig. 2.3 Cartographies EDS du revêtement contenant $\leq 50\%$ m. SiC après traitement thermique à 1250°C pendant 1h

2.2. Revêtements GZ – CaF₂

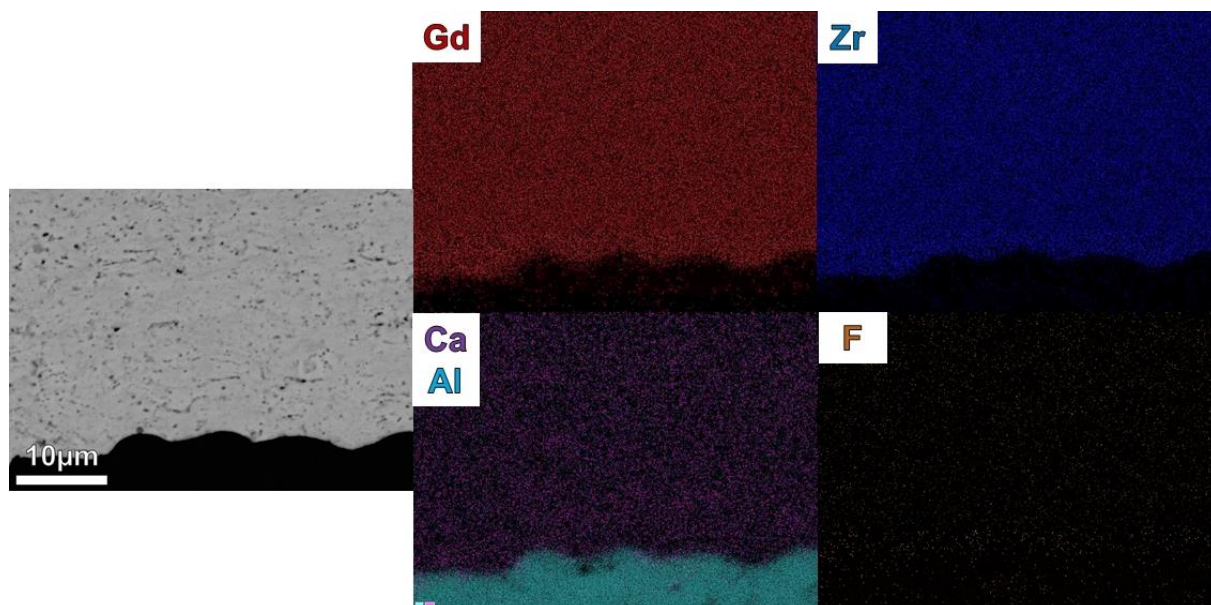


Fig. 2.4 Cartographies EDS du revêtement contenant $\leq 5\%$ m. CaF₂ après traitement thermique à 1250°C pendant 1h

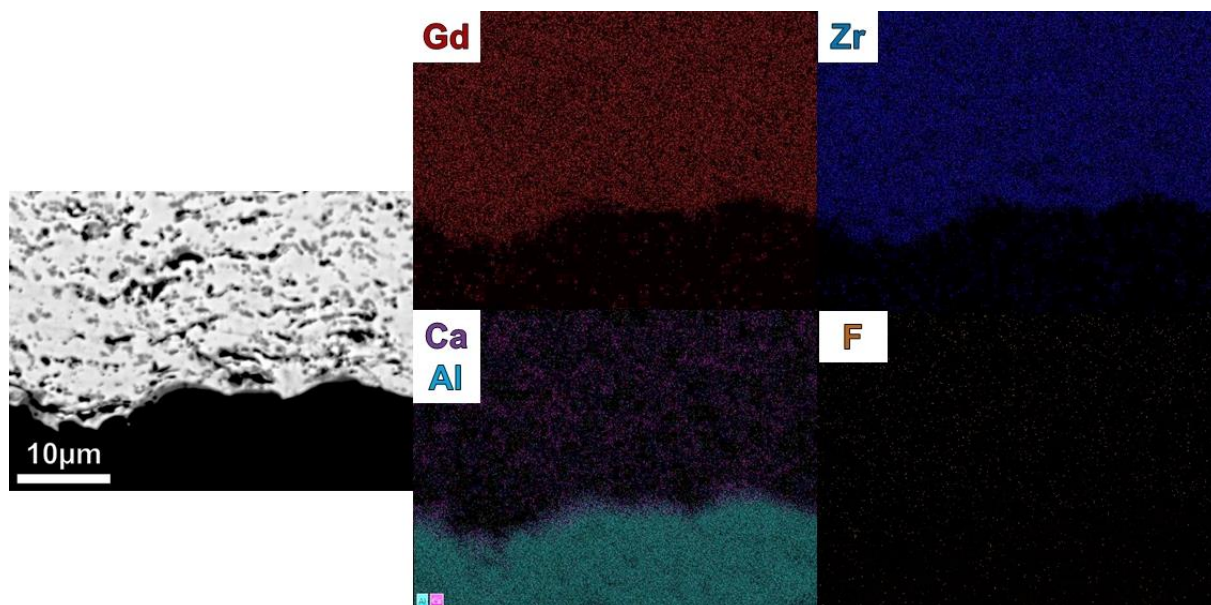


Fig. 2.5 Cartographies EDS du revêtement contenant $\leq 15\%$ CaF_2 après traitement thermique à 1250°C pendant 1h

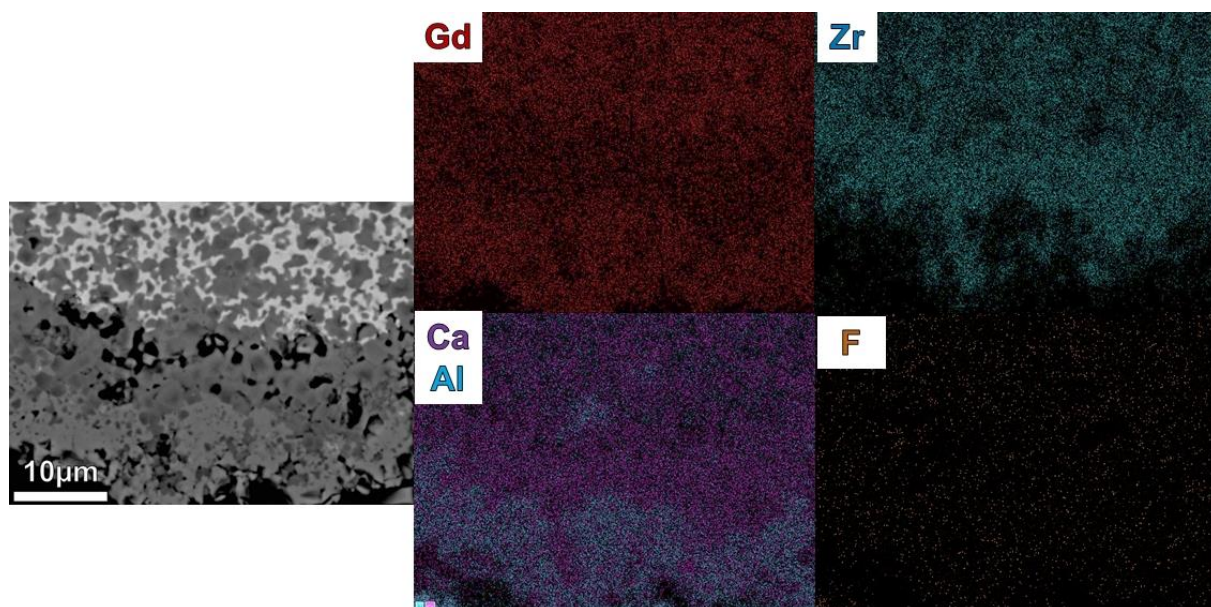


Fig. 2.6 Cartographies EDS du revêtement contenant $\leq 50\%$ CaF_2 après traitement thermique à 1250°C pendant 1h

