

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

BADJI MOKHTAR –ANNABA UNIVERSITY
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR –ANNABA



جامعة باجي مختار - عنابة
Année : 2018

FACULTE DES SCIENCES DE L'INGENIORAT
DEPARTEMENT DE METALLURGIE

THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de DOCTORAT 3ème Cycle (LMD)

**Etude des dépôts céramiques Zircone Yttrée obtenus par projection thermique utilisés dans les structures d'engineering.
Contribution à l'étude de leurs microstructures et leurs comportements mécaniques et thermiques**

Option :

Métallurgie et Génie des Matériaux

Par

BAHROUN FATMA ZOHRA

DIRECTEUR DE THESE : TOUHAMI MOHAMED ZINE Professeur U.B.M. Annaba

DEVANT LE JURY

PRESIDENT: HADJI ALI Professeur U.B.M. Annaba

EXAMINATEURS: KHETTACHE ABDELKADER Professeur U.B.M. Annaba

ZAHZOUH MOUSSA Professeur U.B.M. Annaba

KHELFAOUI YOUCEF Professeur U. A.MIRA Bejaïa

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de fonderie, Département de métallurgie de l'université Badji Mokhtar/Annaba. Je remercie Monsieur HADJI Ali, directeur du laboratoire de fonderie, pour m'avoir accueilli au sein de ce laboratoire, et pour les conseils stimulants.

Cette thèse a été réalisée sous la direction de Monsieur TOUHAMI Mohamed Zine, professeur à l'université Badji Mokhtar/Annaba. Je leur adresse mes plus vifs remerciements pour l'acquisition de nombreuses connaissances scientifiques, très importantes. Je le remercie aussi pour leur aide et leur assistance au quotidien.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur HADJI Ali, professeur à l'université Badji Mokhtar/Annaba, m'avoir fait honneur de juger ce travail et d'être président de jury.

Je tiens à remercier également tous les membres du jury Monsieur KHETTACHE Abdelkader, professeur à l'université Badji Mokhtar/Annaba, Monsieur KHELFAOUI Youcef professeur à l'université A.MIRA/Bejaia et Monsieur ZAHZOUH Moussa, professeur à l'université Badji Mokhtar/Annaba qui ont bien voulu examiner ce travail.

Je voudrais saluer et remercier chaleureusement Monsieur HAMRIT Ahmed, responsable du laboratoire chez GE Energy (Algesco) qui a toujours été disponible pour m'aider.

Je tiens à remercier tous les membres de département de métallurgie enseignants, chercheurs, techniciens et personnels administratifs avec qui j'ai eu le plaisir de travailler.

Je voudrais aussi remercier tout particulièrement mon père, ma mère et le reste de la famille, pour leur aide, leur soutien et leur patience. Merci à tous et à toutes.

Enfin, ces remerciements ne seraient pas complets sans mentionner ma petite famille, merci à mon époux « BOUZERIA HOUSSEYN » pour m'avoir toujours encouragé et poussé à faire ce qui me plaisait.

Ce travail est dédié à mon petit ange ARSLENE.

F.Z.BAHROUN

Résumés

Résumé

Cette étude porte sur la réalisation des barrières thermiques pour aubes de turbines terrestre. Le système TBC (Thermal Barrier Coating,) se compose de deux parties, un dépôt métallique sur un substrat et un revêtement céramique sur la surface de la couche métallique. Ce système fournit une barrière thermique et anti-oxydante entre les gaz chauds du moteur et l'aube de la turbine.

L'objectif de la présente étude est de déposer des revêtements de zircone stabilisée par l'oxyde d'yttrium utilisant la projection thermique par plasma atmosphérique et d'étudier l'effet des traitements thermiques sur la microstructure et les propriétés mécaniques de ces dépôts. Le revêtement qui sert comme barrière thermique a été déposé sur un acier inoxydable ferritiques de type 410S. Au préalable, nous avons caractérisé ces dépôts en s'intéressant à la constitution du dépôt, la nature des phases, la morphologie, la porosité, ainsi qu'aux propriétés mécaniques.

Des essais de chocs thermiques et de vieillissement ont été appliqués aux dépôts dont le but de tester leurs performances et les phénomènes métallurgiques qui peuvent apparaître comme la fissuration, l'écaillage et éventuellement d'autres types de dégradation. Les essais de chocs thermiques ont été réalisés à atmosphère oxydante à des températures situées entre 950 et 1050°C durant 20 min, puis trempés énergiquement.

Pour mieux élucider l'évolution des phases et l'architecture poreuse des revêtements lors de leur mise en service, les dépôts ont subi des traitements thermiques de vieillissement à 1100°C à des temps allant de 10h, 20h et 40h puis refroidis à l'air. L'évolution de la microstructure, les propriétés mécaniques ainsi que les phénomènes métallurgiques ont été suivies respectivement en utilisant la microscopie optique, la microscopie électronique à balayage, la diffraction des rayons X ainsi que la nano indentation.

Mots-clés : Barrière thermique, Zircone Yttrée, Projection plasma, Microstructure, Essais thermiques et de vieillissement, Propriétés mécaniques.

Abstract

Thermal barrier coatings (TBC) are used to protect blades and vanes in the hot sections of gas turbines. TBC Systems is composed of two parts, a metal deposit on a substrate and a ceramic coating on the surface of the metal layer.

The objective of this study is to realize Yttria partially stabilized zirconia thermal barrier coatings (TBC) by conventional plasma spraying (APS) and to study the heat treatment effect on the microstructure and mechanical properties of coatings. The Thermal barrier coatings (TBC) have been deposited on stainless steel substrates (410S). Also we have characterized these coatings with particular attention to their microstructures, the nature of the phases, the morphology, the porosity, as well as to the mechanical properties.

As TBC are commonly applied for high temperature protection, effect of isothermal shocks in air at 950 °C and 1050 °C during 20 minutes and ageing at 1100°C during 10h, 20h and 40h on phases and the porous structure has also been evaluated.

In the present work, the detailed evaluation of the microstructure, thermal properties and mechanical properties of thermal barrier coating (TBC) have been evaluated by X-ray diffraction, scanning electron microscopy (SEM) and optical microscopy.

Key-words: Thermal barrier coating, Yttria stabilized zirconia, Plasma thermal spraying, Microstructure, Isothermal shocks and ageing, Mechanical properties.

ملخص

يتكون نظام الحاجز الحراري من جزئين، وديعة معدنية على ركيزة وطلاء السيراميك (عادة ما يكون زركونيا مستقر بأكسيد الإيتريوم) على سطح طبقة معدنية. ويوفر هذا النظام الحاجز الحراري ومضادات الأكسدة بين الغازات الساخنة من المحرك وشفرة التوربينات. في هذه الدراسة، لدينا نظام الحواجز الحرارية التي أدلى بها البلازما في الغلاف الجوي بتقنية الإسقاط على ركيزة "المقاوم للصدأ". والهدف من هذا العمل هو دراسة تقييم الخصائص المورفولوجية والهيكلية للحواجز الحرارية، وتمت دراسة جوانب مختلفة من الحواجز ، مثل المجهرية، المسامية، وتكسير والتقطيع والخواص الميكانيكية. وأخيرا تم إجراء اختبارات الحرارية خارج لدراسة تدهور الطلاء السيراميك من نوع الحاجز الحراري عند التعرض للإجهاد الحراري.

تم تحديد التحقيقات الهيكلية والمجهرية عن طريق الأشعة السينية، على التوالي، المجهر الإلكتروني والمجهر الضوئي.

الكلمات المفتاحية : التركيبة المجهرية، السلوك الميكانيكي، السلوك الحراري، الرش الحراري بالبلازما، طلاء السيراميك، الحاجز الحراري

Listes des figures et tableaux

Liste des figures

Figures	Titres	Pages
<i>Chapitre I</i>		
Figure I.1	Schéma de principe des barrières thermiques	6
Figure I.2	Interactions entre les composants d'un système barrière thermique durant leur mise en service	7
Figure I.3	Erosion de la couche céramique en fonction de l'angle de contact	8
Figure I.4	Zones en traction et en compression à l'interface rugueuse en présence d'une couche d'oxyde importante.	8
Figure I.5	Une coupe de Barrière Thermique (TBC) obtenue par projection plasma	9
Figure I.6	Une coupe de Barrière Thermique (TBC) obtenue par EB-PVD	10
Figure I.7	Les mécanismes de dégradation d'une barrière thermique projetée	11
Figure I.8	Mécanismes de formation de fissures d'une BT élaborée par projection plasma	12
Figure I.9	Effet de la température et l'épaisseur sur formation des fissures à la couche céramique élaborée par APS	13
Figure I.10	Schéma illustrant la coordinance 7 des ions Zr^{4+} dans la structure monoclinique. Distance en nm : $Zr - OI = 0.207$, $Zr - OII = 0.221$	16
Figure I.11	Maille de ZrO_2 tétragonale. La maille primitive est en trait plein. La maille pseudo-fluorine est en trait léger	17
Figure I.12	Les transformations allotropiques des cristaux de ZrO_2 au cours du réchauffement et du refroidissement.	17
Figure I.13	Variations paramétriques de ZrO_2 lors de la transformation t→m	19
Figure I.14	Evolution en fonction de la température de la fraction de phase tétragonale aux dépens de la phase monoclinique au cours de la transformation m→t	19
Figure I.15	Diagramme zircone-ytrine adapté de Scott	21
Figure I.16	Représentation schématique de l'évolution de la quantité de phase monoclinique dans le temps en fonction des paramètres « grains » et « dopant »	22
Figure I.17	Evolution du pourcentage de la phase monoclinique en fonction de la taille des grains de la Y-TZP	22

Figure I.18	Pourcentages respectifs des phases m, t et c, dans la zircone yttrée projetée plasma en fonction de la teneur en yttrine.	23
Figure I.19	Influence de la composition sur la durée de vie de la barrière thermique	23
Figure I.20	Conductivité thermique de plusieurs céramiques en fonction de la température.	24
Figure I.21	Coefficient d'expansion linéaire de plusieurs céramiques en fonction de la température.	24
Figure I.22	E/Eo en fonction de T pour HfO ₂ - 20 mol% Y ₂ O ₃ et 20 mol% Er ₂ O ₃	26
Figure I.23	Dureté de monocristaux de zircone yttrée en fonction de la teneur en yttrine.	27
Figure I.24	Schéma de principe de la projection par plasma d'arc soufflé sous air	29
Figure I.25	Principaux paramètres gouvernant les propriétés d'un revêtement élaboré par projection plasma regroupés en 3 parties	30
Figure I.26	Schéma de principe d'une torche par plasma d'arc soufflé	31
Figure I.27	Influence du débit de gaz porteur sur la trajectoire moyenne des particules au sein de l'écoulement plasma (a) trop faible, (b) optimal, (c) trop élevé.	32
Figure I.28	Ajustement du débit de gaz porteur : a) effet de distribution granulométrique des poudres d'alumine à débit constant b) effet du débit de gaz porteur à taille de particules constante	33
Figure I.29	Mécanisme schématique de l'étalement d'une lamelle.	38
Figure I.30	Illustration des 3 modes d'impact définis par le critère de Sommerfeld.	38
Figure I.31	Influence de la température de préchauffage sur l'étalement de particule de zircone yttrée sur un substrat Haynes 230 a) T=200°C et b) T=400°C.	40
Figure I.32	Développement de la microstructure d'une lamelle seule : (A) montre la morphologie d'une lamelle collectée sur un substrat poli et (B) montre un zoom sur la structure colonnaire avec microfissures	41
Figure I.33	Micrographie en coupe transversale d'un dépôt d'YSZ : (A) montre l'empilement des lamelles avec la présence de pores interlamellaires, de fissures et de pores globulaires, et (B) montre un zoom sur les interfaces entre les lamelles	42
Figure I.34	Représentation schématique de l'angle de contact et des tensions de surface entre un solide et un liquide.	46

<i>CHAPITRE II</i>		
Figure II.1	Stratégie expérimentale suivie lors de l'étude	47
Figure II.2	Echantillonnage du substrat	48
Figure II.3	Forme et disposition du substrat sablé	49
Figure II.4	Photographie et schéma de l'APS	50
Figure II.5	Vue d'ensemble de l'enceinte de projection utilisé	50
Figure II.6	Vue du robot de type A.B.B sur lequel est fixée la torche	51
Figure II.7	Torche plasma de type 3MB	51
Figure II.8	Distributeur de poudre	52
Figure II.9	Pupitre de contrôle du Multicoat	52
Figure II.10	Evolution de la vitesse (à gauche) et de la température superficielle (à droite) des particules le long de leur trajectoire moyenne (particules d'alumine [-21 +15 μm] projetés avec deux plasma Ar (75 slm) + H ₂ (15 slm) de puissance 21 kW et 29 kW)	53
Figure II.11	Interactions rayonnement matière en microscopie électronique à balayage (MEB)	56
Figure II.12	Processus utilisé pour le seuillage des images : (a) Cliché MEB brut (poudre NiCrAl), (b) Utilisation du filtre « Sharpen », (c) Conversion en noir et blanc, (d) Quantification des particules	57
Figure II.13	Les différents types de pores présents dans un dépôt élaboré par projection thermique	58
Figure II.14	Illustration des étapes de quantification du taux des pores et fissures	60
Figure II.15	Représentation schématique de la loi de Bragg	61
Figure II.16	Echantillon massif et poudre pour l'analyse par DRX	62
Figure II.17	Contrôleur d'épaisseur type Elcometer 345	62
Figure II.18	Exemple de la mesure de l'épaisseur du système TBC par traitement d'image	63
Figure II.19	Rugosimètre de type TR 220	63
Figure II.20	Schéma représentant l'écart moyen de rugosité Ra	64
Figure II.21	Schéma représentant la hauteur individuelle de profil Rzi	64
Figure II.22	Différents cas de symétrie de surface pour un Ra identique	65

Figure II.23	Microduromètre instrumenté Zwick	66
Figure II.24	Schéma de réalisation des mesures de dureté Vickers	66
Figure II.25	Courbe charge/décharge après indentation	67
Figure II.26	Schéma de principe du test de la rayure ou scratch-test	68
Figure II.27	(a) Enregistrement de l'émission acoustique en fonction de la charge appliquée, (b) Ecaillage associé pour un échantillon de zircone yttriée nanostructurée	68
Figure II.28	Scratch- tester CSM INSTRUMENTS	69
Figure II.29	(a)Photos du four tubulaire , (b) la forme d'échantillons utilisés	71
CHAPITRE III		
Figure III.1	Séquence des dépôts réalisés	73
Figure III.2	Image MEB de poudre YSZ	74
Figure III.3	(a,b) Analyse EDS de la poudre YSZ	74
Figure III.4	Spectre de diffraction de la poudre YSZ	75
Figure III.5	Granulométrie et image MEB associée de la poudre YSZ	76
Figure III.6	Image MEB de la poudre de sous couche	77
Figure III.7	Analyse EDS de la poudre de sous couche	77
Figure III.8	Spectre de diffraction de la poudre de sous couche	78
Figure III.9	Granulométrie et image MEB associée de l'alliage de Ni	78
Figure III.10	Aspect macroscopique du système TBC élaborée par projection plasma	79
Figure III.11	Microstructure du système TBC : (a) sans attaque et (b) Attaquer par de l'eau régale	80
Figure III.12	Micrographies MEB montrant l'aspect morphologique du système TBC	81
Figure III.13	Analyse ponctuelle EDS établit au niveau du système TBC	82
Figure III.14	Morphologies de coupes transversales de la sous couche	84
Figure III.15	Microstructures optique montrant la structure du substrat de l'acier inoxydable	84
Figure III.16	(a,b) Résultat de la mesure de l'épaisseur du système TBC par ImageJ	85

Figure III.17	Représentation schématique de la formation de pores par masquage	86
Figure III.18	Traitement d'image illustrant la répartition de la porosité totale dans le système TBC. L'image binaire est de dimension 419,36 x469, 01 μm	87
Figure III.19	Profils de rugosité : (a) Dépôt céramique et (b) Substrat	89
Figure III.20	Interface rugueuse dans le système TBC entre : a) substrat/bande de liaison, b) dépôt céramique/ bande de liaison	89
Figure III.21	Diffractométrie X du dépôt	90
Figure III.22	Microdureté Vickers mesurée sur la surface de l'échantillon	91
Figure III.23	Courbes caractéristique charge-déplacement (P-h) du Dépôt YSZ/ Sous couche/substrat	93
Figure III.24	Enregistrement de l'émission acoustique en fonction de la charge appliquée	94
Figure III.25	variation de de profondeur de pénétration en fonction de la charge appliquée	94
Figure III.26	Traces du Zones endommagé par Scratch-test sur le dépôt YSZ	94
Figure III.27	Principaux modes de dégradation durant les chocs isothermiques	95
Figure III.28	Macrographies du dépôt YSZ après le test de choc isothermique	96
Figure III.29	(a,b) Microstructures optiques du dépôt YSZ après les essais de chocs isothermiques	98
Figure III.30	(a,b) Morphologies de coupe transversale de la couche de TGO régulièrement formée à l'interface	99
Figure III.31	Microanalyse EDS au MEB de la couche d'oxyde TGO formé à 950°C	100
Figure III.32	Microanalyse EDS au MEB de la couche d'oxyde TGO formé à 1050°C	100
Figure III.33	(a,b) Spectres de diffraction des rayons X obtenus sur les dépôts ayant subi des chocs isothermiques .	102
Figure III.34	Représentation schématique de la variation de rigidité d'un revêtement soumis à une déformation imposée. En traction, a) l'ouverture des microfissures résulte en une diminution du module de Young. b) C'est également le cas lors du passage de la traction à la compression. c) Lorsque les forces et contraintes de compression sont suffisamment élevées, la microstructure se referme et une augmentation de la rigidité est observée	103

Figure III.35	Macrographie optique de dépôt vieillis à 1100°C	104
Figure III.36	Microstructures des dépôts vieillis à 1100°C	106
Figure III.37	Morphologies de coupes transversales de la couche d'oxyde régulièrement formée à l'interface après un vieillissement thermique : (a) 10h, (b) 20h ;(c) 40h	107
Figure III.38	Microanalyse EDS au MEB de la couche d'oxyde TGO formé à 10h	107
Figure III.39	Microanalyse EDS au MEB de la couche d'oxyde TGO formé à 20h	108
Figure III.40	Microanalyse EDS au MEB de la couche d'oxyde TGO formé à 40h	108
Figure III.41	Evolution du taux de porosité de dépôt vieillis thermiquement à 1100°C	109
Figure III.42	Evolution de la dureté du système TBC avant et après vieillissement	110

Liste des tableaux

Tableau	Titres	Pages
<i>Chapitre I</i>		
Tableau I.1	Structures cristallographiques stables de la zirconne.	15
Tableau I.2	Mailles cristallographiques des 3 structures principalement rencontrées dans la zirconne	15
Tableau I.3	Données cristallographiques de ZrO ₂	16
Tableau I.4	Coefficients linéaires moyens de dilatation de ZrO ₂	25
Tableau I.5	Coefficients linéaires moyens de dilatation pour ZrO ₂ monoclinique et tétragonale	25
Tableau I.6	Valeurs des modules d'élasticité de ZrO ₂ sous différentes formes	26
<i>Chapitre II</i>		
Tableau II.1	Composition chimique du substrat en pourcent poids	48
Tableau II.2	Tableau récapitulatif des conditions de projection	54
Tableau II.3	Paramètres expérimentaux du test à rayures	69
<i>Chapitre III</i>		
Tableau III.1	Proportion massique des éléments constituant la poudre YSZ	75
Tableau III.2	Proportion massique des éléments constituant l'alliage de Ni	77
Tableau III.3	Analyse EDS (en poids %) des différentes zones du système barrière thermique Composition chimique du substrat en pourcent poids.	82
Tableau III.4	Epaisseur moyenne mesurée du système TBC.	86
Tableau III.5	Répartition du taux des défauts dans le système TBC	87
Tableau III.6	Microdureté des échantillons à différentes charges.	91
Tableau III.7	Propriétés mécaniques des matériaux.	92
Tableau III.8	Quantification du taux de fissures des dépôts vieillis	109

Table de matières

Table de matières

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I - Recherche et synthèse bibliographique	4
1. Les systèmes barrières thermiques : Généralités.....	5
1.1. Description d'un système barrière thermique.....	5
1.2. Fonctionnement d'un système barrière thermique	5
1.3. Interactions entre les couches.....	7
1.4. Procédés d'élaboration du système barrière thermique.....	9
1.5. Endommagement du système barrière thermique	11
2. De la zirconite à la zirconite yttrée	14
2.1. Introduction	14
2.2. Cristallographie et transformations de phases de la zirconite	14
2.3. Stabilisation de la zirconite.....	20
2.4. Diagramme de phase zirconite-yttrite.....	21
2.5. Revêtements de zirconite yttrée.....	22
2.6. Propriétés physiques de la zirconite yttrée	24
3. Réalisation d'un dépôt céramique par projection plasma d'arc soufflé	28
3.1. Introduction	28
3.2. Présentation générale de procédé APS	28
3.3. Principe de fonctionnement d'une torche plasma d'arc soufflé	30
3.4. Traitement des particules par le jet plasma	31
4. Construction du dépôt	36
4.1. Procédés de préparation de surface du substrat.....	36
4.2. Impact de particule	37
4.3. Microstructure des revêtements.....	41
4.4. Contraintes résiduelles	42
5. Relation procédé-propriétés mécaniques.....	43
6. Adhérence d'un revêtement réalisé par projection plasma	44
CHAPITRE II - Matériaux et techniques expérimentales	47
1. Matériaux étudiés	48
1.1. Substrat métallique	48
1.2. Matériaux de dépôt.....	49
2. Procédé d'élaboration du dépôt par projection plasma (APS).....	50
2.1. Dispositif de projection	50
2.2. Paramètres expérimentaux de projection	53
3. Moyens de caractérisation	54
3.1. Etude de la microstructure	54
3.2. Analyse d'image scientifique	56
3.3. Diffraction des rayons X	61
3.4. Caractérisation des surfaces et interfaces.....	62

3.5. Caractérisation mécanique des revêtements.....	65
3.6. Détermination de l'adhérence des couches	67
3.7. Caractérisation du comportement thermique	69
CHAPITRE III- Résultats expérimentaux et interprétations.....	72
1. Introduction	73
2. Caractérisation des poudres de dépôt	73
2.1. Poudre de Zircone yttriée	73
2.2. Poudre de la sous couche	76
3. Evolution microstructurale	78
3.1. Etude de la microstructure des revêtements	78
3.2. Mesure de l'épaisseur.....	85
3.3. Détermination de la porosité	86
3.4. Mesure de Rugosité.....	88
3.5. Analyse par Diffraction des rayons X	90
4. Caractérisation mécanique du dépôt.....	90
4.1. La microdureté Vickers	91
4.2. Module de Young.....	92
5. Mesure de l'adhérence.....	93
6. Caractérisation thermique du dépôt.....	95
6.1. Test de Chocs isothermiques.....	95
6.2. Vieillessement thermique.....	102
CONCLUSION GENERALE	111
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	113
ANNEXS - PRODUCTIONS SCIENTIFIQUES	122

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

Depuis de nombreuses décennies, l'optimisation des propriétés et des performances de pièces en service font l'objet de nombreuses études. En particulier, une pièce soumise à une contrainte (mécanique, thermique) peut engendrer une défaillance du système pour lequel elle a été conçue, par des propriétés de surface mal adaptées. Le revêtement de cette dernière par un matériau aux propriétés mieux adaptées à l'usage de la pièce permet d'en améliorer les performances à un coût généralement acceptable. De plus, le revêtement d'une pièce permet de lui conférer des propriétés de surface spécifiques tout en gardant ses propriétés de volume qui sont souvent essentielles pour son application ¹⁻⁷. Un exemple est le système de barrière thermique (**TBC** : Thermal Barrier Coatings) utilisée sur les aubes des turbines terrestres et qui associe un substrat en acier inoxydable à un revêtement céramique. Ces systèmes font l'objet de nombreuses études ⁵⁻⁹ afin d'améliorer leurs performances tant mécaniquement que thermiquement. Un des moyens pour obtenir ces bonnes propriétés fonctionnelles consiste à déposer sur les aubes une couche céramique de zircono yttrée (**YSZ**) partiellement stabilisée à 6-8 % massique en Y_2O_3 , par projection plasma.

Les céramiques à base de zircono stabilisée sont largement utilisées comme électrolytes solides dans les piles à combustibles. Elles sont par ailleurs utilisées comme barrières thermiques dans les turbines à gaz aéronautiques et terrestres ainsi que dans certains moteurs à combustion diesel ¹⁰. Ce matériau est en effet utilisé en raison de ses propriétés intéressantes, en particulier sa ténacité élevée pour une céramique, son fort coefficient de dilatation, sa faible conductivité thermique, sa bonne stabilité chimique et structurale...plusieurs études ¹¹⁻¹⁴ s'intéressent au comportement de ces matériaux dans leurs conditions d'utilisation. Les performances de ce type de système apparaissent fortement dégradées par les conditions extérieures lorsque le moteur est en activité.

Suivant l'application envisagée, la céramique YSZ est soumise à des sollicitations diverses et doit remplir des fonctions distinctes. En tant que barrière thermique, les facteurs limitant sa durée de vie dépendent de l'application et exigent donc des propriétés particulières adaptées. En effet, les principales différences entre un moteur diesel et une turbine à gaz se situent au niveau du cycle thermique. Dans un moteur diesel, les températures atteintes sont modérées (de l'ordre de $800^\circ C$), mais les cycles sont rapides (une fraction de seconde), ce qui induit des sollicitations thermomécaniques sévères. Dans une turbine à gaz terrestre, le cycle thermique consiste en un maintien à haute température ($1200-1400^\circ C$) pendant des milliers d'heures, ce qui conduit à une dégradation de la barrière thermique essentiellement par perte de ses caractéristiques de complaisance élastique par frittage ¹⁰.

L'architecture du matériau céramique à base de zircono stabilisée utilisé comme barrière thermique dépend donc de l'application envisagée et des sollicitations qui en découlent.

La technique de projection thermique, et notamment le procédé utilisant des torches à plasma d'arc soufflé atmosphérique, est un outil de choix pour la réalisation de ces barrières thermiques. Ce procédé permet en effet la mise en œuvre de débits de matière relativement importants (20 à 30g/min) en comparaison d'autres techniques comme les dépôts en phase vapeur, et il est plus facile de revêtir des pièces de forme complexe. Cette technique consiste à introduire le matériau sous forme pulvérulente (des particules de quelques dizaines de micromètres de diamètre moyen) au sein d'un jet visqueux très énergétique (un jet de plasma) et animé d'une quantité de mouvement. Les particules sont alors fondues par la source et simultanément accélérées en direction de la pièce à revêtir sur la surface de laquelle elles s'écrasent et se solidifient pour former de petites lamelles microscopiques. L'empilement de ces lamelles conduit progressivement à la formation d'un dépôt caractérisé notamment par son taux de cohésion interne (énergie cohésive inter-lamellaire) et par son adhérence au substrat (énergie cohésive).

Cette structure lamellaire confère des propriétés spécifiques aux barrières thermiques élaborées par projection thermique et si les décohésions inter-lamellaires, parallèles à la surface revêtue, sont globalement favorables à une diminution de la conductivité thermique du système et à une meilleure résistance au frittage en service

Les travaux de recherche de cette thèse ont pour objectif, d'une part, de réaliser par la technique de projection plasma type APS (Atmospheric Plasma Spraying) un revêtement relativement épais (de l'ordre de 500 μm) en céramique, sur un substrat métallique. L'autre part de ce travail est d'examiner l'effet des essais thermiques répétés pendant plusieurs cycles notamment, le vieillissement sur l'évolution microstructurale, les propriétés mécaniques et l'étude des phénomènes métallurgiques comme la fissuration et l'écaillage.

Dans ce manuscrit de thèse nous présentons les différentes étapes qui ont permis de réaliser ce dépôt. Il est structuré en trois grandes parties :

Le premier chapitre de ce travail décrit donc le contexte général de l'étude, notamment : l'apport des barrières thermiques dans les applications énergétiques et leurs modes de dégradation ; les principales propriétés microstructurales et physiques de la zircone partiellement stabilisée à l'yttrine (YSZ) ainsi que le procédé d'élaboration par projection plasma. Elle permettra ainsi au lecteur de mieux appréhender les propriétés de l'YSZ élaborée avec ce procédé. Une attention plus particulière relative aux propriétés de ce revêtement est présentée.

Les dispositifs expérimentaux et la méthodologie utilisés pour mener à bien cette étude, tant au niveau du procédé que des techniques des caractérisations (microstructurale, thermique et mécanique) des dépôts font l'objet du second chapitre. Après la présentation des poudres projetées et de leurs propriétés, les installations de projection plasma, seront bien décrites.

Le troisième chapitre de ces travaux expose respectivement les caractéristiques morphologiques et structurales des barrières thermiques ainsi que leurs propriétés

mécaniques et thermiques. Ces différents résultats s'appuient sur des caractérisations telles que la microscopie optique, la microscopie électronique à balayage, l'identification de phases par la diffraction des rayons X, la détermination des propriétés mécaniques des dépôts utilisant le duromètre instrumenté. De plus un logiciel de traitement d'image (Image J) a été utilisé pour la quantification du taux de porosité contenu dans les dépôts.

Une conclusion générale et des perspectives closent ce travail en faisant ressortir les principaux résultats de cette étude.

CHAPITRE I

Recherche et synthèse bibliographique

~ CHAPITRE I-Recherche et synthèse bibliographique ~

Cette partie présente un résumé des études que l'on peut trouver dans la littérature qui portent sur le sujet qui nous intéresse. D'une manière générale, les problèmes de durabilité des barrières thermiques étant majeurs pour les motoristes, le nombre de publications portant sur le sujet depuis les vingt dernières années est assez élevé.

La revue bibliographique qui va suivre se veut la plus représentative possible mais non exhaustive des travaux déjà conduits sur le sujet. Par ailleurs, les notions essentielles à la compréhension des divers procédés et techniques utilisés dans cette thèse seront aussi abordées.

La première section porte plus particulièrement sur les barrières thermiques en tant que telles ainsi que sur les différents mécanismes de dégradation. La deuxième section propose une description succincte des caractéristiques de la zircone yttrée ainsi que du procédé d'élaboration par projection plasma. Elle permettra ainsi au lecteur de mieux appréhender les propriétés de l'**YSZ** élaborée avec ce procédé. Une attention plus particulière relative aux propriétés de ce revêtement est présentée.

1. Les systèmes barrières thermiques : généralités

1.1 Description d'un système barrière thermique

Les systèmes barrières thermiques (BT) sont largement utilisés pour protéger les pièces métalliques situées dans les parties chaudes des turbines à gaz aéronautiques et terrestres aux dégradations à haute température ainsi que dans certains moteurs à combustion diesel ^{5, 7,15}. Leur fonction première est l'isolation des composants métalliques permettant une utilisation de gaz de combustion à des températures élevées (entre 400-500 °C pour les moteurs diesel, 900-1100 °C pour des turbines à gaz terrestres de production d'énergie, 1300-1500°C pour les réacteurs d'avions civils, 1500-1600°C, voire plus pour les réacteurs d'avions militaires ¹⁶⁻¹⁸).

L'utilisation et les propriétés d'un système BT sont fonction de sa structure, de sa composition, de sa morphologie, de l'adhérence à la surface du métal sur lequel il est appliqué et qui dépend du procédé du dépôt.