Références

- [1] B. Bernard, Barrières thermiques par projection plasma de suspensions : développement et caractérisation de microstructures à faible conductivité thermique, thesis, Université de Lorraine, 2016.
- [2] D.R. Clarke, C.G. Levi, Materials Design for the Next Generation Thermal Barrier Coatings, *Annu. Rev. Mater. Res.* 33 (2003) 383–417.
- [3] A. Feuerstein, J. Knapp, T. Taylor, A. Ashary, A. Bolcavage, N. Hitchman, Technical and Economical Aspects of Current Thermal Barrier Coating Systems for Gas Turbine Engines by Thermal Spray and EBPVD: A Review, *J. Therm. Spray Technol.* 17 (2008) 199–213.
- [4] J.R. Nicholls, Advances in Coating Design for High-Performance Gas Turbines, *MRS Bull.* 28 (2003) 659–670.
- [5] T.M. Pollock, D.M. Lipkin, K.J. Hemker, Multifunctional coating interlayers for thermal-barrier systems, *MRS Bull.* 37 (2012) 923–931.
- [6] J.W. Adams, H.H. Nakamura, R.P. Ingel, R.W. Rice, Thermal Expansion Behavior of single-Crystal Zirconia, *J. Am. Ceram. Soc.* 68 (1985) C-228–C-231.
- [7] J.-F. Bisson, D. Fournier, M. Poulain, O. Lavigne, R. Mévrel, Thermal Conductivity of Yttria–Zirconia Single Crystals, Determined with Spatially Resolved Infrared Thermography, *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (2000) 1993–1998.
- [8] H.G. Scott, Phase relationships in the zirconia-yttria system, *J. Mater. Sci.* 10 (1975) 1527–1535.
- [9] S. Stecura, Optimization of the NiCrAl-Y/ZrO-Y₂O₃ thermal barrier system, in: Cincinnati, OH, United States, 1985.
- [10] A. Bennett, F.C. Roriz, A.B. Thakker, A philosophy for thermal barrier coating design and its corroboration by 10 000 h service experience on RB211 nozzle guide vanes, *Surf. Coat. Technol.* 32 (1987) 359–375.
- [11] R. Taylor, J.R. Brandon, P. Morrell, Microstructure, composition and property relationships of plasma-sprayed thermal barrier coatings, *Surf. Coat. Technol.* 50 (1992) 141–149.
- [12] M.P. Bacos, J.M. Dorvaux, S. Landais, O. Lavigne, R. Mévrel, M. Poulain, C. Rio, M.H. Vidal-Sétif, 10 Years-activities at Onera on advanced thermal barrier coatings, *AerospaceLab.* (2011) 1–14.
- [13] D.M. Lipkin, J.A. Krogstad, Y. Gao, C.A. Johnson, W.A. Nelson, C.G. Levi, Phase Evolution upon Aging of Air-Plasma Sprayed t'-Zirconia Coatings: I—Synchrotron X-Ray Diffraction, *J. Am. Ceram. Soc.* 96 (2013) 290–298.
- [14] C.G. Levi, Emerging materials and processes for thermal barrier systems, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 8 (2004) 77–91.
- [15] M.P. Bacos, J.M. Dorvaux, O. Lavigne, R. Mévrel, M. Poulain, C. Rio, M.H. Vidal-Sétif, Performance and degradation mechanisms of thermal barrier coatings for turbine blades: a review of Onera Activities, *AerospaceLab.* (2011) 1–11.
- [16] A.G. Evans, D.R. Mumm, J.W. Hutchinson, G.H. Meier, F.S. Pettit, Mechanisms controlling the durability of thermal barrier coatings, *Prog. Mater. Sci.* 46 (2001) 505–553.
- [17] R. Vaßen, M.O. Jarligo, T. Steinke, D.E. Mack, D. Stöver, Overview on advanced thermal barrier coatings, *Surf. Coat. Technol.* 205 (2010) 938–942.

- [18] S. Krämer, J. Yang, C.G. Levi, C.A. Johnson, Thermochemical Interaction of Thermal Barrier Coatings with Molten CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ (CMAS) Deposits, *J. Am. Ceram. Soc.* 89 (2006) 3167–3175.
- [19] U. Schulz, Phase Transformation in EB-PVD Yttria Partially Stabilized Zirconia Thermal Barrier Coatings during Annealing, *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (2000) 904–910.
- [20] J.R. Brandon, R. Taylor, Phase stability of zirconia-based thermal barrier coatings part I. Zirconia-yttria alloys, *Surf. Coat. Technol.* 46 (1991) 75–90.
- [21] J.R. VanValzah, H.E. Eaton, Cooling rate effects on the tetragonal to monoclinic phase transformation in aged plasma-sprayed yttria partially stabilized zirconia, *Surf. Coat. Technol.* 46 (1991) 289–300.
- [22] V. Lughi, V.K. Tolpygo, D.R. Clarke, Microstructural aspects of the sintering of thermal barrier coatings, *Mater. Sci. Eng. A.* 368 (2004) 212–221.
- [23] A. Azzopardi, R. Mévrel, B. Saint-Ramond, E. Olson, K. Stiller, Influence of aging on structure and thermal conductivity of Y-PSZ and Y-FSZ EB-PVD coatings, *Surf. Coat. Technol.* 177–178 (2004) 131–139.
- [24] R.G. Hutchinson, N.A. Fleck, A.C.F. Cocks, A sintering model for thermal barrier coatings, *Acta Mater.* 54 (2006) 1297–1306.
- [25] M.P. Borom, C.A. Johnson, L.A. Peluso, Role of environment deposits and operating surface temperature in spallation of air plasma sprayed thermal barrier coatings, *Surf. Coat. Technol.* 86 (1996) 116–126.
- [26] A. Aygun, A.L. Vasiliev, N.P. Padture, X. Ma, Novel thermal barrier coatings that are resistant to high-temperature attack by glassy deposits, *Acta Mater.* 55 (2007) 6734–6745.
- [27] M.H. Vidal-Sétif, C. Rio, D. Boivin, O. Lavigne, Microstructural characterization of the interaction between 8YPSZ (EB-PVD) thermal barrier coatings and a synthetic CAS, *Surf. Coat. Technol.* 239 (2014) 41–48.
- [28] F.H. Stott, R. Taylor, D.J. de Wet, The effects of molten silicate deposits on the stability of thermal barrier coatings for turbine applications at very high temperatures, in: *Proc. Adv. Mater.*, 1992.
- [29] F.H. Stott, D.J. De Wet, R. Taylor, Degradation of Thermal-Barrier Coatings at Very High Temperatures., *MRS Bull.* 19 (1994) 46–49.
- [30] U. Schulz, W. Braue, Degradation of La₂Zr₂O₇ and other novel EB-PVD thermal barrier coatings by CMAS (CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂) and volcanic ash deposits, *Surf. Coat. Technol.* 235 (2013) 165–173.
- [31] T. Strangman, D. Raybould, A. Jameel, W. Baker, Damage mechanisms, life prediction, and development of EB-PVD thermal barrier coatings for turbine airfoils, *Surf. Coat. Technol.* 202 (2007) 658–664.
- [32] M. Craig, N.L. Ndamka, R.G. Wellman, J.R. Nicholls, CMAS degradation of EB-PVD TBCs: The effect of basicity, *Surf. Coat. Technol.* 270 (2015) 145–153.
- [33] N.L. Ndamka, R.G. Wellman, J.R. Nicholls, The degradation of thermal barrier coatings by molten deposits: introducing the concept of basicity, *Mater. High Temp.* 33 (2016) 44–50.
- [34] M.H. Vidal-Setif, N. Chellah, C. Rio, C. Sanchez, O. Lavigne, Calcium–magnesium–alumino-silicate (CMAS) degradation of EB-PVD thermal barrier coatings: Characterization of CMAS damage on ex-service high pressure blade TBCs, *Surf. Coat. Technol.* 208 (2012) 39–45.
- [35] S. Abdelouhab, R. Podor, C. Rapin, M.J. Toplis, P. Berthod, M. Vilasi, Determination of Na₂O activities in silicate melts by EMF measurements, *J. Non-Cryst. Solids.* 354 (2008) 3001–3011.