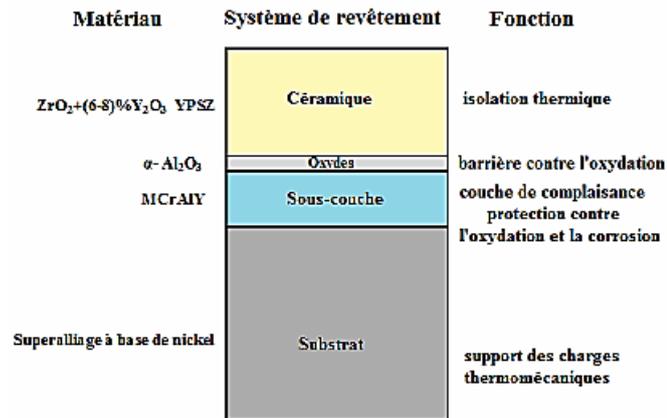
Les BT sont des revêtements constitués d'une couche céramique déposée par projection plasma sur une couche de liaison métallique servant à accommoder les coefficients de dilatation thermique des différentes couches, elle-même déposée sur le substrat ^{18,19}. La technique de projection plasma, est une technique appropriée pour la réalisation de ces BT. Ce procédé présente de nombreux avantages, telle que la capacité à projeter un vaste éventail des matériaux sur des composants de toutes tailles, le coût inférieur d'application et la capacité de fondre des matériaux à haut point de fusion comme des métaux réfractaires, exemple le tungstène ou des céramiques comme la zircone ^{10,20,21}.

La couche céramique la plus communément utilisée dans les systèmes BT est la zircone yttrée partiellement stabilisée (6 à 8% massique en yttrine) en raison de sa faible conductivité thermique, de sa stabilité à haute température en atmosphère oxydante et de combustion, et du coefficient de dilatation thermique élevé ²². La couche de zircone est déposée sur une couche de liaison métallique, son rôle primaire est d'assurer une bonne adhérence entre le substrat et la couche de zircone, par conséquent on obtient une bonne compatibilité mécanique et chimique de l'ensemble ^{23,24}. La couche de liaison à base de Ni est surtout utilisée dans des systèmes relativement peu sollicités mécaniquement, en particulier des turbines terrestres dont les cycles de fonctionnement sont faibles. Comme ces couches peuvent être déposées en forte épaisseur (>100 µm) par projection APS (Atmosphère Plasma Spraying), ou par Co-dépôt électrolytique, elles constituent un réservoir d'aluminium suffisant pour répondre aux besoins de longues durées de vie recherchées ²⁵.

1.2 Fonctionnement d'un système barrière thermique

Les barrières thermiques constituent une superposition de couches visant en premier lieu à réduire la température à la surface d'un matériau et dans un second temps à le protéger des conditions critiques de l'environnement (attaques chimiques, érosions). Le système étudié dans ce travail est le plus rencontré dans les turbines terrestres. Il se compose de 2 couches, l'une céramique et l'autre métallique.

La configuration d'un système BT peut être schématisée comme indiquée sur la figure I.1, la fonction de chaque couche est explicitée en détail dans les paragraphes suivants.

Figure I.1. Schéma de principe des barrières thermiques ²⁶.

1.2.1 La couche céramique (Thermal Barrier Coatings- TBC)

La couche supérieure, en céramique, est généralement constituée de zircone partiellement stabilisée à l'yttrine. Les proportions de cet ajout sont de 6-8% en masse et permettent de stabiliser la phase tétragonale métastable durant un refroidissement rapide. Cette phase est recherchée, par rapport aux phases monocliniques, tétragonale ou cubique, elle présente de meilleures propriétés thermomécaniques (résistance à la rupture, ténacité et tenue au cycle thermique) ¹⁰. Les propriétés mécaniques et thermiques de la couche céramique dépendent très fortement de sa morphologie poreuse qui dépend elle-même de la technique utilisée pour élaborer le dépôt.

La couche céramique présente une épaisseur de l'ordre de 150 à 300 μ m dans le cas des turbines aéronautiques et jusqu'à 2mm dans les applications concernant les turbines terrestres et les moteurs à combustion diesel ²⁷.

1.2.2 La couche d'oxyde (Thermally Grown Oxide- TGO)

Durant le stade d'élaboration, une fine couche ductile et continue d'alumine généralement inférieure à 1 μ m d'épaisseur se forme à la surface de la sous-couche. Cette couche d'oxyde se développe lors des expositions à des températures élevées et en présence d'oxygène. Son épaisseur et ses caractéristiques évoluent en fonction du temps.

La couche d'oxyde assure d'une part la liaison entre la céramique et la sous-couche et d'autre part le rôle de barrière chimique en empêchant la diffusion de l'oxygène vers la sous-couche ou le substrat ²⁸.

1.2.3 La sous-couche métallique (Bond-Coat, BC)

La sous-couche métallique est une base MCrAlY d'une épaisseur de l'ordre de 100 μ m où M représente une combinaison de Nickel et de Cobalt ou bien une combinaison d'aluminure de Nickel modifiée au Platine (Ni, Pt) Al. La sous-couche est résistante à l'oxydation et à la corrosion à chaud. C'est une couche de complaisance permettant d'accommoder les différents coefficients de dilatation thermique de la céramique et du substrat. Elle sert également de réservoir de l'élément aluminium lors du développement de la couche d'oxyde.

1.2.4 Le substrat

La nature du substrat dépend des applications, des aciers inoxydables, des alliages base nickel pour les turbines terrestres, des alliages base nickel ainsi que des superalliages base nickel de type Inconel ou René pour les turbines aéronautiques ²⁷. La principale fonction du substrat est de supporter les charges thermomécaniques.

Le substrat, lorsqu'il est exposé à de hautes températures (supérieures à 600 °C) doit également être refroidi. Ceci est effectué grâce à un écoulement turbulent d'air ou d'eau au dos de la pièce ²⁷.

1.3 Interactions entre les couches

Les travaux récents menés sur les barrières thermiques se focalisent d'une part sur l'amélioration des performances du système, qui passe par l'optimisation des fonctions de chaque couche et, d'autre part, sur le prolongement de la durée de vie qui elle est gouvernée par les interactions entre les couches ²⁶. Les paragraphes suivants déclinent les interactions entre les différentes couches et avec leur environnement. La figure I.2 présente une vue schématique des composants d'un système barrière thermique, de leurs propriétés et des transformations survenant durant leur mise en service.

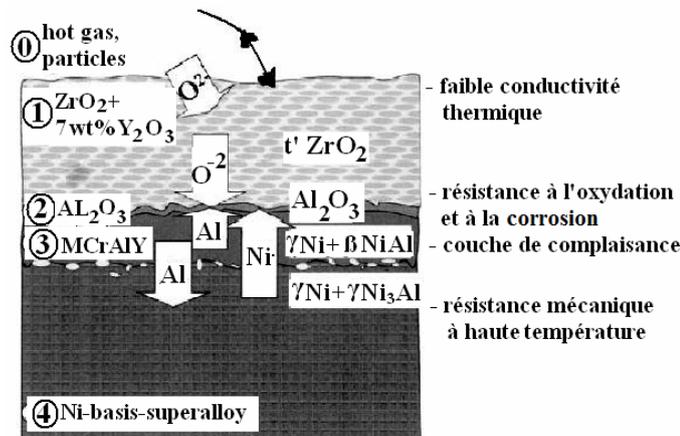


Figure I.2. Interactions entre les composants d'un système barrière thermique durant leur mise en service ²⁷.

1.3.1 Interaction entre gaz chauds et couche céramique

Les impacts des particules présentes dans les gaz chauds conduisent à l'érosion du revêtement céramique. La teneur du poids perdu par l'érosion dépend de l'angle de contact entre les particules percutant la surface (Figure I.3). On observe une érosion plus élevée à 90° qu'à 30° ²⁹. Cette diminution de l'épaisseur entraîne une température plus élevée du substrat, et également une croissance plus rapide de la couche d'oxyde à l'interface céramique/sous-couche. On réduit les problèmes d'érosion par l'installation de filtres.

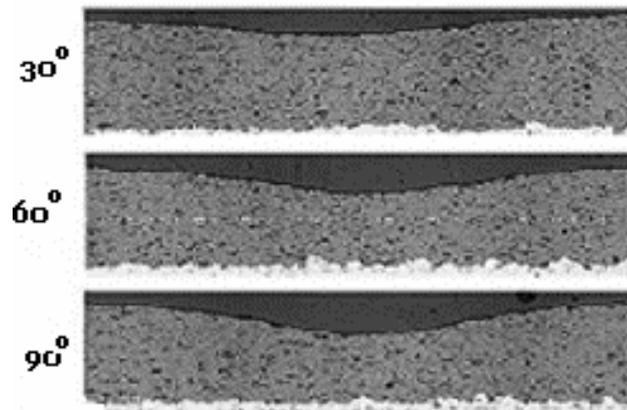


Figure I.3. Erosion de la couche céramique en fonction de l'angle de contact ²⁹.

1.3.2 Interaction entre couche céramique et couche d'oxyde

La rugosité à l'interface céramique/oxyde permet une bonne adhérence du dépôt céramique. Cependant, cette géométrie crée des pics de contraintes de traction perpendiculaires à la surface qui augmente lors de la croissance de la couche d'oxyde (Figure I.4). La couche céramique se fissure et s'écaille près de l'interface céramique/couche d'oxydes, laissant après écaillage une mince couche blanche sur la sous-couche ¹⁰.

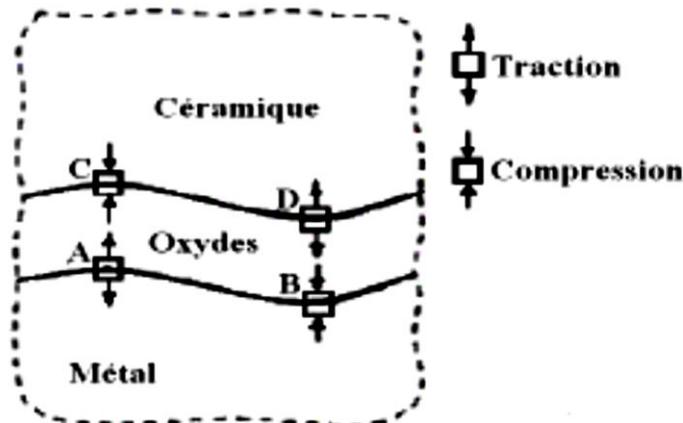


Figure I.4. Zones en traction et en compression à l'interface rugueuse en présence d'une couche d'oxydes importante ²⁶.

1.3.3 Interaction entre couche d'oxyde et sous-couche

Ici encore, la rugosité à l'interface oxyde/sous-couche est responsable de l'apparition de pics de contraintes nuisibles. La couche d'oxydes croit de manière inhomogène sur les différentes phases de l'alliage MCrAlY, produisant ainsi le développement d'une rugosité supplémentaire à petite échelle et ce même sur des surfaces polies ¹⁰.

Durant les premières heures d'oxydation, les alumines de transition se forment d'abord (θ et γ). Lorsque l'épaisseur atteint environ une valeur de 300 nm, l'alumine se transforme alors en phase α à partir de 900°C pour retourner vers son état thermodynamiquement stable ¹⁰. Si la teneur en aluminium s'affaiblit, d'autres oxydes commencent à se développer sous forme d'aiguilles (γ' -Ni₃Al ou Ni (Pt) Al [Spinelle]). Les oxydes présentent une faible adhésion et entraînent un état de contrainte complexe qui modifie les vitesses d'oxydation.

Améliorer la résistance à l'oxydation et à la corrosion en diminuant les phénomènes de diffusion vers le substrat est les objectifs de développement de la sous-couche. L'addition d'éléments d'alliage (Si, Hf, Ta, Zr, Re, etc.) semble influencer la diffusion de l'aluminium vers la surface, et donc modifier les vitesses d'oxydation ¹⁰.

1.3.4 Interaction entre sous-couche et substrat

Le nickel provenant du substrat diffus dans la sous-couche, le chrome et l'aluminium de la sous-couche diffusent dans le substrat. Les différents taux de diffusion des espèces causent la création des pores ¹⁰. Si ces pores sont nombreux, ils détruisent alors la continuité de l'interface avec le substrat. La diffusion du nickel du substrat vers la sous-couche forme également des zones pauvres en Ni_3Al (γ') dans le substrat. Ainsi, le substrat lui-même perd sa résistance mécanique. On peut augmenter la résistance au glissement et à l'oxydation par l'addition de rhénium.

1.4 Procédés d'élaboration du système barrière thermique

Trois classes de procédés d'élaboration sont principalement utilisées aux niveaux industriels.

1.4.1 Dépôt élaboré par la projection thermique

Le procédé de projection par plasma d'arc «APS– Atmosphere Plasma Spraying» est le plus couramment employé industriellement. Les barrières thermiques obtenues par la projection plasma, caractérisé par sa facilité de mise en œuvre, présentent une structure de lamelles empilées les unes sur les autres comme le montre la figure I.5

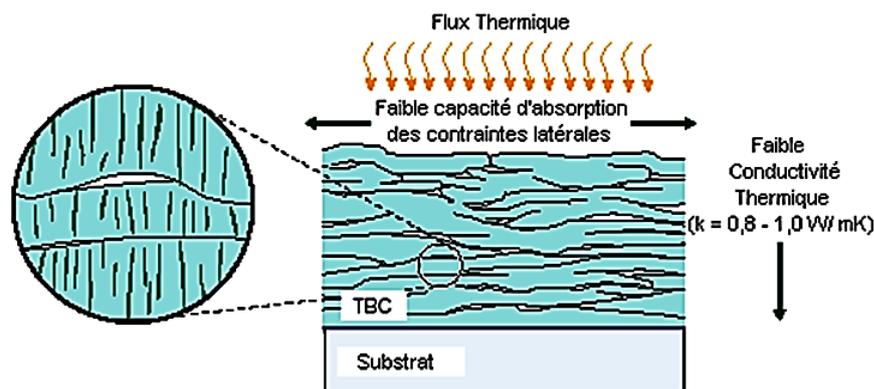


Figure I.5. Une coupe de Barrière Thermique obtenue par projection plasma ³⁰.

Cette structure lamellaire favorise la création de porosités, fissures, mauvais contacts interlamellaires donnant naissance à une couche céramique ayant une très mauvaise conductivité thermique ($0,8$ à $1,0 \text{ W/m.K}$ à 25°C) ³⁰. Nous noterons aussi sa faible capacité à supporter les contraintes latérales même si ce phénomène est compensé en partie par la présence de microfissures permettant de les relaxer.

Enfin, l'épaisseur des dépôts obtenus par cette méthode (150 à 2000 μm sont les épaisseurs les plus courantes du point de vue industriel) permet une meilleure tenue de la barrière en milieu corrosif ^{31,32}.

1.4.2 Dépôt physique ou chimique en phase vapeur

Les dépôts de céramiques obtenus par l'EB-PVD (Electron Beam-Physical Vapor Deposition) ont une structure de grain colonnaire (Figure I.6).

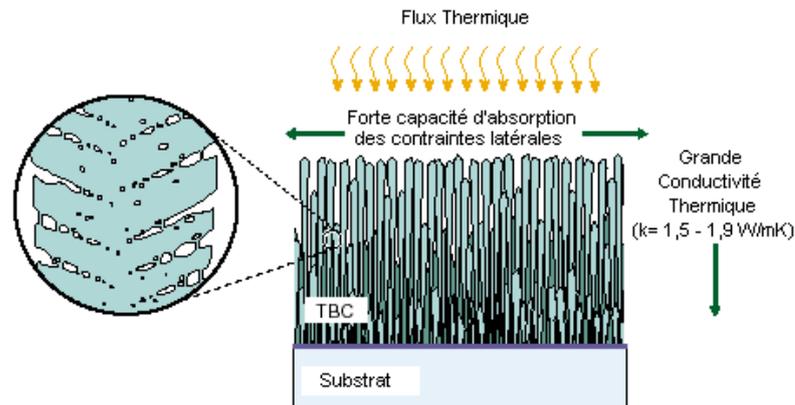


Figure I.6. Une coupe de Barrière Thermique (TBC) obtenue par EB-PVD ³⁰.

Cela leur permet d'absorber avec facilité de grandes contraintes latérales dues à la dilatation thermique du substrat (les colonnes pouvant se séparer les unes des autres) mais cela facilite aussi la conduction thermique à travers la barrière vers ce même substrat (1,5 à 1,9 W/m.K à 25°C ³⁰).

Par ailleurs, une structure de ce type est difficile à obtenir en couches épaisses et les dépôts créés ne dépassent pas les 150 μm d'épaisseur. Enfin, la séparation des colonnes favorise l'oxydation de la sous-couche.

Les installations requises pour ce type de dépôt sont assez importantes en taille et en entretien du fait de la nécessité de faire un vide poussé. Cela ajouté aux valeurs de rendement de déposition (de l'ordre de 5% à comparer aux 50 % de la projection plasma à l'air libre) fait que les barrières thermiques obtenues par ce moyen sont bien plus chères que celles obtenues par la projection thermique à l'air libre. Le champ d'application de ce type de dépôt est donc restreint à des cas particuliers où la tenue vis à vis des tensions latérales est primordiale comme dans le cas des aubes de turbines soumises à une forte centrifugation ³⁰.

1.4.3 Traitement hybride plasma laser des barrières thermiques

Cette technique consiste à réaliser un dépôt par projection thermique, puis à le refondre totalement ou partiellement, au moyen d'un faisceau laser ¹⁰. Il a été prouvé que la présence des fissures verticales, induites par le traitement laser, améliore la résistance aux chocs thermiques des dépôts. Ce traitement s'effectue dans deux cas : traitement a posteriori et traitement in situ.

1.5 Endommagement du système barrière thermique

L'endommagement dans les barrières thermiques se traduit par la création des fissures, le plus souvent à l'interface céramique/oxydes ou oxydes/sous-couche. Durant le service, ces fissures coalescent, pouvant entraîner un écaillage partiel de la couche céramique ou la ruine totale du système. Il est clairement établi que l'initiation de l'endommagement est liée aux contraintes résiduelles formées dans la couche céramique après projection thermique, à la géométrie de ses interfaces, ainsi qu'à la croissance de la couche d'oxyde durant le service ²⁶.

Une analyse à l'échelle des interfaces est donc nécessaire car elle permet d'identifier les paramètres géométriques (ondulation locale de la couche d'oxyde liée au sablage), mécaniques (contraintes d'origine thermique) ou chimiques (contraintes de croissance de la couche d'oxyde) qui vont conduire à l'initiation d'une microfissure et/ou à sa propagation.

1.5.1 Synthèse des principaux modes de dégradation du système BT

L'endommagement d'une barrière thermique ²⁷ peut avoir des nombreuses et diverses origines dont les principales sont les suivantes (Figure I.7).

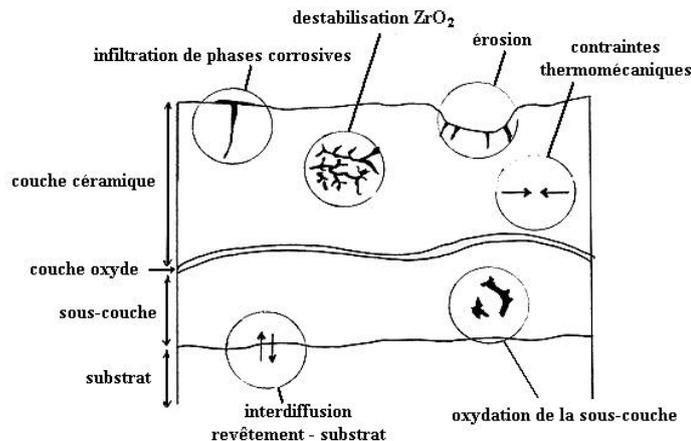


Figure I.7. Les Mécanismes de dégradation d'une barrière thermique projetée ³³.

- 1) Les contraintes résiduelles formées dans le système durant d'élaboration du dépôt, la porosité et la microstructure des revêtements produits par plasma sont les premiers paramètres à l'origine de la dégradation du système BT ;
- 2) Les différences des coefficients linéaires de dilatation thermique entre les couches durant le service provoquent de fortes contraintes dans le système ;
- 3) La croissance de la couche d'alumine pendant les cycles thermiques. Cette formation d'oxyde entraîne un changement dans la composition et donc dans les propriétés de la sous-couche qui s'appauvrit en aluminium. De plus, cette diffusion forme des lacunes dans la sous-couche qui, en grand nombre, donnent des défauts proches de l'interface avec l'alumine. Enfin, le grossissement de cette couche d'oxyde entraîne naturellement de fortes contraintes de compression et de traction dans la barrière thermique car cette croissance se passe sur une surface non plane. Ces contraintes provoquent un décollement de la sous-couche.
- 4) Un frittage de la couche céramique (vieillessement thermique), dû aux longues périodes d'exposition à des températures élevées. Ce mécanisme entraîne un

durcissement localisé et donc une fragilisation et augmentation de la conductivité thermique de la céramique.

- 5) Une diminution de la stabilité de la phase tétragonale de la zircone. Les composés à base de vanadium et de soufre contenu dans les carburants consomment les éléments stabilisants de la zircone. Cela entraîne des changements de la phase tétragonale à monoclinique lors des cycles thermiques. Ce passage donne une variation de 4 à 6% en volume qui forme d'importantes contraintes.
- 6) L'érosion du dépôt provoquée par l'écoulement de gaz chauds et des résidus de combustions.
- 7) La corrosion à chaud de la zircone yttriée, se faisant par pénétration de sels fondus, par minéralisation ou par attaque chimique. Les principaux éléments attaquant la zircone sont Na, V, P et Pb, souvent présent dans le kérosène. L'endommagement localisé faisant suite à l'impact de particules solides.
- 8) L'endommagement localisé faisant suite à l'impact de particules solides²⁸.

Tous ces phénomènes ainsi que les facteurs 1, 2 et 3 sont les principaux modes de dégradation des barrières thermiques.

1.5.2 Modes de dégradation des barrières thermiques lamellaire (APS)

Les contraintes formées à l'interface Couche d'oxyde / Sous couche sont en traction au niveau des "sommets" des ondulations et sont en compression au niveau des "vallées". Quand la couche d'oxyde croît, la contrainte de traction augmente et cause la formation des fissures au sommet des ondulations à l'interface Couche d'oxyde / Sous couche métallique (mode I, Figure I.8)²⁶.

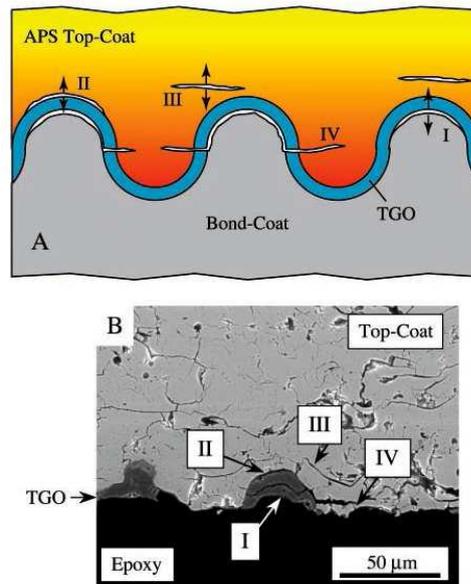


Figure I.8. Mécanismes de formation de fissures d'une BT élaborée par projection plasma³⁴.

Dans le dépôt élaboré par APS, même si l'interface céramique/métal est rugueuse pour favoriser l'accrochage mécanique lors de l'élaboration, ses ondulations provoquent la formation de contraintes au voisinage de l'interface Couche céramique/ Couche d'oxyde : traction au sommet des ondes et compression aux vallées.

La traction provoque une fissuration au sommet des pics (mode II Figure I.8). Le comportement fragile de la couche céramique favorise une fissuration au voisinage des sommets dans cette couche (mode III Figure I.8). Généralement, les contraintes thermomécaniques causées par dilatation thermique sont localement dominantes à l'interface Couche d'oxyde(TGO)/Sous couche par rapport aux couche céramique /sous couche considérées individuellement. En revanche, lorsque l'épaisseur de Couche d'oxyde devient critique, la contrainte thermique de Couche d'oxyde(TGO)/Sous couche devient faible en comparaison aux couche céramique et la sous couche. Donc on observe le comportement inverse sur l'ondulation : traction aux vallées et compression aux sommets des ondes ce qui permet le développement de la fissure initiée à l'interface Couche d'oxyde(TGO)/Sous couche à la couche céramique (mode IV Figure I.8). Il faut ajouter que la formation des fissures à la surface de la TBC et l'interface de Couche céramique/ Couche d'oxyde varie en fonction de la température et l'épaisseur de la couche céramique élaborée par projection thermique (Figure I.8) ²⁶.

D'après Choules et al ³⁵, quand l'épaisseur du dépôt (L_c) augmente, le nombre de fissures diminue. La longueur de fissure, a , comparée à L_c , (a/L_c) est plus importante quand L_c est plus petite (voir Figure I.9). En augmentant la température pour les couches fines de céramique, on observe la formation d'un plus grand nombre de fissures verticales et plus longues mais pour les couches céramiques épaisses, des fissures parallèles à l'interface se produisent.

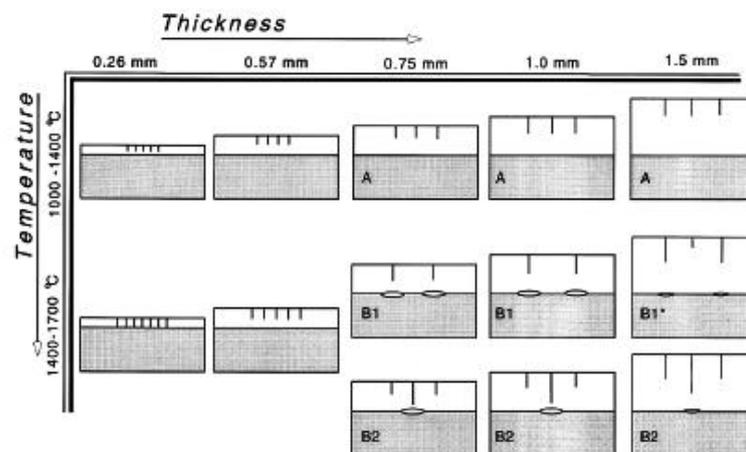


Figure I.9. Effet de la température et l'épaisseur sur la formation des fissures de la couche céramique élaborée par APS ³⁵.

2. De la zirconite à la zirconite yttrée

2.1 Introduction

A l'état naturel, la principale source de zirconite (ZrO_2) se trouve dans des minéraux tels que la baddeleyite (80- 90% de ZrO_2) et le zircon ($ZrSiO_4$), d'où elle est extraite puis purifiée. Cette dernière étape est nécessaire à la récupération de la zirconite car celle-ci contient après extraction divers oxydes (Fe_2O_3 , HfO_2). Les traitements par voie chimique et plasma sont largement utilisés pour la purification de la zirconite³⁶.

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

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

2.2 Cristallographie et transformations de phases de la zirconite

2.2.1 Structure de la zirconite pure

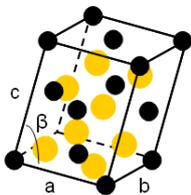
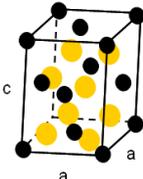
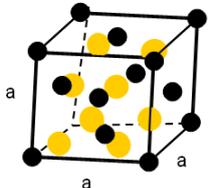
A l'équilibre thermodynamique la zirconite existe sous trois formes cristallographiques. La structure monoclinique est observée à température ambiante par Ruff et al.³⁷. Elle se transforme au chauffage en une phase tétragonale autour de 1170°C. Au-delà de 2370°C, la zirconite est présente sous sa forme cubique, structure de type fluorine CaF_2 , avant d'atteindre sa température de fusion d'environ 2680°C. Une phase orthorhombique peut parfois être rencontrée, aussi bien dans les matériaux frittés³⁶ que dans les matériaux projetés plasma³⁸, pour des conditions de synthèses particulières (poudre nanométrique, procédé de densification).

Les Tableaux I.1 et I.2 résument les caractéristiques cristallographiques de la zircon.

Tableau I.1. Structures cristallographiques stables de la zircon³⁹.

Structures Cristallines	Monoclinique 30	Orthorhombique 30	Tétraгонаle 40	Cubique 40
Paramètres de maille (Å)	a = 5,156 b = 5,191 c = 5,304 β = 98,9 °	a = 5,068 b = 5,260 c = 5,077	a = 5,099 c = 5,177	a = 5,124
Masse volumique (kg.m-3)	5830	6064	6100	6090
Volume (Å ³)	141,960	-	134,601	134,533
Température de transition (°C) (P atmosphérique)	-	303°C q → o (refroidissement)	1170	2370

Tableau I.2. Mailles cristallographiques des 3 structures principalement rencontrées dans la zircon³⁹.

Structure Cristalline	Monoclinique	Tétraгонаle	Cubique
Mailles cristallographiques			

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

De nombreux auteurs ont fourni des données cristallographiques concernant les trois formes de zircon. Le Tableau I.3 synthétise les valeurs des paramètres de maille. La difficulté dans la définition de la structure du cristal est de produire un cristal uniquement monoclinique du fait de la présence de microfissures⁴¹.

Tableau I.3. Données cristallographiques de ZrO_2 ⁴².

système	a (nm)	b (nm)	c (nm)	Fiches JCPDS
Monoclinique ZrO_2	0,53129	0,52125	0,51471	37-1484
Tétraгонаle ZrO_2	0,51418		0,52685	42-1164
Cubique ZrO_2	0,50900			27-997

JCPDS : Joint Comittee on Powder Diffraction Standards.

➤ La phase monoclinique (m)

La phase monoclinique de la zirconite est thermodynamiquement stable à toute température inférieure à 1000°C. La coordinance des ions Zr^{4+} est 7 avec des angles de liaison et des distances Zr-O variables (0,2040 à 0,2065 nm), voir (Figure I.10).

Les composés de type AX_2 , ayant un rapport de rayons ioniques cation sur anion compris entre 0,414 et 0,670, ont habituellement une structure fluorine. Or ZrO_2 , avec un rapport de 0,570, a une structure fluorine déformée. Cette structure intermédiaire semble liée à la coordinance 7, inhabituelle, des ions Zr^{4+} ³³.

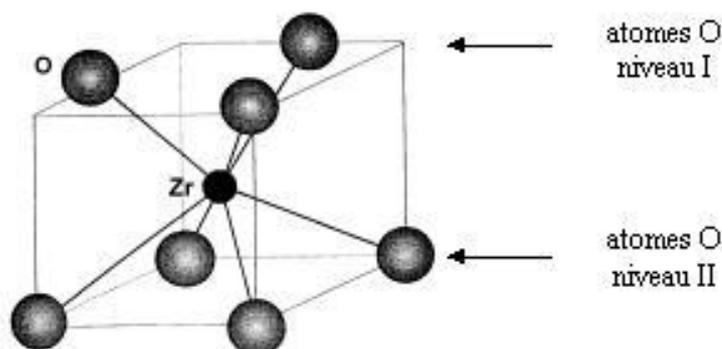


Figure I.10. Schéma illustrant la coordinance 7 des ions Zr^{4+} dans la structure monoclinique. Distance en nm : $Zr - OI = 0.207$, $Zr - OII = 0.221$ ⁴³.

➤ La phase tétraгонаle (T)

Cette phase est stable entre 1100 et 2370°C. Il est possible de décrire le réseau de la phase tétraгонаle par deux mailles différentes ⁴³ :

- ❖ Une maille primitive, pour laquelle les positions atomiques du zirconium et de l'oxygène sont identiques à celles de la maille fluorine ;
- ❖ Une maille "pseudo-fluorine" multiple (double) centrée sur les faces C (Figure I.11), permettant de simplifier les relations d'orientation entre les phases t- ZrO_2 et c- ZrO_2 . Chaque ion Zr^{4+} est entouré de 8 ions oxygène, 4 sont distants de 0,2455 nm, les 4 autres de 0,2065 nm.

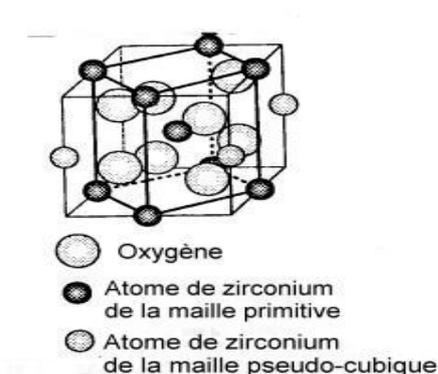


Figure I.11. Maille de ZrO_2 tétragonale. La maille primitive est en trait plein. La maille pseudo-fluorine est en trait léger ⁴⁴.