- [36] C. Petitjean, P.-J. Panteix, C. Rapin, M. Vilasi, R. Podor, Electrochemical behavior of glass melts: application to corrosion processes, in: Angeli, F, Delaye, JM, Schuller, S, Pinet, O, Rebiscoul, D, Gin, S, Peugeot, S (Eds.), 2ND Int. SUMMER Sch. Nucl. GLASS WASTEFORM Struct. Prop. LONG-TERM Behav. SUMGLASS 2013, <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-01291819>, 2014: pp. 101–110.
- [37] E. Schmucker, V. Szczepan, L. Martinelli, C. Petitjean, P.J. Panteix, S. Ben Lagha, M. Vilasi, Kinetic modelling of Cr₂O₃ growth on a Ni-30Cr alloy in silicate melts, *Corros. Sci.* 175 (2020) 108873.
- [38] N. Chellah, M.H. Vidal-Setif, C. Petitjean, P.J. Panteix, C. Rapin, M. Vilasi, Calcium-Magnesium-Alumino-Silicate (CMAS) degradation of thermal barrier coatings: solubility of different oxides from ZrO₂-Nd₂O₃ system in a model CMAS, in: *Les Embiez*, 2012.
- [39] F. Perrudin, Étude de la dissolution de diverses terres rares dans des liquides silicatés (CMAS) de composition variable: contribution au développement des barrières thermiques en ZrO₂-RE₂O₃ (RE=La-Lu), thesis, Université de Lorraine, 2018.
- [40] S. Krämer, S. Faulhaber, M. Chambers, D.R. Clarke, C.G. Levi, J.W. Hutchinson, A.G. Evans, Mechanisms of cracking and delamination within thick thermal barrier systems in aero-engines subject to calcium-magnesium-alumino-silicate (CMAS) penetration, *Mater. Sci. Eng. A.* 490 (2008) 26–35.
- [41] H. Peng, L. Wang, L. Guo, W. Miao, H. Guo, S. Gong, Degradation of EB-PVD thermal barrier coatings caused by CMAS deposits, *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* 22 (2012) 461–467.
- [42] G. Mauer, M.O. Jarligo, D.E. Mack, R. Vaßen, Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings: New Materials, Processing Issues, and Solutions, *J. Therm. Spray Technol.* 22 (2013) 646–658.
- [43] L. Guo, M. Li, Y. Cheng, C. Zhang, S. He, Y. Zhang, F. Ye, Plasma sprayed nanostructured GdPO₄ thermal barrier coatings: Preparation microstructure and CMAS corrosion resistance, *J. Am. Ceram. Soc.* 100 (2017) 4209–4218.
- [44] L. Guo, Z. Yan, Z. Li, J. Yu, Q. Wang, M. Li, F. Ye, GdPO₄ as a novel candidate for thermal barrier coating applications at elevated temperatures, *Surf. Coat. Technol.* 349 (2018) 400–406.
- [45] M.R. Winter, D.R. Clarke, Oxide Materials with Low Thermal Conductivity, *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (2007) 533–540.
- [46] A. Pragatheeswaran, P.V. Ananthapadmanabhan, Y. Chakravarthy, S. Bhandari, V. Chaturvedi, N. A., K. Ramachandran, Plasma spray-deposited lanthanum phosphate coatings for protection against molten uranium corrosion, *Surf. Coat. Technol.* 265 (2015) 166–173.
- [47] E. Bakan, R. Vaßen, Ceramic Top Coats of Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings: Materials, Processes, and Properties, *J. Therm. Spray Technol.* 26 (2017) 992–1010.
- [48] D. Zhu, Design and Performance Optimizations of Advanced Erosion-Resistant Low Conductivity Thermal Barrier Coatings for Rotorcraft Engines, 2012.
- [49] M.P. Schmitt, A.K. Rai, D. Zhu, M.R. Dorfman, D.E. Wolfe, Thermal conductivity and erosion durability of composite two-phase air plasma sprayed thermal barrier coatings, *Surf. Coat. Technol.* 279 (2015) 44–52.
- [50] J.M. Drexler, A.L. Ortiz, N.P. Padture, Composition effects of thermal barrier coating ceramics on their interaction with molten Ca–Mg–Al–silicate (CMAS) glass, *Acta Mater.* 60 (2012) 5437–5447.

- [51] N.L. Ahlborg, D. Zhu, Calcium–magnesium aluminosilicate (CMAS) reactions and degradation mechanisms of advanced environmental barrier coatings, *Surf. Coat. Technol.* 237 (2013) 79–87.
- [52] J. Xia, L. Yang, R.T. Wu, Y.C. Zhou, L. Zhang, B.B. Yin, Y.G. Wei, On the resistance of rare earth oxide-doped YSZ to high temperature volcanic ash attack, *Surf. Coat. Technol.* 307 (2016) 534–541.
- [53] M.G. Gok, G. Goller, Microstructural characterization of GZ/CYSZ thermal barrier coatings after thermal shock and CMAS+hot corrosion test, *J. Eur. Ceram. Soc.* (2017).
- [54] A. Nieto, M. Walock, A. Ghoshal, D. Zhu, W. Gamble, B. Barnett, M. Murugan, M. Pepi, C. Rowe, R. Pegg, Layered, composite, and doped thermal barrier coatings exposed to sand laden flows within a gas turbine engine: Microstructural evolution, mechanical properties, and CMAS deposition, *Surf. Coat. Technol.* 349 (2018) 1107–1116.
- [55] P.G. Lashmi, N. Balaji, K.A. Kumar, P.V. Ananthapadmanabhan, G. Unnikrishnan, S.S. Kumar, S.T. Aruna, Solution combustion synthesis of calcia-magnesia-aluminosilicate powder and its interaction with yttria-stabilized zirconia and co-doped yttria-stabilized zirconia, *Ceram. Int.* 45 (2019) 18255–18264.
- [56] D. Michel, M.P. y Jorba, R. Collongues, Etude de la transformation ordre-desordre de la structure fluorite a la structure pyrochlore pour des phases $(1-x) \text{ZrO}_2 - x \text{Ln}_2\text{O}_3$, *Mater. Res. Bull.* 9 (1974) 1457–1468.
- [57] S. Meilicke, S. Haile, Order-Disorder Transitions in Gadolinium Zirconate: A Potential Electrolyte Material in Solid Oxide Fuel Cells, *MRS Proc.* 393 (1995) 55.
- [58] O. Fabrichnaya, H.J. Seifert, Up-Date of a Thermodynamic Database of the $\text{ZrO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ System for TBC Applications, *J. Phase Equilibria Diffus.* 32 (2011) 2–16.
- [59] N.M. Abdul-Jabbar, D.L. Poerschke, C. Gabbett, C.G. Levi, Phase equilibria in the zirconia–yttria/gadolinia–silica systems, *J. Eur. Ceram. Soc.* 38 (2018) 3286–3296.
- [60] F.X. Zhang, M. Lang, R.C. Ewing, Atomic disorder in $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ pyrochlore, *Appl. Phys. Lett.* 106 (2015) 191902.
- [61] R. Vassen, F. Traeger, D. Stöver, New Thermal Barrier Coatings Based on Pyrochlore/YSZ Double-Layer Systems, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 1 (2004) 351–361.
- [62] A.K. Misra, Durability Challenges for Next Generation of Gas Turbine Engine Materials, in: Biarritz, France, 2012.
- [63] M.P. Schmitt, A.K. Rai, R. Bhattacharya, D. Zhu, D.E. Wolfe, “Multilayer thermal barrier coating (TBC) architectures utilizing rare earth doped YSZ and rare earth pyrochlores,” *Surf. Coat. Technol.* 251 (2014) 56–63.
- [64] S. Mahade, N. Curry, S. Björklund, N. Markocsan, P. Nylén, R. Vaßen, Erosion Performance of Gadolinium Zirconate-Based Thermal Barrier Coatings Processed by Suspension Plasma Spray, *J. Therm. Spray Technol.* 26 (2017) 108–115.
- [65] R.M. Leckie, S. Krämer, M. Rühle, C.G. Levi, Thermochemical compatibility between alumina and $\text{ZrO}_2\text{-GdO}_3/2$ thermal barrier coatings, *Acta Mater.* 53 (2005) 3281–3292.
- [66] A.U. Munawar, U. Schulz, G. Cerri, H. Lau, Microstructure and cyclic lifetime of Gd and Dy-containing EB-PVD TBCs deposited as single and double-layer on various bond coats, *Surf. Coat. Technol.* 245 (2014) 92–101.
- [67] S. Krämer, J. Yang, C.G. Levi, Infiltration-Inhibiting Reaction of Gadolinium Zirconate Thermal Barrier Coatings with CMAS Melts, *J. Am. Ceram. Soc.* 91 (2008) 576–583.
- [68] C.G. Levi, Science Underpinning TBC Design for Durability in Aggressive Environments, DTIC Document, 2008.