➤ La phase cubique (c)

Cette phase est stable de 2340 à 2710°C. Sa structure est celle de la fluorine (CaF_2). Le paramètre de maille est de l'ordre de 0,508 nm. Cette valeur est similaire aux valeurs de a et c de la phase tétragonale. Par conséquent, il est extrêmement difficile de différencier les phases cubique et tétragonale en effectuant une mesure par diffraction de rayons X lorsque ces deux phases sont présentes ⁴¹. Chaque ion Zr^{4+} a 8 ions O^{2-} premiers voisins équidistants. Chaque ion O^{2-} est le centre d'un tétraèdre dont les sommets sont les ions Zr^{4+} .

➤ La phase orthorhombique

La phase orthorhombique apparaît uniquement à haute pression dans la zircone pure. Cette phase apparaît à température ordinaire pour les pressions supérieures à 10,6 GPa et aux pressions plus basses lorsqu'on élève la température.

2.2.2 Transformations de phases de la zircone

La zircone (ZrO_2) cristallise dans trois types de réseaux : monoclinique (m), cubique (c) et tétragonale (t).

A température ambiante, la zircone possède une structure de type monoclinique. Sous l'effet de variations de température, des transformations allotropiques se produisent à l'état solide.

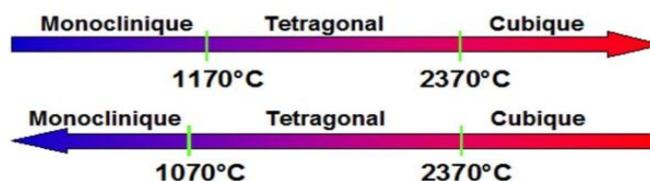


Figure I.12. Les transformations allotropiques des cristaux de ZrO_2 au cours du réchauffement et de refroidissement ¹⁰.

Parmi ces transformations, la transition $t \leftrightarrow m$ a été la plus étudiée, en raison de sa grande importance technologique, notamment en termes de mécanisme de renforcement par transformation de phase ¹⁰.

La transformation $t \rightarrow c$ a été beaucoup moins étudiée, probablement à cause des problèmes technologiques engendrés par l'expérimentation à haute température (typiquement les études doivent être conduites à des températures supérieures à 2000°C) ¹⁰.

❖ Transformation tétragonale-monoclinique

Plusieurs auteurs ^{45,46} s'accordent pour dire que la transformation $t \rightarrow m$ est de type martensitique. Les conditions nécessaires et suffisantes pour classer une réaction dans la catégorie des transformations martensitiques sont les suivantes :

- transition de phase du premier ordre ;
- transformation brutale, displacive (propagation du front de transformation à une vitesse voisine de celle du son dans le matériau) à partir d'une certaine température M_s ;
- transformation sans diffusion, la croissance rapide est due à un mouvement coordonné des atomes qui, à l'échelle macroscopique, peut être assimilé à un cisaillement ;
- transformation contrôlée dans sa cinétique et dans sa morphologie par l'énergie de déformation élastique associée aux déplacements.

D'un point de vue expérimental, des nombreux faits semblent également plaider pour le caractère martensitique de cette transformation ^{45,46} :

- la phase, stable à haute température, ne peut être trempée à température ambiante ;
- la variation brutale des paramètres cristallins (Figure I.13) lors de la transformation et le comportement fortement anisotropique de la dilatation suivant les axes c et a sont caractéristiques. Cette transformation s'accompagne d'une contraction au chauffage (dilatation au refroidissement) de 3 % à 950°C jusqu'à 4,9 % à température ambiante, ce phénomène pouvant être désastreux pour une pièce monolithique ;
- la transformation est athermale : elle se produit donc sur un certain domaine de température. La quantité de phase transformée varie alors en fonction de la température et non du temps passé à une température donnée (Figure I.14). Lors de la transformation, la propagation du front de transformation s'effectue à une vitesse voisine de celle du son dans le matériau. La transformation s'accompagne également d'une hystérésis importante (150-200°C) ;
- la transformation s'opère sans diffusion ; l'amplitude du déplacement des atomes est donc globalement inférieure à une distance interatomique ;

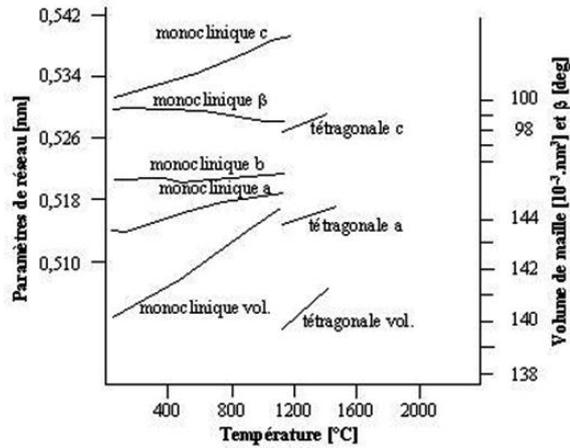


Figure I.13. Variations paramétriques de ZrO_2 lors de la transformation $t \rightarrow m$ ¹⁰.

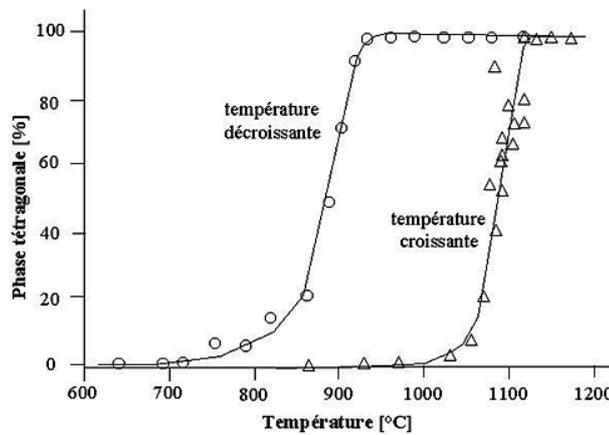


Figure I.14. Evolution en fonction de la température de la fraction de phase tétragonale aux dépens de la phase monoclinique au cours de la transformation $m \rightarrow t$ ¹⁰.

Il a été montré sur des monocristaux que la phase monoclinique se transforme en phase tétragonale par déplacement d'une interface parallèle au plan $(100)_m$ tandis qu'un maillage intervient derrière l'interface. La phase tétragonale est maillée sur les plans $(112)_t$ et l'étendue du maillage est liée à la vitesse de chauffage ⁴⁷. Le refroidissement transforme la phase tétragonale non maillée en phase monoclinique maillée avec l'orientation des macles parallèles à $(001)_m$.

D'un point de vue phénoménologique, l'incidence sur la transformation $t \leftrightarrow m$ de différents paramètres tels que la température, la taille de grain et la teneur en stabilisant est assez bien connue. De plus, il est communément admis que cette transition met en jeu des phénomènes de germination et de croissance et qu'elle est contrôlée par la germination. Cependant, la compréhension de ce phénomène de germination fait toujours l'objet d'une recherche active. En effet, depuis plus d'une dizaine d'années, deux théories s'opposent quant à l'interprétation et à la description de la germination lors de cette transformation martensitique : un modèle de germination homogène non classique proposé par Rhüle et al. ⁴⁵, et un modèle de germination classique hétérogène soutenu par Chen et al. ⁴⁸. Pour les

premiers auteurs, la germination est assistée par les contraintes provenant des défauts microstructuraux, du différentiel des coefficients linéaires de dilatation et d'effets de morphologie. Pour les seconds, la germination est un processus hétérogène où la formation d'un germe de phase monoclinique est un événement soudain. Elle est assistée dans sa thermodynamique par les contraintes associées aux défauts tels que les microfissures, les défauts cristallins, les joints de grains ou les régions présentant une substitution.

2.3 Stabilisation de la zirconite

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

La stabilisation se fait par ajout d'oxydes divalents et trivalents en solution solide. Les oxydes couramment utilisés sont : MgO, CaO, TiO₂, Al₂O₃, CeO₂, Y₂O₃. Ces particules métalliques peuvent également être ajoutées à la zirconite pour améliorer la stabilité thermique du matériau. Notons que d'autres études se sont orientées vers le développement de nanocomposites (Ce-TZP/Al₂O₃), possédant des propriétés mécaniques remarquables contrairement aux céramiques conventionnelles ⁴⁹.

La zirconite pure peut être dopée par l'oxyde d'yttrium (le cation yttrium est suffisamment soluble dans la matrice pour former une solution solide) pour maintenir la zirconite à température ambiante. La nomenclature suivante est généralement appliquée aux zirconites stabilisées ^{50,51} :

- Les PSZ (Partially Stabilized Zirconia) sont des matériaux présentant des grains fins quadratiques dispersés dans une matrice cubique. Ces grains de forme lenticulaire atteignent des tailles de l'ordre de 50nm ³⁶.
- Les TZP (Tetragonal Zirconia Polycrystals) sont des matériaux dont la matrice zirconite est entièrement (ou très majoritairement) stabilisée sous la forme quadratique. Les tailles des grains sont de l'ordre de micron ³⁶.
- Les FSZ (Fully Stabilized Zirconia) sont des grains de zirconite uniquement stabilisée sous la forme cubique ⁵².

La nature et le pourcentage molaire du dopant sont respectivement indiqués par le symbole du dopant et un chiffre. Dans le cas d'une zirconite stabilisée par 10 % molaire de magnésie, la notation adoptée sera 10Mg-PSZ, et pour une zirconite stabilisée par 3 % molaire en yttrine (Y₂O₃), celle-ci sera notée 3Y-TZP.

2.4 Diagramme de phase zircone-yttrine

Le diagramme de phase zircone-yttrine a largement évolué au vu des divergences de résultats de ces dernières années. Le diagramme adapté par Scott ⁵³ reste aujourd'hui le plus communément utilisé (Figure I.15).

Ses travaux ont confirmé que l'existence d'une phase quadratique à température ambiante entre 3 % et 8 % molaire en Y_2O_3 . Cette phase est appelée phase tétragonale métastable (t'), ne se transforme pas sous l'action d'une contrainte extérieure appliquée à température ambiante.

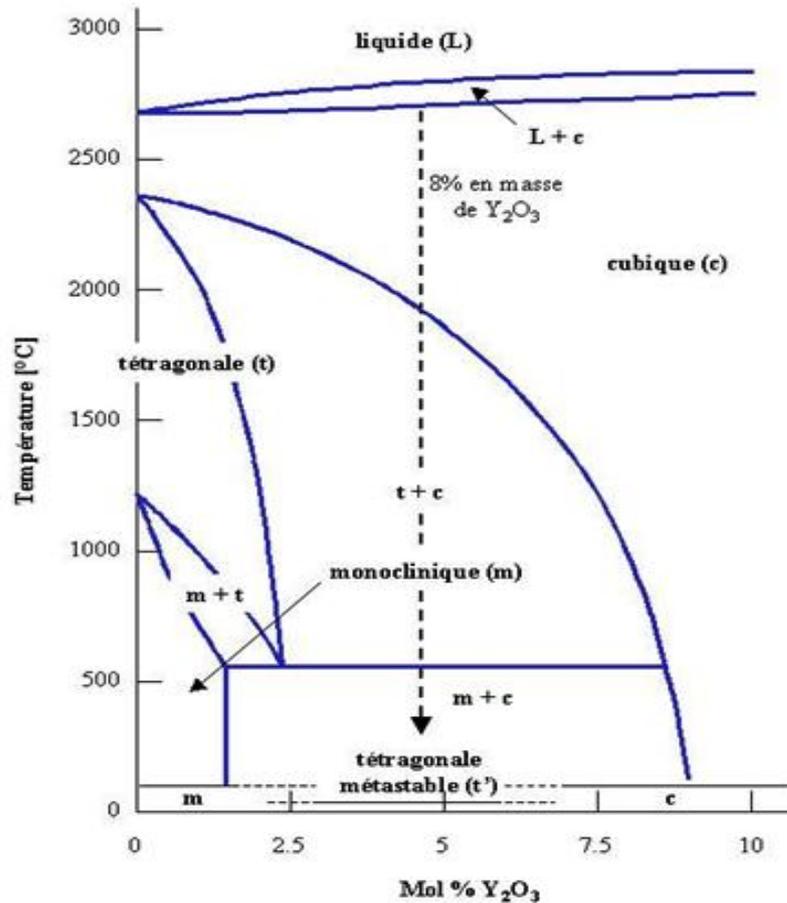


Figure I.15. Diagramme Zircone-Yttrine adapté par Scott ⁵³.

Entre 3 % et 8 % en Yttrine et pour des températures supérieures à 1300°C, on assiste à la décomposition de la phase tétragonale métastable (t') en une phase cubique (c) et tétragonale stable (t), par diffusion de l'Yttrium dans la matrice Zircone ⁵⁴. Au cours du processus de diffusion, la phase cubique s'enrichit en yttrium au détriment de la phase tétragonale qui s'appauvrit. Les précurseurs utilisés pour la synthèse de la Zircone Yttriée influent sur la température de cette transformation ($t' \rightarrow c + t$) ⁵⁵.

Lors du refroidissement de 1300°C à la température ambiante, la transformation martensitique tétragonale \rightarrow monoclinique de la Zircone Yttriée pourra être observée. De nombreux ouvrages montrent que cette transformation est accélérée par une diminution du taux de dopant (Figure I.16 et I.17) ⁵⁶, ou encore par une augmentation de la taille des grains ⁵⁶⁻⁵⁹. L'étroite corrélation structure-microstructure (taille et anisotropie des grains, défauts de

surface) dans la Zircon Yttrée met en évidence la stabilité thermodynamique des petits grains qui favorisent la résistance mécanique des pièces de zircon. Les travaux menés par Tsukumaet et al. ⁵⁹ sont une bonne illustration de l'influence de la microstructure sur la stabilité de la Zircon Yttrée en milieu humide. Pour une Y-TZP, les grains de forme tétraгонаle compris entre 0,2 et 0,4 μm présentent une grande stabilité; au-delà de 1 μm environ, ils se transforment rapidement en grains monocliniques.

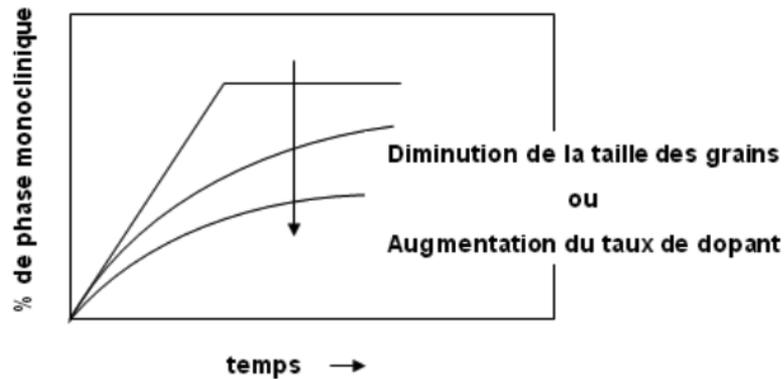


Figure I.16. Représentation schématique de l'évolution de la quantité de phase monoclinique dans le temps en fonction des paramètres « grains » et « dopant » ⁵⁶.

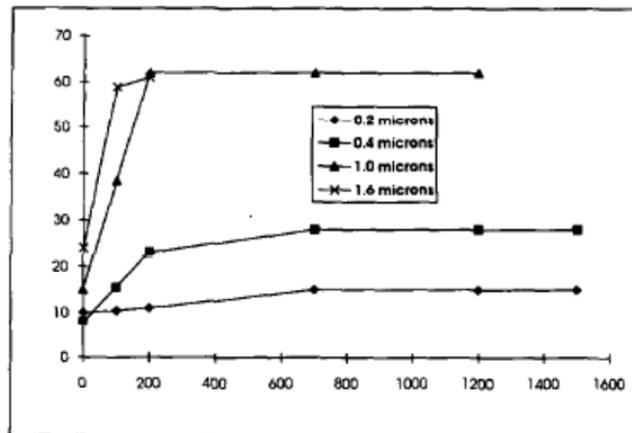


Figure I.17. Evolution du pourcentage de la phase monoclinique en fonction de la taille des grains de la Y-TZP d'après Tsukuma et al. ⁵⁹.

2.5 Revêtements de zircon yttrée

Lors de la projection thermique, la zircon yttrée subit à la solidification une trempe énergétique qui favorise l'apparition des phases métastables en bloquant les phénomènes diffusifs.

Des études précédentes ^{43,60} ont montré que les revêtements de zircon élaborés par projection thermique contiennent ainsi de manière prépondérante la phase tétraгонаle (t') (à haut pourcentage d' Y_2O_3). Elles ont également mis en évidence un domaine de composition optimal pour lequel la proportion de phase t' est la plus importante.

D'après la Figure I.18, ce domaine correspond à des teneurs en yttrine comprises entre 6 et 8% en masse. Il correspond de plus à un maximum de durée de vie des revêtements en régime de cyclage thermique (Figure I.19).

La corrélation entre ce maximum de durée de vie et la présence de la phase t' s'explique selon certains auteurs par la structure particulière des défauts de la phase t' .

Alpérine et Lelait ⁶¹ argumentent dans ce sens en considérant que le clivage préférentiel, dans la phase t' , s'effectue suivant des plans perpendiculaires aux axes d'ordre 4 de la maille tétragonale (famille de plans $\{001\}$). En effet, malgré le nombre important de liaisons mises en jeu, cette configuration cristallographique est énergétiquement la plus favorable car toutes les liaisons sollicitées sont longues, et par conséquent moins fortes.

Une conséquence importante d'un tel comportement sur la ténacité de la phase (t') est qu'une fissure qui se propage suivant l'un de ces plans de clivage préférentiel devra dévier de 90° au passage d'une macule. Cette déviation est bénéfique puisqu'elle requiert un surcroît d'énergie et ralentit donc l'endommagement. De plus, l'évolution structurale qui survient à partir de 1100°C contribue également au ralentissement de la fissuration puisque la fissure qui se propage doit traverser un réseau de précipités cohérents et son champ de contraintes associées.

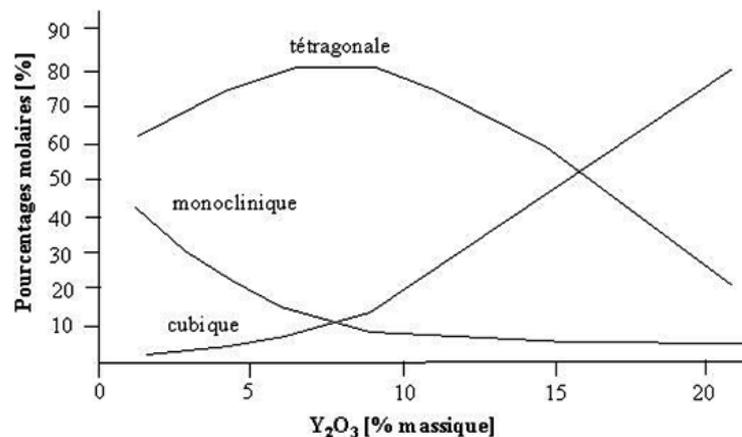


Figure I.18. Pourcentages respectifs des phases m, t et c, dans la zircone yttrée projetée plasma en fonction de la teneur en yttrine ⁴³.

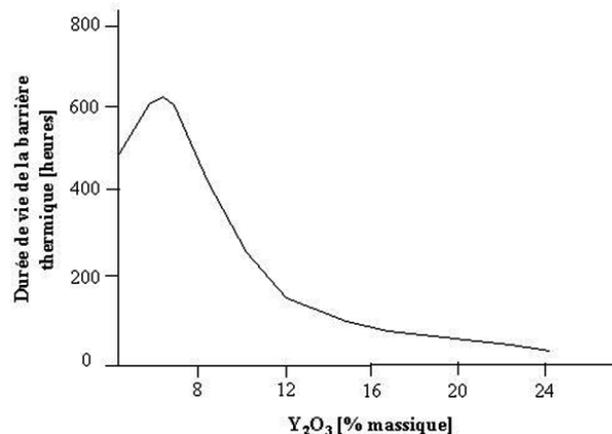


Figure I.19. Influence de la composition sur la durée de vie de la barrière thermique ⁴³.

2.6 Propriétés physiques de la zircone yttrée

La zircone a été très largement étudiée au cours de ces dernières années. En effet, sa réfractarité, sa faible conductivité thermique (Figure I.20) et ses caractéristiques mécaniques en font un bon candidat à des emplois du type barrière thermique. De plus, son coefficient linéaire de dilatation ($\sim 10 \cdot 10^{-6} / \text{OC}$ à température ambiante) est suffisamment proche de celui des métaux ($\sim 15 \cdot 10^{-6} / \text{OC}$) pour permettre la réalisation de couples céramique-métal résistants à la fissuration et à l'écaillage (Figure I.21) ¹⁰.

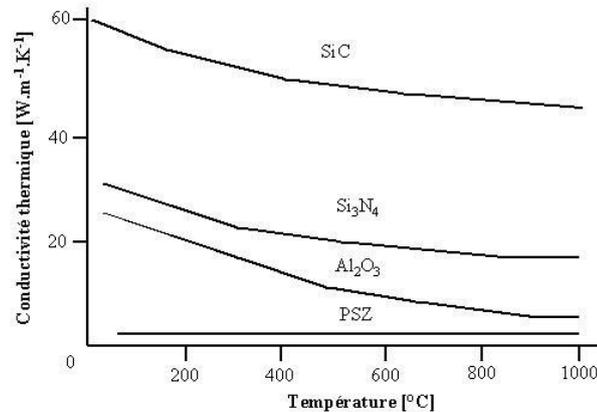


Figure I.20. Conductivité thermique de plusieurs céramiques en fonction de la température ¹⁰.

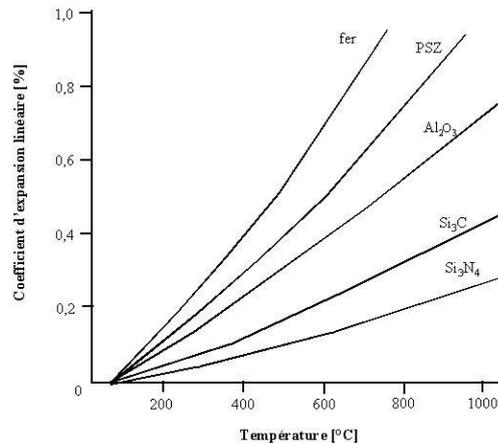


Figure I.21. Coefficient d'expansion linéaire de plusieurs céramiques en fonction de la température ¹⁰.

2.6.1 Coefficients linéaires de dilatation

Les Tableaux I.4 et I.5 résument les valeurs de coefficients linéaires de dilatation α de la zircone sous différentes formes. Une très forte anisotropie pour la forme monoclinique est observée. Par contre, cette anisotropie est beaucoup moins marquée dans le cas de la forme tétragonale (phase majoritaire dans les systèmes partiellement stabilisés) ¹⁰. L'évolution des valeurs des coefficients de dilatation thermique suivant le degré de stabilisation suit l'ordre suivant :

$$\alpha_{\text{non-stabilisé}} < \alpha_{\text{partiellement stabilisé}} < \alpha_{\text{entièrement stabilisé}}$$

En ce qui concerne les revêtements projetés thermiquement, les données de la littérature ¹⁰ donnent un coefficient moyen de l'ordre de $10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour la zircone partiellement stabilisée par 8% en masse d'yttrine.

Tableau I.4. Coefficients linéaires moyens de dilatation de ZrO_2 ¹⁰.

Composition	Coefficient linéaires moyens de dilatation [10^{-6} K^{-1}]	Gamme de température [$^{\circ}\text{C}$]
ZrO_2	7,6-10	25-1000
ZrO_2 (PSZ)	8-11	
ZrO_2 (FSZ)	10-13	

PSZ : Zircone partiellement stabilisée / FSZ : Zircone entièrement stabilisée

Tableau I.5. Coefficients linéaires moyens de dilatation pour ZrO_2 monoclinique et tétragonale ¹⁰.

Phases	Coefficient linéaires moyens de dilatation [10^{-6} K^{-1}]			Gamme de température [$^{\circ}\text{C}$]
	a	b	c	
ZrO_2 monoclinique	9.2	1.4	10.9	25-1000
	7.8	1.5	12.8	
	8.3	1.9	13.5	
	9.2	0.6	14.2	
ZrO_2 tétragonale	7.9	-	6.2	

2.6.2 Module de Young

La connaissance des propriétés élastiques des matériaux revêt une importance capitale tant sur le plan de la recherche fondamentale pour élucider les mécanismes que sur celui de la recherche appliquée pour dimensionner les systèmes. D'un point de vue macroscopique, elle est indispensable pour tout ce qui concerne les calculs de rigidité de structures et la définition des sollicitations mécaniques dans les pièces fonctionnelles. Sur un plan plus fondamental, le caractère intrinsèque de ces propriétés élastiques permet de déduire, au travers de leur comportement, l'évolution d'autres propriétés.

En ce qui concerne les céramiques, la mesure des constantes élastiques est de plus en plus développée depuis quelques dizaines d'années. Le but de ces études est, entre autres, de définir les causes qui conditionnent la plus ou moins bonne tenue aux chocs thermiques. Le

module d'élasticité a ainsi été calculé à partir d'essais de flexion et de torsion sur la base des déformations produites par application d'une certaine charge.

Ces propriétés élastiques dépendent principalement de la température et de paramètres microstructuraux tels que le taux de porosité, la taille de grain et la nature des phases présentes dans le matériau.

Le Tableau I.6 regroupe les valeurs des modules élastiques de ZrO_2 sous différentes formes.

Tableau I.6. Valeurs des modules d'élasticité de ZrO_2 sous différentes formes ¹⁰.

Composition	E(GPa)
ZrO_2 (m, polycristal)	244,3
ZrO_2 -12 mol% Y_2O_3 (FSZ)	208
ZrO_2 (PSZ)	205
ZrO_2 (PSZ, projeté thermiquement)	2,5-20
	94

PSZ : Zircone partiellement stabilisée / FSZ : Zircone entièrement stabilisée

Comme la plupart des céramiques structurales, ZrO_2 présente une décroissance de son module d'élasticité avec l'augmentation de la température. Un exemple de ce phénomène est présenté sur la figure I.22 pour des matériaux polycristallins de composition HfO_2 -20 mol% Y_2O_3 et HfO_2 -20 mol% Er_2O_3 . Jusqu'à 500°C, une décroissance rapide et non linéaire de ces modules est observée. Ce comportement est attribué ⁶² au mouvement de lacunes d'oxygène qui sont les défauts les plus nombreux et les plus mobiles dans les structures de type fluorine comme ZrO_2 . Les processus de relaxation mécanique liés aux mouvements de ces défauts pourraient alors expliquer cette décroissance non linéaire.

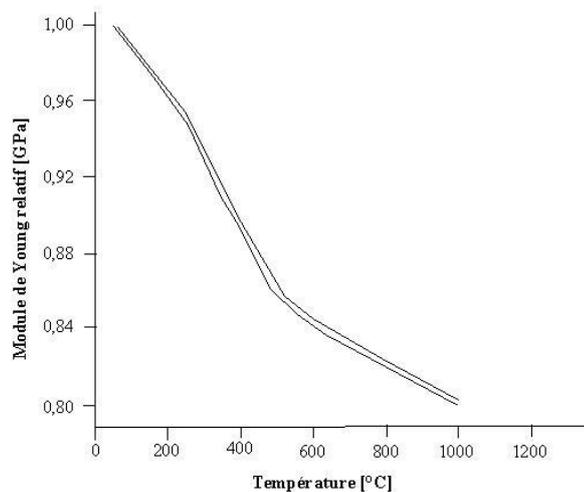


Figure I.22. E/Eo en fonction de T pour HfO_2 - 20mol% Y_2O_3 et 20mol% Er_2O_3 ¹⁰.

2.6.3 Dureté

Les valeurs de dureté, obtenues par Ingel et al ⁶³, sont données sur la figure I.23. Une augmentation sensible de la dureté pour des compositions de 2-3mol% dans le cas de la zircone est notée. Ces valeurs sont fortement influencées par la composition et les paramètres microstructuraux tels que le taux de porosité ou la taille de grain. Dans le cas des oxydes entièrement stabilisés, une décroissance de la dureté est observée avec la teneur croissante en stabilisant. De plus, pour une teneur donnée, celle-ci est également affectée par la nature du stabilisant. Ce phénomène semble relié à la concentration en défauts du sous-réseau anionique et à la mise en ordre des lacunes.

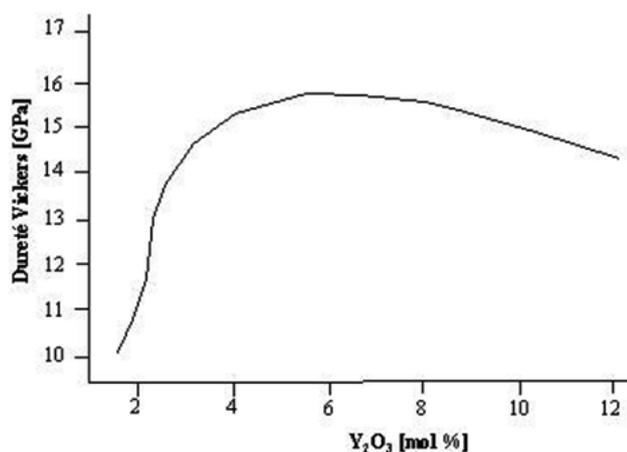


Figure I.23. Dureté de monocristaux de zircone yttrée en fonction de la teneur en yttrine ⁶³.

2.6.4 Résistance mécanique et ténacité

De par leurs propriétés structurales attractives, certaines céramiques ont connu ces dernières années un net regain d'intérêt tant auprès des industriels que de la communauté scientifique. En pratique, les systèmes à base de zircone sont les plus utilisés pour leur ténacité élevée. Cette propriété est dans la majorité des cas associée à un mécanisme de renforcement du type transformation de phase sous contraintes qui ralentit la fissuration par ses effets dissipatifs d'énergie. Cette propriété est toutefois variable en fonction des phases considérées.

3. Réalisation d'un dépôt céramique par projection plasma d'arc soufflé

3.1 Introduction

L'apport des revêtements céramiques dans de nombreux domaines industriels comme l'aéronautique, la micro-électronique ou encore l'automobile ⁶⁴ confèrent aux matériaux de base (matériaux de nature métallique) de nouvelles fonctionnalités. La nécessité de réaliser des dépôts de grandes dimensions et de formes très variées ne permet pas l'utilisation des procédés classiques (frittage) de mise en forme. En effet la fragilité et le coût élevé des céramiques incitent les industries à produire des pièces assemblées (substrat métallique + dépôt céramique). Un certain nombre de procédés répondent à ces nouveaux besoins.

- les procédés de dépôt physique en phase vapeur sous faisceau d'électrons (EB-PVD) ⁶⁵,
- les procédés de dépôt chimique en phase vapeur (CVD),
- la projection thermique (la projection par plasma d'arc soufflé, la projection à flamme rapide (High Velocity Oxy Fuel) et la projection par détonation.

La projection thermique par plasma d'arc soufflé, est une des techniques les plus utilisées pour la projection des céramiques. La possibilité de contrôler l'atmosphère de projection dans des enceintes fermées a permis de diversifier les revêtements. En effet, la réactivité de la poudre à projeter avec l'environnement de l'enceinte doit être prise en compte pour optimiser l'élaboration du dépôt.