- [69] A.D. Gledhill, K.M. Reddy, J.M. Drexler, K. Shinoda, S. Sampath, N.P. Padture, Mitigation of damage from molten fly ash to air-plasma-sprayed thermal barrier coatings, *Mater. Sci. Eng. A*. 528 (2011) 7214–7221.
- [70] J.M. Drexler, C.-H. Chen, A.D. Gledhill, K. Shinoda, S. Sampath, N.P. Padture, Plasma sprayed gadolinium zirconate thermal barrier coatings that are resistant to damage by molten Ca–Mg–Al–silicate glass, *Surf. Coat. Technol.* 206 (2012) 3911–3916.
- [71] C.G. Levi, J.W. Hutchinson, M.-H. Vidal-Sétif, C.A. Johnson, Environmental degradation of thermal-barrier coatings by molten deposits, *MRS Bull.* 37 (2012) 932–941.
- [72] P. Mechnich, W. Braue, Volcanic Ash-Induced Decomposition of EB-PVD Gd₂Zr₂O₇ Thermal Barrier Coatings to Gd-Oxyapatite, Zircon, and Gd, Fe-Zirconolite, *J. Am. Ceram. Soc.* 96 (2013) 1958–1965.
- [73] A.R. Krause, H.F. Garces, B.S. Senturk, N.P. Padture, 2ZrO₂·Y₂O₃ Thermal Barrier Coatings Resistant to Degradation by Molten CMAS: Part II, Interactions with Sand and Fly Ash, *J. Am. Ceram. Soc.* 97 (2014) 3950–3957.
- [74] H. Zhao, C.G. Levi, H.N.G. Wadley, Molten silicate interactions with thermal barrier coatings, *Surf. Coat. Technol.* 251 (2014) 74–86.
- [75] D.L. Poerschke, C.G. Levi, Effects of cation substitution and temperature on the interaction between thermal barrier oxides and molten CMAS, *J. Eur. Ceram. Soc.* 35 (2015) 681–691.
- [76] C. Jiang, E.H. Jordan, A.B. Harris, M. Gell, J. Roth, Double-Layer Gadolinium Zirconate/Yttria-Stabilized Zirconia Thermal Barrier Coatings Deposited by the Solution Precursor Plasma Spray Process, *J. Therm. Spray Technol.* 24 (2015) 895–906.
- [77] D.L. Poerschke, T.L. Barth, C.G. Levi, Equilibrium relationships between thermal barrier oxides and silicate melts, *Acta Mater.* 120 (2016) 302–314.
- [78] R. Kumar, D. Cietek, C. Jiang, J. Roth, M. Gell, E.H. Jordan, Influence of microstructure on the durability of gadolinium zirconate thermal barrier coatings using APS & SPPS processes, *Surf. Coat. Technol.* 337 (2018) 117–125.
- [79] S. Duluard, E. Delon, J.-P. Bonino, A. Malié, A. Joulia, L. Bianchi, P. Gomez, F. Ansart, Transient and steady states of Gd₂Zr₂O₇ and 2ZrO₂·Y₂O₃ (ss) interactions with calcium magnesium aluminium silicates, *J. Eur. Ceram. Soc.* 39 (2019) 1451–1462.
- [80] F. Perrudin, M.H. Vidal-Sétif, C. Rio, C. Petitjean, P.J. Panteix, M. Vilasi, Influence of rare earth oxides on kinetics and reaction mechanisms in CMAS silicate melts, *J. Eur. Ceram. Soc.* 39 (2019) 4223–4232.
- [81] D.L. Poerschke, R.W. Jackson, C.G. Levi, Silicate Deposit Degradation of Engineered Coatings in Gas Turbines: Progress Toward Models and Materials Solutions, *Annu. Rev. Mater. Res.* 47 (2017) 297–330.
- [82] S. Mahade, C. Ruelle, N. Curry, J. Holmberg, S. Björklund, N. Markocsan, P. Nylén, Understanding the effect of material composition and microstructural design on the erosion behavior of plasma sprayed thermal barrier coatings, *Appl. Surf. Sci.* 488 (2019) 170–184.
- [83] W.C. Hasz, M.P. Borom, C.A. Johnson, Protected thermal barrier coating composite with multiple coatings, US6261643B1, 2001.
- [84] A.K. Rai, R.S. Bhattacharya, D.E. Wolfe, T.J. Eden, CMAS-Resistant Thermal Barrier Coatings (TBC): CMAS-Resistant Thermal Barrier Coatings, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 7 (2009) 662–674.
- [85] L. Bianchi, A. Joulia, B.D.R.J. Bernard, Revêtement anti-cmas a efficacite renforcee, FR3067391A1, 2018.

- [86] P. Christel, A. Meunier, M. Heller, J.P. Torre, C.N. Peille, Mechanical properties and short-term in vivo evaluation of yttrium-oxide-partially-stabilized zirconia, *J. Biomed. Mater. Res.* 23 (1989) 45–61.
- [87] G.A. Gogotsi, S.N. Dub, E.E. Lomonova, B.I. Ozersky, Vickers and knoop indentation behaviour of cubic and partially stabilized zirconia crystals, *J. Eur. Ceram. Soc.* 15 (1995) 405–413.
- [88] H. Lehmann, D. Pitzer, G. Pracht, R. Vassen, D. Stöver, Thermal Conductivity and Thermal Expansion Coefficients of the Lanthanum Rare-Earth-Element Zirconate System, *J. Am. Ceram. Soc.* 86 (2003) 1338–1344.
- [89] S.R. Choi, N.P. Bansal, D. Zhu, Mechanical and Thermal Properties of Advanced Oxide Materials for Higher-Temperature Coatings Applications, in: *Adv. Ceram. Coat. Ceram.-Met. Syst. Ceram. Eng. Sci. Proc.*, John Wiley & Sons, Ltd, 2008: pp. 11–19.
- [90] M.M. Opeka, I.G. Talmy, J.A. Zaykoski, Oxidation-based materials selection for 2000°C + hypersonic aerosurfaces: Theoretical considerations and historical experience, *J. Mater. Sci.* 39 (2004) 5887–5904.
- [91] W.C. Tripp, H.C. Graham, Thermogravi metric Study of the Oxidation of ZrB₂ in the Temperature Range of 800° to 1500°C, *J. Electrochem. Soc.* 118 (1971) 1195.
- [92] W.G. Fahrenholtz, G.E. Hilmas, I.G. Talmy, J.A. Zaykoski, Refractory Diborides of Zirconium and Hafnium, *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (2007) 1347–1364.
- [93] A. Rezaie, W.G. Fahrenholtz, G.E. Hilmas, Evolution of structure during the oxidation of zirconium diboride–silicon carbide in air up to 1500°C, *J. Eur. Ceram. Soc.* 27 (2007) 2495–2501.
- [94] J.W. Zimmermann, G.E. Hilmas, W.G. Fahrenholtz, R.B. Dinwiddie, W.D. Porter, H. Wang, Thermophysical Properties of ZrB₂ and ZrB₂–SiC Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 91 (2008) 1405–1411.
- [95] D.M. Van Wie, D.G. Drewry, D.E. King, C.M. Hudson, The hypersonic environment: Required operating conditions and design challenges, *J. Mater. Sci.* 39 (2004) 5915–5924.
- [96] M. Balog, P. Šajgalik, M. Hnatko, Z. Lenčič, F. Monteverde, J. Kečkéš, J.-L. Huang, Nano-versus macro-hardness of liquid phase sintered SiC, *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 (2005) 529–534.
- [97] G. Pensl, F. Ciobanu, T. Frank, M. Krieger, S. Reshanov, F. Schmid, M. Weidner, SiC MATERIAL PROPERTIES, *Int. J. High Speed Electron. Syst.* 15 (2005) 705–745.
- [98] Z. Li, R.C. Bradt, Thermal expansion of the cubic (3C) polytype of SiC, *J. Mater. Sci.* 21 (1986) 4366–4368.
- [99] J.J. Petrovic, R.B. Roof, Fracture Toughness of a Beta-SiC Whisker, *J. Am. Ceram. Soc.* 67 (1984) C-219-C-220.
- [100] Y. Nishi, R. Doering, R. Doering, *Handbook of Semiconductor Manufacturing Technology*, CRC Press, 2017.
- [101] D.L.S. Deadmore, Hardness of CaF₂ and BaF₂ solid lubricants at 25 to 670 deg C, 1987.
- [102] J.L. Ladison, J.J. Price, J.D. Helfinstine, W.R. Rosch, Hardness, elastic modulus, and fracture toughness bulk properties in Corning calcium fluoride, in: *Opt. Microlithogr. XVIII*, International Society for Optics and Photonics, 2005: pp. 1329–1338.
- [103] J.R.A. Godinho, S. Piazzolo, M.C. Stennett, N.C. Hyatt, Sintering of CaF₂ pellets as nuclear fuel analog for surface stability experiments, *J. Nucl. Mater.* 419 (2011) 46–51.
- [104] W.C. Tripp, H.C. Graham, Oxidation of Si₃N₄ in the Range 1300° to 1500°C, *J. Am. Ceram. Soc.* 59 (1976) 399–403.
- [105] N. Claussen, J. Jahn, Mechanical Properties of Sintered and Hot-Pressed Si₃N₄-ZrO₂ Composites, *J. Am. Ceram. Soc.* 61 (1978) 94–95.

- [106] T. Sato, K. Haryu, T. Endo, M. Shimada, High-temperature oxidation of silicon nitride-based ceramics by water vapour, *J. Mater. Sci.* 22 (1987) 2635–2640.
- [107] J. Homeny, L.J. Neergaard, Mechanical Properties of β -Si₃N₄-Whisker/Si₃N₄-Matrix Composites, *J. Am. Ceram. Soc.* 73 (1990) 3493–3496.
- [108] T. Hirano, K. Niihara, Microstructure and mechanical properties of Si₃N₄/SiC composites, *Mater. Lett.* 22 (1995) 249–254.
- [109] A. Zerr, M. Kempf, M. Schwarz, E. Kroke, M. Göken, R. Riedel, Elastic Moduli and Hardness of Cubic Silicon Nitride, *J. Am. Ceram. Soc.* 85 (2002) 86–90.
- [110] J.S. Haggerty, A. Lightfoot, Opportunities for Enhancing the Thermal Conductivities of SiC and Si₃N₄ Ceramics Through Improved Processing, in: *Proc. 19th Annu. Conf. Compos. Adv. Ceram. Mater. Struct. Ceram. Eng. Sci. Proc.*, John Wiley & Sons, Ltd, 2008: pp. 475–487.
- [111] J. Cook, A. Khan, E. Lee, R. Mahapatra, Oxidation of MoSi₂-based composites, *Mater. Sci. Eng. A.* 155 (1992) 183–198.
- [112] A. Costa e Silva, M.J. Kaufman, Applications of in situ reactions to MoSi₂-based materials, *Mater. Sci. Eng. A.* 195 (1995) 75–88.
- [113] A. Mohamad, Y. Ohishi, H. Muta, K. Kurosaki, S. Yamanaka, Thermal and Mechanical Properties of α -MoSi₂ as a High-Temperature Material, *Phys. Status Solidi B.* 255 (2018) 1700448.
- [114] P. Fauchais, J.F. Coudert, M. Vardelle, A. Vardelle, A. Denoirjean, Diagnostics of thermal spraying plasma jets, *J. Therm. Spray Technol.* 1 (1992) 117–128.
- [115] E. Pfender, Fundamental studies associated with the plasma spray process, *Surf. Coat. Technol.* 34 (1988) 1–14.
- [116] R. Zhukovskii, C. Chazelas, A. Vardelle, V. Rat, Control of the Arc Motion in DC Plasma Spray Torch with a Cascaded Anode, *J. Therm. Spray Technol.* 29 (2020) 3–12.
- [117] M. Vardelle, A. Vardelle, A.C. Leger, P. Fauchais, D. Gobin, Influence of particle parameters at impact on splat formation and solidification in plasma spraying processes, *J. Therm. Spray Technol.* 4 (1995) 50–58.
- [118] L. Blanchi, A. Grimaud, F. Blein, P. Lucchèse, P. Fauchais, Comparison of plasma-sprayed alumina coatings by RF and DC plasma spraying, *J. Therm. Spray Technol.* 4 (1995) 59–66.
- [119] G. Mauer, R. Vaßen, D. Stöver, Comparison and Applications of DPV-2000 and Accuraspray-g3 Diagnostic Systems, *J. Therm. Spray Technol.* 16 (2007) 414–424.
- [120] J.F. Bisson, C. Moreau, M. Dorfman, C. Dambra, J. Mallon, Influence of hydrogen on the microstructure of plasma-sprayed yttria-stabilized zirconia coatings, *J. Therm. Spray Technol.* 14 (2005) 85–90.
- [121] R. Chidambaram Seshadri, S. Sampath, Characteristics of Conventional and Cascaded Arc Plasma Spray-Deposited Ceramic Under Standard and High-Throughput Conditions, *J. Therm. Spray Technol.* 28 (2019) 690–705.
- [122] C. Moreau, P. Gougeon, M. Lamontagne, Influence of substrate preparation on the flattening and cooling of plasma-sprayed particles, *J. Therm. Spray Technol.* 4 (1995) 25–33.
- [123] A. Vardelle, P. Fauchais, B. Dussoubs, N.J. Themelis, Heat Generation and Particle Injection in a Thermal Plasma Torch, *Plasma Chem. Plasma Process.* 18 (1998) 551–574.
- [124] M. Vardelle, P. Fauchais, A. Vardelle, K.-I. Li, B. Dussoubs, N.J. Themelis, Controlling particle injection in plasma spraying, *J. Therm. Spray Technol.* 10 (2001) 267–284.