Un certain nombre de procédés peuvent être envisagés suivant les propriétés physico-chimiques de la poudre à projeter et les applications souhaitées :

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

3.2 Présentation générale de procédé APS

La projection plasma d'arc soufflé à l'air libre, ou conventionnellement nommée procédé APS (Atmospheric Plasma Spraying), représente environ la moitié du chiffre d'affaire global réalisé dans le monde par l'ensemble des procédés de projection thermique auxquels appartient par exemple le procédé HVOF ou le canon à détonation. La projection par plasma couvre aujourd'hui une large gamme de matériaux (céramiques, métaux et cermets) et trouve des applications d'élaboration et de rechargement dans des domaines aussi variés que l'aéronautique, le spatial, la pétrochimie, le biomédical, la mécanique... En effet, en fonction de l'application visée, les dépôts élaborés par ce procédé peuvent posséder des propriétés très intéressantes telles que mécaniques, thermiques ⁶⁵, résistance à l'usure ⁶⁶, au frottement, à la corrosion ⁶⁷,....

Le procédé APS consiste à introduire sous air des poudres de natures diverses, de granulométrie comprise entre 10 et 100 μm , au sein du jet de plasma par l'intermédiaire d'un

gaz porteur (Figure I.24). Au sein de cet écoulement plasma, les particules subissent un traitement thermocinétique (accélération et fusion) puis s'écrasent sur la pièce à revêtir.

Lors de l'impact sur le substrat « froid », les particules fondues s'étalent et se refroidissent brutalement (phénomène de trempe) pour former des splats. L'accumulation et la superposition de ces lamelles conduisent à la construction du dépôt. Ces lamelles ont un diamètre généralement compris entre 60 et 200 μm pour quelques microns d'épaisseur. Les dimensions des différentes lamelles ainsi que leurs recouvrements non parfaits créent de la porosité et forment un matériau hétérogène.

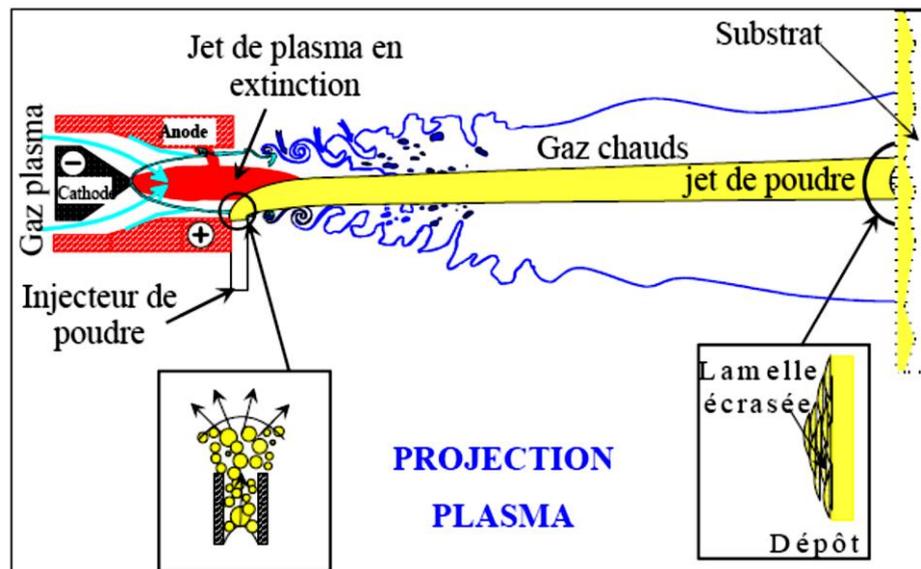


Figure I.24. Schéma de principe de la projection par plasma d'arc soufflé sous air ³⁹.

La difficulté à maîtriser les procédés de projection plasma (APS) réside dans le nombre important de paramètres d'entrée. Généralement, le procédé est divisé en 3 grandes parties : une première partie qui regroupe les paramètres liés à la génération du jet de plasma, une seconde qui associe les paramètres d'injection de la poudre au sein du plasma et le traitement thermocinétique de ces particules et enfin une dernière partie qui s'intéresse aux paramètres liés au substrat et à la construction du dépôt (Figure I.25).

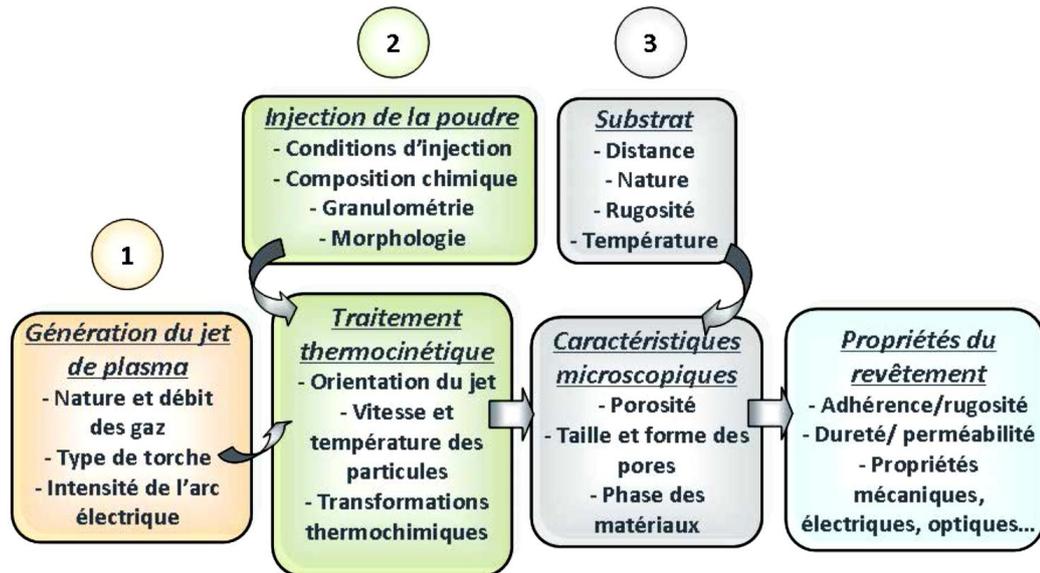


Figure I.25. Principaux paramètres gouvernant les propriétés d'un revêtement élaboré par projection plasma regroupés en 3 parties ⁶⁸.

3.3 Principe de fonctionnement d'une torche plasma d'arc soufflé

Au cours de cette étude, la description des torches plasma sera limitée à l'utilisation de torches monocathodes conventionnelles (type 3MB de Sulzer-Metco) ; mais il est bon de mentionner qu'il existe des torches polycathodes (comme la torche TriplexTM de Sulzer-Metco) permettant d'accéder à des puissances électriques plus importantes. Une torche plasma est composée de 2 éléments principaux :

- une cathode en tungstène, matériau utilisé pour son point de fusion élevé (3400°C) afin de résister aux hautes températures induites par les densités de courant élevées (>107 A/m²) de l'arc électrique. Le tungstène est thorié (2% massique en thorie) afin de diminuer le potentiel d'extraction électronique de l'électrode et donc son érosion.
- une anode concentrique en cuivre qui capte les électrons et dont la paroi interne soumise à des flux thermiques très élevés (1011 W/m²) est protégée par un insert en tungstène. Cette dernière possède des ailettes pour améliorer le refroidissement. L'ensemble est refroidi par une circulation d'eau sous pression de 0.1 à 0.2 MPa et environ 40 à 50% de l'énergie électrique convertie en énergie thermique est évacuée par ce refroidissement (Figure I.26).

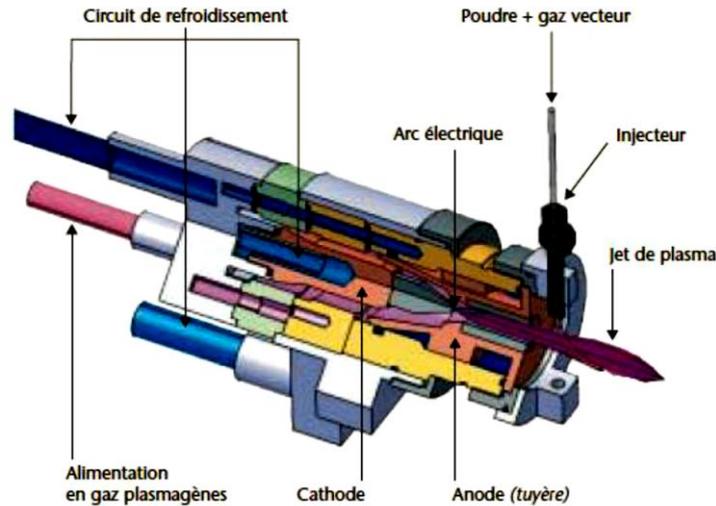


Figure I.26. Schéma de principe d'une torche par plasma d'arc soufflé ⁶⁹.

3.4 Traitement des particules par le jet plasma

Les propriétés d'un revêtement obtenu par projection plasma sont intimement liées à l'état thermocinétique (vitesse et température) dans lequel les particules fondues ou infondues viennent impacter le substrat. Le jet de plasma présentant des gradients en vitesse et température importants, il est primordial de contrôler la trajectoire des particules au sein de l'écoulement pour qu'elles soient suffisamment accélérées et fondues. Cette trajectoire est fonction des caractéristiques du plasma (enthalpie spécifique et quantité de mouvement), de la nature de la poudre injectée (masse volumique et distribution en taille) et des conditions d'injection (taille et position de l'injecteur, débit du gaz porteur ou pression d'injection). Ces différents paramètres vont influencer sur les échanges de chaleur et de quantité de mouvement entre l'écoulement plasma et les particules injectées mais aussi sur les propriétés physico-chimiques des poudres.

3.4.1 Injection des particules au sein du jet plasma (Injection en voie poudre)

Les matériaux céramiques possèdent de manière générale une faible conductivité thermique (inférieure à $10 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et un point de fusion relativement élevé (supérieur à 2000°C). Afin de leur fournir suffisamment d'énergie pendant un temps relativement court pour les fondre, il est nécessaire de les injecter dans les zones les plus chaudes de l'écoulement plasma et que leur temps de séjour y soit le plus élevé possible. L'injection de la poudre se fait donc soit au plus proche de la sortie de tuyère (injection externe) à l'aide d'un injecteur métallique dont le diamètre est classiquement compris entre 1 et 2 mm afin de réduire les dispersions de poudre en sortie, soit à l'intérieur de la torche (injection interne). Pour pénétrer au sein de l'écoulement plasma et en atteindre le cœur où les températures sont les plus élevées, les poudres doivent être injectées avec une vitesse suffisamment importante pour vaincre l'effet de cisaillement imposé perpendiculairement à la direction d'injection par l'écoulement plasma. Le débit de gaz porteur (gaz lourd type Ar ou N_2) est ajusté pour conférer aux particules une quantité de mouvement identique ou supérieure à celle de l'écoulement plasma au point d'injection ⁶⁷. Le débit massique de ce dernier ne doit pas

dépasser 10% de celui de l'écoulement plasma pour éviter tout risque de le perturber et de diminuer le rendement de projection. Dans ses études, Fauchais⁷⁰ considère que le traitement thermocinétique des particules est optimal lorsqu'une déviation de jet de l'ordre de $\theta = 3-4^\circ$ par rapport à l'axe de la torche est observée (Figure I.27)

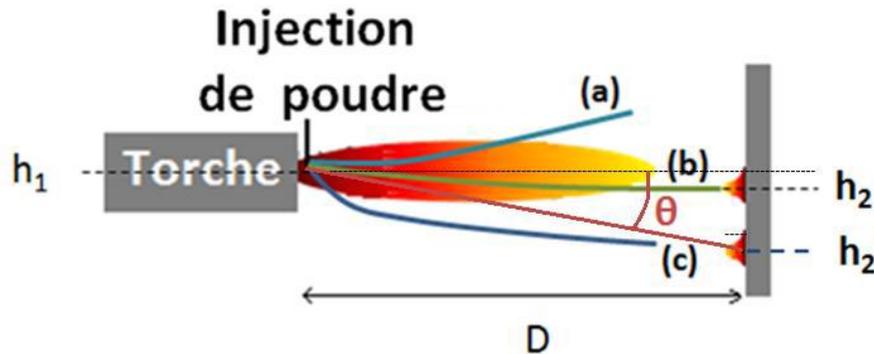


Figure I.27. Influence du débit de gaz porteur sur la trajectoire moyenne des particules au sein de l'écoulement plasma (a) trop faible, (b) optimal, (c) trop élevé⁶⁷.

Les conditions précédemment décrites sont réalisées en prenant en compte une trajectoire moyenne. Il existe toutefois des dispersions et l'étude de Vardelle⁷¹ montre que la distribution radiale du flux de particules dans l'écoulement plasma suit une loi de type gaussienne.

Cette répartition est directement liée à la distribution en taille des poudres injectées (et donc de leurs masses). En effet, le débit de gaz porteur étant ajusté pour une masse moyenne de particules, les plus lourdes vont traverser le jet plasma et les plus légères ne vont pas y pénétrer. Afin d'avoir un traitement thermocinétique homogène des particules, il est préconisé d'avoir une distribution en taille de poudre la plus resserrée possible et le critère retenu est un rapport de 2 entre les diamètres minimal et maximal des particules.

Dans l'étude de Planche⁷² un calcul de la dispersion de trajectoire de particules d'alumine a été fait en fonction de leurs diamètres pour un même débit de gaz porteur et les effets de l'ajustement du débit massique de gaz porteur sur les particules de taille médiane 60 microns (Figure I.28).

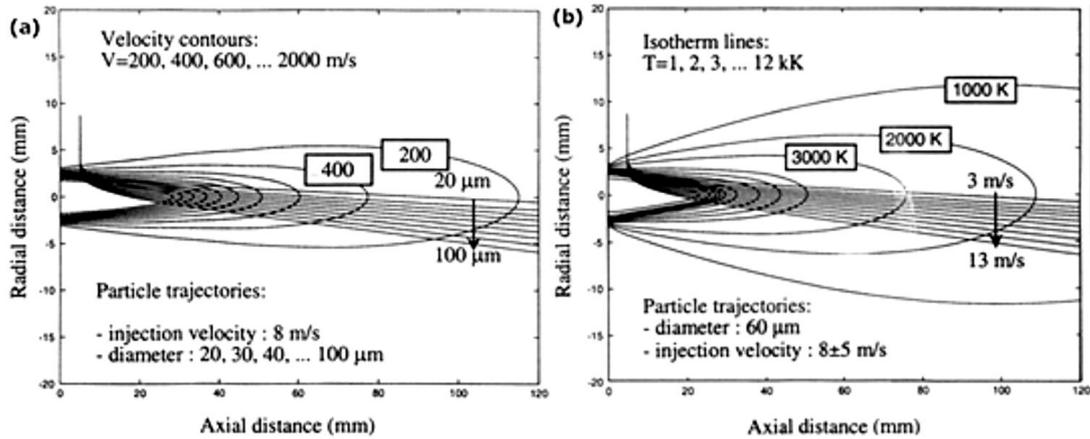


Figure I.28. Ajustement du débit de gaz porteur : a) effet de distribution granulométrique des poudres d'alumine à débit constant b) effet du débit de gaz porteur à taille de particules constante ⁷².

Une autre source de perturbation est la nature turbulente de l'écoulement à l'intérieur de l'injecteur ($3000 < Re < 8000$), ce qui implique de nombreuses collisions entre les poudres et les parois internes de l'injecteur avec pour conséquence une divergence de jet en sortie d'injecteur de l'ordre de 30° ⁷¹. Les particules les plus légères se retrouvent ainsi en périphérie de l'écoulement plasma et peuvent conduire à la création de défauts (particules non fondues) au sein du revêtement.

Les fluctuations du pied d'arc conduisent également à des dispersions de trajectoires pour une même taille de poudres.

3.4.2 Transferts de quantité de mouvement

L'étude de la cinétique d'une particule au sein d'un écoulement plasma est un problème relativement complexe puisque le déplacement de la particule génère des modifications de l'écoulement plasma. De plus, les fluctuations du pied d'arc compliquent encore ces phénomènes. Le solide en mouvement est soumis à diverses forces telles que la force de trainée, la force de gravité, les forces dues aux gradients de température et de pression ou encore la force de Coriolis due à la rotation de la particule sur elle-même ⁷³⁻⁷⁵.

Au sein de l'écoulement plasma de faible densité (environ 1/30 de celle du gaz à froid) et compte-tenu des temps de séjour des particules (environ 1 ms), il est souvent considéré que les différentes forces appliquées à une particule sont négligeables devant la force de trainée.