- [125] M. Aghasibeig, F. Tarasi, R.S. Lima, A. Dolatabadi, C. Moreau, A Review on Suspension Thermal Spray Patented Technology Evolution, *J. Therm. Spray Technol.* 28 (2019) 1579–1605.
- [126] P. Fauchais, R. Etchart-Salas, V. Rat, J.F. Coudert, N. Caron, K. Wittmann-Ténèze, Parameters Controlling Liquid Plasma Spraying: Solutions, Sols, or Suspensions, *J. Therm. Spray Technol.* 17 (2008) 31–59.
- [127] P. Fauchais, G. Montavon, R.S. Lima, B.R. Marple, Engineering a new class of thermal spray nano-based microstructures from agglomerated nanostructured particles, suspensions and solutions: an invited review, *J. Phys. Appl. Phys.* 44 (2011) 093001.
- [128] J. Fazilleau, C. Delbos, V. Rat, J.F. Coudert, P. Fauchais, B. Pateyron, Phenomena Involved in Suspension Plasma Spraying Part 1: Suspension Injection and Behavior, *Plasma Chem. Plasma Process.* 26 (2006) 371–391.
- [129] P. Fauchais, V. Rat, J.-F. Coudert, R. Etchart-Salas, G. Montavon, Operating parameters for suspension and solution plasma-spray coatings, *Surf. Coat. Technol.* 202 (2008) 4309–4317.
- [130] C. Delbos, J. Fazilleau, V. Rat, J.F. Coudert, P. Fauchais, B. Pateyron, Phenomena Involved in Suspension Plasma Spraying Part 2: Zirconia Particle Treatment and Coating Formation, *Plasma Chem. Plasma Process.* 26 (2006) 393–414.
- [131] S. Begoc, J. Dehouve, W. Duarte, S. Goutier, A. Joulia, E. Lafontaine, E. Renard, S. Rossignol, M. Vardelle, Procédé De Depot De Revêtement Sur Un Substrat, FR3044019A1, 2017.
- [132] Y. Zhao, D. Li, X. Zhong, H. Zhao, L. Wang, F. Shao, C. Liu, S. Tao, Thermal shock behaviors of YSZ thick thermal barrier coatings fabricated by suspension and atmospheric plasma spraying, *Surf. Coat. Technol.* 249 (2014) 48–55.
- [133] R. Chidambaram Seshadri, G. Dwivedi, V. Viswanathan, S. Sampath, Characterizing Suspension Plasma Spray Coating Formation Dynamics through Curvature Measurements, *J. Therm. Spray Technol.* 25 (2016) 1666–1683.
- [134] P. Sokołowski, S. Kozerski, L. Pawłowski, A. Ambroziak, The key process parameters influencing formation of columnar microstructure in suspension plasma sprayed zirconia coatings, *Surf. Coat. Technol.* 260 (2014) 97–106.
- [135] A. Joulia, W. Duarte, S. Goutier, M. Vardelle, A. Vardelle, S. Rossignol, Tailoring the Spray Conditions for Suspension Plasma Spraying, *J. Therm. Spray Technol.* 24 (2015) 24–29.
- [136] A. Ganvir, N. Curry, S. Björklund, N. Markocsan, P. Nylén, Characterization of Microstructure and Thermal Properties of YSZ Coatings Obtained by Axial Suspension Plasma Spraying (ASPS), *J. Therm. Spray Technol.* 24 (2015) 1195–1204.
- [137] B. Bernard, L. Bianchi, A. Malié, A. Joulia, B. Rémy, Columnar suspension plasma sprayed coating microstructural control for thermal barrier coating application, *J. Eur. Ceram. Soc.* 36 (2016) 1081–1089.
- [138] X. Chen, S. Kuroda, T. Ohnuki, H. Araki, M. Watanabe, Y. Sakka, Effects of Processing Parameters on the Deposition of Yttria Partially Stabilized Zirconia Coating During Suspension Plasma Spray, *J. Am. Ceram. Soc.* 99 (2016) 3546–3555.
- [139] D. Zhou, O. Guillon, R. Vaßen, Development of YSZ Thermal Barrier Coatings Using Axial Suspension Plasma Spraying, *Coatings*. 7 (2017) 120.
- [140] B. Bernard, A. Quet, L. Bianchi, A. Joulia, A. Malié, V. Schick, B. Rémy, Thermal insulation properties of YSZ coatings: Suspension Plasma Spraying (SPS) versus Electron Beam Physical Vapor Deposition (EB-PVD) and Atmospheric Plasma Spraying (APS), *Surf. Coat. Technol.* (2016).

- [141] B. Bernard, A. Quet, L. Bianchi, V. Schick, A. Joulia, A. Malié, B. Rémy, Effect of Suspension Plasma-Sprayed YSZ Columnar Microstructure and Bond Coat Surface Preparation on Thermal Barrier Coating Properties, *J. Therm. Spray Technol.* 26 (2017) 1025–1037.
- [142] N. Curry, K. VanEvery, T. Snyder, N. Markocsan, Thermal Conductivity Analysis and Lifetime Testing of Suspension Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings, *Coatings*. 4 (2014) 630–650.
- [143] A. Ganvir, N. Curry, S. Govindarajan, N. Markocsan, Characterization of Thermal Barrier Coatings Produced by Various Thermal Spray Techniques Using Solid Powder, Suspension, and Solution Precursor Feedstock Material, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 13 (2016) 324–332.
- [144] R.S. Lima, B.M.H. Guerreiro, M. Aghasibeig, Microstructural Characterization and Room-Temperature Erosion Behavior of As-Deposited SPS, EB-PVD and APS YSZ-Based TBCs, *J. Therm. Spray Technol.* 28 (2019) 223–232.
- [145] S. Mahade, N. Curry, S. Björklund, N. Markocsan, P. Nylén, Thermal conductivity and thermal cyclic fatigue of multilayered Gd₂Zr₂O₇/YSZ thermal barrier coatings processed by suspension plasma spray, *Surf. Coat. Technol.* 283 (2015) 329–336.
- [146] S. Mahade, N. Curry, S. Björklund, N. Markocsan, P. Nylén, R. Vaßen, Functional performance of Gd₂Zr₂O₇/YSZ multi-layered thermal barrier coatings deposited by suspension plasma spray, *Surf. Coat. Technol.* (2016).
- [147] F. Caio, C. Moreau, Influence of Substrate Shape and Roughness on Coating Microstructure in Suspension Plasma Spray, *Coatings*. 9 (2019) 746.
- [148] C.W. Kang, H.W. Ng, S.C.M. Yu, Imaging diagnostics study on obliquely impacting plasma-sprayed particles near to the substrate, *J. Therm. Spray Technol.* 15 (2006) 118–130.
- [149] M. Vardelle, A. Vardelle, P. Fauchais, Spray parameters and particle behavior relationships during plasma spraying, *J. Therm. Spray Technol.* 2 (1993) 79–91.
- [150] J. Oberste-Berghaus, S. Bouaricha, J.-G. Legoux, C. Moreau, Injection conditions and in-flight particle states in suspension plasma spraying of alumina and zirconia nano-ceramics, in: Basel, 2005: pp. 2–4.
- [151] C.W. Kang, H.W. Ng, S.C.M. Yu, Comparative Study of Plasma Spray Flow Fields and Particle Behavior Near to Flat Inclined Substrates, *Plasma Chem. Plasma Process.* 26 (2006) 149–175.
- [152] R. Etchart-Salas, V. Rat, J.F. Coudert, P. Fauchais, N. Caron, K. Wittman, S. Alexandre, Influence of Plasma Instabilities in Ceramic Suspension Plasma Spraying, *J. Therm. Spray Technol.* 16 (2007) 857–865.
- [153] S.L. Anderson, E.K. Longmire, Particle motion in the stagnation zone of an impinging air jet, *J. Fluid Mech.* 299 (1995) 333–366.
- [154] W. Burwash, W. Finlay, E. Matida, Deposition of Particles by a Confined Impinging Jet onto a Flat Surface at $Re = 10^4$, *Aerosol Sci. Technol.* 40 (2006) 147–156.
- [155] M. Jadidi, M. Mousavi, S. Moghtadernejad, A. Dolatabadi, A Three-Dimensional Analysis of the Suspension Plasma Spray Impinging on a Flat Substrate, *J. Therm. Spray Technol.* 24 (2015) 11–23.
- [156] M. Jadidi, A.Z. Yeganeh, A. Dolatabadi, Numerical Study of Suspension HVOF Spray and Particle Behavior Near Flat and Cylindrical Substrates, *J. Therm. Spray Technol.* 27 (2018) 59–72.
- [157] H. Martin, Heat and Mass Transfer between Impinging Gas Jets and Solid Surfaces, in: J.P. Hartnett, T.F. Irvine (Eds.), *Adv. Heat Transf.*, Elsevier, 1977: pp. 1–60.

- [158] C.G. Phillips, S.R. Kaye, THE INFLUENCE OF THE VISCOUS BOUNDARY LAYER ON THE CRITICAL STOKES NUMBER FOR PARTICLE IMPACTION NEAR A STAGNATION POINT, *J. Aerosol Sci.* 30 (1999) 709–718.
- [159] A. Farrokhpahan, T.W. Coyle, J. Mostaghimi, Numerical Study of Suspension Plasma Spraying, *J. Therm. Spray Technol.* 26 (2017) 12–36.
- [160] K. Pourang, C. Moreau, A. Dolatabadi, Effect of Substrate and Its Shape on in-Flight Particle Characteristics in Suspension Plasma Spraying, *J. Therm. Spray Technol.* 25 (2016) 44–54.
- [161] K. VanEvery, M.J.M. Krane, R.W. Trice, H. Wang, W. Porter, M. Besser, D. Sordelet, J. Ilavsky, J. Almer, Column Formation in Suspension Plasma-Sprayed Coatings and Resultant Thermal Properties, *J. Therm. Spray Technol.* 20 (2011) 817–828.
- [162] E. Aubignat, M.P. Planche, D. Billieres, A. Allimant, L. Girardot, Y. Bailly, G. Montavon, Optimization of the injection with a twin-fluid atomizer for suspension plasma spray process using three non-intrusive diagnostic tools, *J. Vis.* 19 (2016) 21–36.
- [163] Y. Zhao, Z. Yu, M.-P. Planche, A. Lasalle, A. Allimant, G. Montavon, H. Liao, Influence of Substrate Properties on the Formation of Suspension Plasma Sprayed Coatings, *J. Therm. Spray Technol.* 27 (2018) 73–83.
- [164] A. Ganvir, R.F. Calinas, N. Markocsan, N. Curry, S. Joshi, Experimental visualization of microstructure evolution during suspension plasma spraying of thermal barrier coatings, *J. Eur. Ceram. Soc.* 39 (2019) 470–481.
- [165] G. Bidron, S. Goutier, M. Vardelle, P. Denoirjean, P. Fauchais, Flattening behavior of micro- and nano-sized yttria-stabilized zirconia particles plasma-sprayed on smooth preheated (610 K) nickel substrate: part I, *J. Phys. Appl. Phys.* 52 (2019) 165201.
- [166] M. Bertagnolli, M. Marchese, G. Jacucci, Modeling of particles impacting on a rigid substrate under plasma spraying conditions, *J. Therm. Spray Technol.* 4 (1995) 41–49.
- [167] P. Fauchais, M. Vardelle, S. Goutier, A. Vardelle, Specific Measurements of In-Flight Droplet and Particle Behavior and Coating Microstructure in Suspension and Solution Plasma Spraying, *J. Therm. Spray Technol.* 24 (2015) 1498–1505.
- [168] F. Tarasi, E. Alebrahim, A. Dolatabadi, C. Moreau, A Comparative Study of YSZ Suspensions and Coatings, *Coatings.* 9 (2019) 188.
- [169] A. Guignard, Development of Thermal Spray Processes with Liquid Feedstocks, Forschungszentrum Jülich, 2012.
- [170] A. Guignard, G. Mauer, R. Vaßen, D. Stöver, Deposition and Characteristics of Submicrometer-Structured Thermal Barrier Coatings by Suspension Plasma Spraying, *J. Therm. Spray Technol.* 21 (2012) 416–424.
- [171] N. Curry, Z. Tang, N. Markocsan, P. Nylén, Influence of bond coat surface roughness on the structure of axial suspension plasma spray thermal barrier coatings — Thermal and lifetime performance, *Surf. Coat. Technol.* 268 (2015) 15–23.
- [172] M. Friis, C. Persson, P. Nylén, J. Wigren, Investigation of particle in-flight characteristics during atmospheric plasma spraying of yttria-stabilized ZrO₂: Part 1. Experimental, *J. Therm. Spray Technol.* 10 (2001) 301–310.
- [173] Y.P. Wan, V. Gupta, Q. Deng, S. Sampath, V. Prasad, R. Williamson, J.R. Fincke, Modeling and visualization of plasma spraying of functionally graded materials and its application to the optimization of spray conditions, *J. Therm. Spray Technol.* 10 (2001) 382–389.
- [174] B.R. Marple, R.S. Lima, C. Moreau, S.E. Kruger, L. Xie, M.R. Dorfman, Yttria-Stabilized Zirconia Thermal Barriers Sprayed Using N₂-H₂ and Ar-H₂ Plasmas: Influence of

- Processing and Heat Treatment on Coating Properties, *J. Therm. Spray Technol.* 16 (2007) 791–797.
- [175] E. Nogues, M. Vardelle, P. Fauchais, P. Granger, Arc voltage fluctuations: Comparison between two plasma torch types, *Surf. Coat. Technol.* 202 (2008) 4387–4393.
- [176] S. Ghorui, M. Vysohlid, J.V.R. Heberlein, E. Pfender, Probing instabilities in arc plasma devices using binary gas mixtures, *Phys. Rev. E* 76 (2007) 016404.
- [177] J. Schein, J. Zierhut, M. Dzulko, G. Forster, K.D. Landes, Improved Plasma Spray Torch Stability Through Multi-Electrode Design, *Contrib. Plasma Phys.* 47 (2007) 498–504.
- [178] J. Schein, M. Richter, K.D. Landes, G. Forster, J. Zierhut, M. Dzulko, Tomographic Investigation of Plasma Jets Produced by Multielectrode Plasma Torches, *J. Therm. Spray Technol.* 17 (2008) 338–343.
- [179] A. Ravaux, Réalisation et étude de dépôts composites multi-échelle élaborés par projection plasma pour applications tribologiques à hautes températures, thesis, Limoges, 2014.
- [180] R.W. Jackson, E.M. Zaleski, B.T. Hazel, M.R. Begley, C.G. Levi, Response of molten silicate infiltrated Gd₂Zr₂O₇ thermal barrier coatings to temperature gradients, *Acta Mater.* 132 (2017) 538–549.
- [181] F. Perrudin, C. Rio, M.H. Vidal-Sétif, C. Petitjean, P.J. Panteix, M. Vilasi, Gadolinium oxide solubility in molten silicate: dissolution mechanism and stability of Ca₂Gd₈(SiO₄)₆O₂ and Ca₃Gd₂(Si₃O₉)₂ silicate phases, *J. Eur. Ceram. Soc.* 37 (2017) 2657–2665.
- [182] S. Bansard, Etude de l'ablation d'un composite –fibres de carbone, résine phénolique– par impact de gouttes d'alumine : Conception d'un banc d'expériences, thesis, Université de Limoges, 2004.
- [183] J. Fazilleau, Contribution à la compréhension des phénomènes impliqués dans la réalisation de dépôts finement structurés d'oxydes par projection de suspensions par plasma, thesis, Limoges, 2003.
- [184] B. Pateyron, G. Delluc, N. Calvé, T&TWinner, la chimie et les propriétés de transports en ligne, dans l'intervalle de 300 K à 20 000 K, *Mech. Ind.* 6 (2005) 651–654.
- [185] J. Schindelin, I. Arganda-Carreras, E. Frise, V. Kaynig, M. Longair, T. Pietzsch, S. Preibisch, C. Rueden, S. Saalfeld, B. Schmid, J.-Y. Tinevez, D.J. White, V. Hartenstein, K. Eliceiri, P. Tomancak, A. Cardona, Fiji: an open-source platform for biological-image analysis, *Nat. Methods* 9 (2012) 676–682.
- [186] D.L. Poerschke, C.G. Levi, Effects of cation substitution and temperature on the interaction between thermal barrier oxides and molten CMAS, *J. Eur. Ceram. Soc.* 35 (2015) 681–691.
- [187] E. Béchade, O. Masson, T. Iwata, I. Julien, K. Fukuda, P. Thomas, E. Champion, Diffusion Path and Conduction Mechanism of Oxide Ions in Apatite-Type Lanthanum Silicates, *Chem. Mater.* 21 (2009) 2508–2517.
- [188] E. Béchade, I. Julien, T. Iwata, O. Masson, P. Thomas, E. Champion, K. Fukuda, Synthesis of lanthanum silicate oxyapatite materials as a solid oxide fuel cell electrolyte, *J. Eur. Ceram. Soc.* 28 (2008) 2717–2724.
- [189] S. Nakayama, M. Sakamoto, Electrical properties of new type high oxide ionic conductor RE₁₀Si₆O₂₇ (RE = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy), *J. Eur. Ceram. Soc.* 18 (1998) 1413–1418.
- [190] L.R. Turcer, A.R. Krause, H.F. Garces, L. Zhang, N.P. Padture, Environmental-barrier coating ceramics for resistance against attack by molten calcia-magnesia-aluminosilicate (CMAS) glass: Part II, β-Yb₂Si₂O₇ and β-Sc₂Si₂O₇, *J. Eur. Ceram. Soc.* 38 (2018) 3914–3924.

- [191] D.L. Poerschke, D.D. Hass, S. Eustis, G.G.E. Seward, J.S. Van Sluytman, C.G. Levi, Stability and CMAS Resistance of Ytterbium-Silicate/Hafnate EBCs/TBC for SiC Composites, *J. Am. Ceram. Soc.* 98 (2015) 278–286.
- [192] H. Zhao, B.T. Richards, C.G. Levi, H.N.G. Wadley, Molten silicate reactions with plasma sprayed ytterbium silicate coatings, *Surf. Coat. Technol.* 288 (2016) 151–162.
- [193] G. Mauer, N. Schlegel, A. Guignard, R. Vaßen, O. Guillon, Effects of Feedstock Decomposition and Evaporation on the Composition of Suspension Plasma-Sprayed Coatings, *J. Therm. Spray Technol.* 24 (2015) 1187–1194.
- [194] J. Felsche, Polymorphism and crystal data of the rare-earth disilicates of type R.E.₂Si₂O₇, *J. Common Met.* 21 (1970) 1–14.
- [195] N. Maier, G. Rixecker, K.G. Nickel, Formation and stability of Gd, Y, Yb and Lu disilicates and their solid solutions, *J. Solid State Chem.* 179 (2006) 1630–1635.
- [196] S. Serena, M.A. Sainz, S. de Aza, A. Caballero, Thermodynamic assessment of the system ZrO₂–CaO–MgO using new experimental results: Calculation of the isoplethal section MgO–CaO–ZrO₂, *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 (2005) 681–693.
- [197] D.L. Poerschke, T.L. Barth, O. Fabrichnaya, C.G. Levi, Phase equilibria and crystal chemistry in the calcia–silica–yttria system, *J. Eur. Ceram. Soc.* 36 (2016) 1743–1754.
- [198] H.-X. Wang, X. Chen, W. Pan, Modeling Study on the Entrainment of Ambient Air into Subsonic Laminar and Turbulent Argon Plasma Jets, *Plasma Chem. Plasma Process.* 27 (2007) 141–162.
- [199] T. Kondo, H. Muta, K. Kurosaki, F. Kargl, A. Yamaji, M. Furuya, Y. Ohishi, Density and viscosity of liquid ZrO₂ measured by aerodynamic levitation technique, *Heliyon.* 5 (2019) e02049.
- [200] A. Dolmaire, S. Goutier, A. Joulia, P.-M. Geffroy, M. Vardelle, L. Bianchi, Experimental Study of the Impact of Substrate Shape and Tilting on Particle Velocity in Suspension Plasma Spraying, *J. Therm. Spray Technol.* 29 (2020) 358–367.
- [201] S.F. Hoerner, Chapter III - Pressure Drag, in: *Fluid-Dyn. Drag Theor. Exp. Stat. Inf.*, L. A. Hoerner, Hoerner Fluid Dynamics, 1992: pp. 1–28.
- [202] G. Bidron, Etude physicochimique multi-échelle des interfaces pour la compréhension de l'adhérence d'un dépôt par projection thermique de poudres submicroniques, thesis, Université de Limoges, 2014.
- [203] K. Okamoto, T. Hashimoto, K. Hara, E. Tatsumoto, Origin of Magnetic Anisotropy of Iron Films Evaporated at Oblique Incidence, *J. Phys. Soc. Jpn.* 31 (1971) 1374–1379.
- [204] N.G. Nakhodkin, A.I. Shaldervan, Effect of vapour incidence angles on profile and properties of condensed films, *Thin Solid Films.* 10 (1972) 109–122.
- [205] A.G. Dirks, H.J. Leamy, Columnar microstructure in vapor-deposited thin films, *Thin Solid Films.* 47 (1977) 219–233.
- [206] P. Wang, W. He, G. Mauer, R. Mücke, R. Vaßen, Monte Carlo simulation of column growth in plasma spray physical vapor deposition process, *Surf. Coat. Technol.* 335 (2018) 188–197.
- [207] R.C. Seshadri, G. Dwivedi, V. Viswanathan, S. Sampath, Characterizing Suspension Plasma Spray Coating Formation Dynamics through Curvature Measurements, *J. Therm. Spray Technol.* 25 (2016) 1666–1683.
- [208] T. Izumi, N. Mu, L. Zhang, B. Gleeson, Effects of targeted γ -Ni+ γ' -Ni₃Al-based coating compositions on oxidation behavior, *Surf. Coat. Technol.* 202 (2007) 628–631.

- [209] C.S. Ramachandran, V. Balasubramanian, P.V. Ananthapadmanabhan, Erosion of atmospheric plasma sprayed rare earth oxide coatings under air suspended corundum particles, *Ceram. Int.* 39 (2013) 649–672.
- [210] S. Tutashkonko, *Élaboration du Ge mésoporeux et étude de ses propriétés physico-chimiques en vue d'applications photovoltaïques*, Université de Sherbrooke, 2013.

Développement de barrières thermiques anti-CMAS et non-mouillantes par projection thermique de suspensions

Cette thèse s'inscrit dans le développement de nouvelles technologies capables de répondre aux exigences environnementales sévères des futurs turboréacteurs de l'industrie aéronautique. En particulier, les travaux s'attachent à proposer une nouvelle architecture de barrière thermique venant à recouvrir les aubes de turbine haute-pression, pièces métalliques exposées à des températures dépassant 1200°C. Cette architecture est un revêtement bicouche, élaboré par projection plasma de suspensions (SPS), composé d'une première couche colonnaire formée par de la zircone partiellement stabilisée à l'yttrine (YSZ) et d'une couche superficielle d'aspect dense contenant du zirconate de gadolinium (GZ) et une céramique non-oxyde. Ce bicouche se doit d'être résistant à la corrosion des particules siliceuses (CMAS) présentes dans l'atmosphère et de présenter des propriétés thermomécaniques en accord avec la fonction de barrière thermique.

Une partie des études a mis en évidence le potentiel de barrière à la corrosion des CMAS du revêtement composite GZ – SiC, par la présence in situ d'un réservoir d'oxyapatite et de disilicate de gadolinium. La présence de carbure en surface du revêtement permettrait aussi de limiter grandement l'étalement du verre fondu d'un CMAS modèle jusque 1300°C. Le revêtement présente un comportement partiellement mouillant au CMAS, ce qui augmenterait la durée de vie de la couche superficielle. Le bicouche YSZ – GZ/SiC montre des propriétés analogues en termes de vieillissement thermique et de résistance à l'infiltration du CMAS.

La caractérisation du comportement cinétique de particules submicroniques dans le jet plasma jusqu'à l'impact et l'évaluation des propriétés thermophysiques du plasma sur le traitement thermocinétique de ces dernières ont permis d'affiner les connaissances sur la croissance des revêtements colonnaires élaborés par SPS sur des surfaces à géométrie complexe. Un choix judicieux de conditions plasmagènes a permis l'obtention d'un bicouche offrant des propriétés thermomécaniques similaires aux barrières thermiques actuellement déployées sur les aubes de turbine haute-pression et élaborées par EB-PVD.

Mots-clés : barrière thermique, projection plasma de suspensions, corrosion aux CMAS, mouillabilité, PIV, érosion, oxydation cyclique à haute température

Development of anti-CMAS and non-wetting thermal barrier coatings by suspension plasma spraying

This PhD work is involved in the development of new technologies capable of withstanding harsh environmental constraints demanded to the aeronautical industry on new turbojets. A new architecture of thermal barrier coating, exposed to temperatures higher than 1200°C and meant to protect high-pressure turbine blades, is suggested in this work. This architecture is a bilayer coating comprising a columnar layer made of yttria-partially stabilised zirconia (YSZ) and a superficial dense layer containing gadolinium zirconate (GZ) and one non-oxide ceramic. It is produced by an emerging process called suspensions plasma spraying (SPS). This bilayer has to be resistant to atmospheric siliceous particles (CMAS) and has to exhibit thermomechanical properties compliant with the thermal barrier coating application.

One part of the studies highlights the potential for a CMAS corrosion barrier from the composite coating GZ – SiC, due to the existence of an in situ reservoir of gadolinium oxyapatite and disilicate. Surface carbide is also likely limiting the spreading of the model CMAS glass tested. The coating displays a partially wetting behaviour up to 1300°C. This could result in a higher lifetime of the superficial coating during service. Bilayer coating YSZ – GZ/SiC shows similar properties to thermal aging and CMAS infiltration resistance.

Characterisation in the plasma jet of the submicronic particles kinetic behaviour upon impact on diverse surfaces and the evaluation of plasma thermophysical properties on particles' thermokinetic treatment refined current knowledges on coating columnar growth produced by SPS on intricate surfaces. A judicious choice of plasma conditions led to the production of a bilayer coating showing similar thermomechanical properties to current EB-PVD thermal barrier coatings used on high-pressure turbine blades.

Keywords : thermal barrier coating, suspension plasma spraying, CMAS corrosion, wettability, PIV, erosion, isothermal cyclic test