Cette dernière s'exprime de la manière suivante :

$$F_D = \frac{1}{2} \rho_g v^2 C_D S \quad (\text{Eq.I.1})$$

Où ρ_g la masse volumique (kg.m^{-3}) du plasma, v la vitesse relative entre le plasma et la particule (m.s^{-1}), S la surface de la particule vue par l'écoulement (m^2) et C_D le coefficient de trainée.

Le coefficient de trainée, dans le régime de Stokes, s'exprime en fonction du nombre de Reynolds Re ($Re < 25$) comme suit :

$$C_{D,th} = \frac{24}{Re} \text{ et } Re = \frac{\rho_g \times dp \times (v_g - v_p)}{\mu_g} \quad (\text{Eq.I.2})$$

Où ρ_g la masse volumique du plasma (kg.m^{-3}), d_p le diamètre de la particule (m), v_g la vitesse de l'écoulement plasma, v_p la vitesse de la particule (m.s^{-1}) et μ_g la viscosité du plasma (Pa.s).

L'expression du coefficient de trainée précédente considère un cas idéal et des propriétés homogènes dans l'ensemble du plasma. Toutefois, certains effets spécifiques de l'écoulement plasma doivent être pris en compte et il est nécessaire d'en modifier l'expression.

- Les propriétés du plasma dans la couche limite à proximité de la surface de la particule ne sont pas uniformes. Par exemple Lewis⁷⁶, a proposé dans ses études à corriger l'expression du coefficient de trainée pour tenir compte de la variation de viscosité du plasma à proximité de la particule. Cet effet est noté f_{CL} .

- Les températures très élevées peuvent induire un phénomène d'évaporation de la particule, noté f_{ev} .

- L'effet de raréfaction ou effet Knudsen, noté f_{Kn} , réduit le transfert de quantité de mouvement plasma-particule. Ce phénomène intervient lorsque le libre parcours moyen d'une particule n'est plus négligeable devant son diamètre et apparait notamment pour les particules dont le diamètre est inférieur à $10 \mu\text{m}$ ⁷⁵.

- Dans cette situation, le plasma ne peut plus être considéré comme un milieu continu.

Le nombre de Knudsen Kn quantifie ce phénomène :

$$Kn = \frac{\lambda}{dp} \quad (\text{Eq.I.3})$$

λ est le libre parcours moyen (m) et dp le diamètre de la particule (m).

Ainsi, si $Kn < 10^{-2}$, le régime est considéré continu et si $Kn > 1$, l'écoulement est dit raréfaction.

Chen⁷⁷ corrige l'expression du coefficient de trainée pour prendre en compte cet effet de raréfaction.

Afin de tenir compte de ces différents effets, le coefficient de trainée CD peut-être réécrit comme suit :

$$CD = C_{D,th} \times R_{z1} \times f_{ev} \times f_{Kn} \quad (\text{Eq. I.4})$$

3.4.3 Transferts thermiques

L'optimisation de l'ensemble des paramètres plasma a pour objectif d'obtenir des particules suffisamment bien fondues lors de leurs impacts avec le substrat. Au sein de l'écoulement plasma, il apparait autour de chaque particule une couche limite caractérisée par un important gradient de température. L'échauffement de la particule se produit grâce aux phénomènes de convection et de conduction⁷⁸. Le nombre de Nusselt Nu permet de quantifier l'importance relative de ces deux phénomènes :

$$Nu = \frac{h \times dp}{k} \quad (\text{Eq.I.5})$$

Où h est le coefficient de transfert thermique plasma-particules ($\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$), dp le diamètre de la particule (m) et k la conductivité thermique du plasma ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

Ce dernier s'exprime également à l'aide de corrélations et pour des gouttelettes qui s'évaporent dans un gaz, l'expression la plus utilisée est celle établie par ⁷⁹ :

$$Nu = 2 + 0.66 \cdot Re^{0.5} Pr^{0.33} \quad (\text{Eq.I.6})$$

Où Re le nombre de Reynolds décrit précédemment (< 200), Pr le nombre de Prandtl avec $Pr = \frac{\mu \cdot Cp}{k}$, μ la viscosité dynamique du plasma ($\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$), Cp la chaleur spécifique du plasma ($\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

La conduction thermique du matériau conditionne la propagation de la chaleur au coeur de la particule et le nombre de Biot Bi permet de quantifier ce phénomène :

$$Bi = \frac{k'}{kp} \quad (\text{Eq.I.7})$$

Où k' la conductivité thermique moyenne intégrée du plasma ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et kp la conductivité thermique de la particule ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

Si $Bi < 0.01$, la particule ne présente pas de gradient thermique dans son volume et le chauffage est uniforme. En revanche, si $Bi > 0.01$, des gradients thermiques apparaissent et la chaleur s'accumule en surface provoquant la vaporisation des couches superficielles de la particule. Ce phénomène apparait préférentiellement dans le cas de projection de matériau possédant une faible conductivité thermique dans des plasmas très énergétiques type Ar/H₂. Fauchais ⁸⁰ à estime que le nuage de vapeur peut atteindre un diamètre dix fois supérieur à celui de la particule.

De la même manière que pour l'expression du transfert de la quantité de mouvement, de nombreux facteurs correctifs peuvent être introduits pour décrire les transferts thermiques et tenir compte des nombreux effets survenant au sein du plasma (conditions instables de l'écoulement plasma, vaporisation des particules, effet de raréfaction, forme et chimie de la particule, effet de rayonnement...) ⁷⁵.

3.4.4 Traitement thermo-chimique

Lors de leur séjour au sein du plasma, les matériaux injectés peuvent y subir des transformations chimiques sous l'effet de la température. En effet, en sortie de tuyère et en fonction de sa composition, le plasma peut être un milieu fortement réducteur par la présence d'ions H⁺ à haute réactivité. Dans le cas d'un mélange plasmagène possédant du diazote, les matériaux métalliques peuvent être nitrurés. De plus, l'engouffrement d'air dans le plasma introduit de nouvelles espèces au sein de ce dernier (N₂ et O₂ principalement) et peut conduire à des réactions de nitruration ou d'oxydation ⁸¹⁻⁸².

Concernant les oxydes céramiques, un phénomène de sous-stoechiométrie en oxygène induite par la réduction par l'hydrogène peut survenir. Ohmori ⁸³ propose un mécanisme pour expliciter cette perte en oxygène lors de la mise en forme de TiO₂ par projection plasma. Cette sous-stoechiométrie en oxygène observée également pour la zircone yttrée (ZrO₂-Y₂O₃) ⁸⁴⁻⁸⁵ et l'oxyde d'yttrium (Y₂O₃) ⁸⁶. La perte d'oxygène se caractérise visuellement par un assombrissement (teinte grise ou noire) ou un jaunissement des dépôts. Cet effet est d'autant

plus marqué que le temps de séjour au sein du plasma est long et que l'engouffrement d'air est limité ; c'est le cas de la projection plasma sous vide ⁸⁷.

L'étude de Brandt ⁸⁸ affirme que pour ZrO_2 - Y_2O_3 , cette modification physico-chimique des particules par le jet de plasma génère des modifications des propriétés optiques des dépôts.

Afin de limiter ces effets, Debout ⁸⁹ a proposé dans ses travaux de thèse de réaliser des recuits à 600 °C des revêtements d'YSZ afin de diminuer l'écart à la stoechiométrie en oxygène et d'augmenter significativement les niveaux de réflectances et transmittances des matériaux.

3.4.5 Diagnostics en vol

Les caractéristiques d'un revêtement élaboré par projection plasma étant directement liées à la manière dont les particules sont accélérées et fondues par l'écoulement plasma, certains développements ont permis d'obtenir des informations sur ces conditions appelés paramètres d'impact tel que la vitesse et la température des particules.

Les conditions extrêmes de la projection thermique (haute température, vitesse et luminosité élevées) rendent complexes ces observations. De plus, les valeurs à mesurer s'étendent sur des gammes relativement larges ($1000^\circ\text{C} < T_{\text{particule}} < 4000^\circ\text{C}$ et $0 < v_{\text{particule}} < 300 \text{ m.s}^{-1}$). L'observation des particules ne peut être réalisée que sur des plages de longueur d'onde où les intensités des raies d'émission atomique des gaz plasmagènes sont faibles.

Suite aux travaux de Morea ⁹⁰, la société TECNAR AUTOMATION commercialise le DPV 2000, appareil basé sur la pyrométrie bi-chromatique. Le principe de cette méthode est décrit par Ferdinand ⁹¹. Sur le même principe de fonctionnement, d'autres appareils de mesure ont vu le jour, tel que l'ACCURASPRAY-G3 ⁹² de TECNAR AUTOMATION. Basé sur un principe d'analyse d'image et de comparaison d'intensité lumineuse, la société OSEIR commercialise le SPRAYWATCH ⁹³ et la société SNECMA, le SDC (Spray and Deposit Control) ⁹⁴.

4. Construction du dépôt

La construction du dépôt résulte de l'interaction d'une population large de particules à la fois en terme de vitesse, de taille et d'état de fusion sur un substrat présentant lui-même des caractéristiques variables (température, état de surface, etc.). De cette variété de conditions d'impact nous allons dans un premier temps décrire la préparation du substrat (contraintes mécaniques et chimiques), puis les différents phénomènes lors d'un impact isolé de particule (impact, étalement, refroidissement et solidification), et pour finir sur la microstructure obtenue par l'empilement successif de particules étalées.

4.1 Procédés de préparation de surface du substrat

Afin d'obtenir une bonne adhésion entre le matériau projeté et le substrat, il est nécessaire de réaliser une préparation de surface de la pièce à revêtir.

Vert ⁹⁵ présente une étude bibliographique complète des différents moyens de préparation de surface appliqués au domaine de la projection thermique.

Les procédés permettant d'améliorer l'adhésion entre le revêtement et le substrat peuvent être classés en 2 catégories :

- La surface est préparée par des traitements de surfaces de type mécanique. La rugosité d'une surface peut être augmentée par des procédés de type sablage ou grenailage, qui consistent à envoyer un jet de particule possédant une dureté supérieure à celle de la surface à préparer. Les particules sont généralement du corindon de diamètre compris entre 400 et 1400 μm et ont pour effet d'une part d'éliminer les impuretés de surface et la couche d'oxyde éventuellement présente et d'autre part d'atteindre des rugosités de surface R_a de supérieures à 10 μm en fonction du diamètre, de la distance et de la pression de sablage utilisées ⁹⁶. En adaptant la rugosité de surface à la taille des particules à l'impact, il est possible d'obtenir une adhérence supérieure à 50 MPa ⁹⁷. Certains travaux montrent que ce type de traitements à haute pression peut induire l'inclusion de particules au sein de substrats tendres néfastes à l'adhésion du matériau projeté ⁹⁸. Une étape de nettoyage par ultrasons est alors inévitable pour supprimer ces pollutions.

- La surface peut également être préparée à partir de traitements de type chimique. Ces derniers consistent à contrôler la composition de surface de la pièce à revêtir par une réaction chimique. L'objectif, tout comme pour la préparation de surface mécanique, est de retirer les pollutions présentes (principalement dues à la manipulation lors de l'usinage) ainsi que les oxydes de surfaces. En effet, ces éléments limitent grandement les forces d'adhésion de type Van der Waals. Plusieurs méthodes existent telles que le traitement par solvant, par évaporation, par interaction rayonnement-matière ou par arc électrique-matière ⁹⁹⁻¹⁰⁰. Outre la décontamination réalisée, certains de ces procédés (par arc électrique-matière notamment) permettent également d'obtenir une rugosité de surface contrôlée ¹⁰¹. Une autre méthode, dite méthode cristallographique, a pour objectif de contrôler la croissance d'une couche d'oxyde à la surface d'un métal par un traitement thermique dont le but est d'assurer une continuité cristallographique entre le substrat et le matériau déposé (type oxyde céramique).

4.2 Impact de particule

4.2.1 Phénoménologie de l'impact substrat/particule

Une fois les particules accélérées et fondues par le jet de plasma, ces dernières viennent impacter et s'étaler sur le substrat. Après refroidissement et solidification, une lamelle ou «splat», élément constitutif d'un dépôt plasma, est obtenue (Figure I.29). Les temps caractéristiques de ces phénomènes sont relativement courts, de l'ordre de 1 à 2 μs pour l'étalement et de 0.5 à 10 μs pour la solidification ¹⁰². Par la suite, d'autres particules viennent recouvrir les premières lamelles et un dépôt est obtenu par empilement successifs de lamelles. De nombreuses études ont été réalisées pour déterminer les modes d'impact, d'étalement et de refroidissement des particules à l'impact afin d'établir des corrélations entre les paramètres d'élaboration et la morphologie des dépôts obtenus ¹⁰³⁻¹⁰⁵.



Figure I.29. Mécanisme schématique de l'étalement d'une lamelle ¹⁰⁶.

Lors de l'impact avec le substrat (considéré indéformable), la particule est décélérée de façon brutale. Pour évacuer cette accumulation d'énergie à l'interface, le système mécanique ainsi créé, de type collision, peut réagir en fonction des conditions de plusieurs manières ¹⁰⁷:

- la particule rebondit,
- la particule se déforme et s'étale sans éclaboussure,
- la particule se déforme avec éclaboussure (phénomène de « splashing »).

Le phénomène qui se produit préférentiellement est caractérisé par le critère de Sommerfeld K défini par :

$$k = \sqrt{We\sqrt{Re}} \quad (\text{Eq. I.8})$$

Avec We le nombre de Weber et Re le nombre de Reynolds appliqués à la particule liquide.

Ainsi lorsque le critère de Sommerfeld est inférieur à 3, la particule rebondit ; pour K compris entre 3 et 57,7, la particule se déforme et s'étale sans éclaboussure et enfin si K est supérieur à 57,7, le phénomène de « splashing » est observé (Figure I.30).

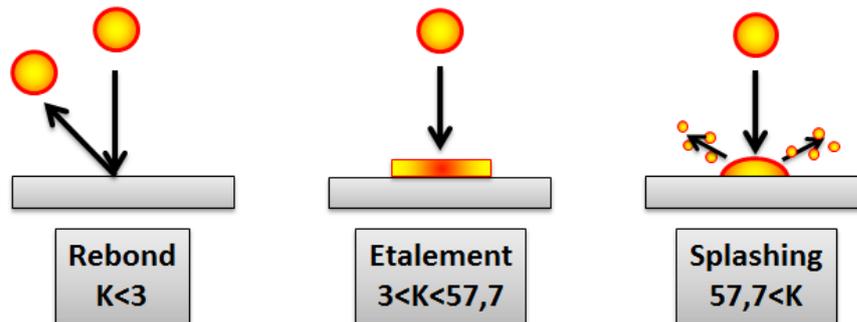


Figure I.30. Illustration des 3 modes d'impact définis par le critère de Sommerfeld ¹⁰⁶.

Il est bon de préciser que ce critère est strictement théorique et donne uniquement des tendances en ce qui concerne le phénomène ayant lieu préférentiellement. En effet, Escure ¹⁰⁸ montre que des particules d'alumine projetées par plasma d'arc possèdent un nombre de Sommerfeld compris entre 10 et 1800 et observe que le phénomène d'éclaboussure est systématique pour $K > 70$ mais pouvait également intervenir pour $20 < K < 70$. Le diamètre des éclaboussures estimé est de l'ordre du micron et elles sont projetées à des distances supérieures à 3 mm du point d'impact de la particule. Ces éclaboussures apparaissent quelques nanosecondes après l'impact et sont causées par la propagation de l'onde de pression ¹⁰⁹.

4.2.2 Étalement de la particule après impact

Après impact et dans le cas où $K > 3$, une augmentation importante de la pression à l'interface

particule/substrat est observée, ce qui force le matériau liquide à s'étaler latéralement.

Ainsi, l'étalement se poursuit tant que toute l'énergie cinétique de la particule E_C n'est pas transformée en énergie de déformation visqueuse E_V et en énergie de surface E_S .

En supposant le substrat parfaitement lisse et en ne considérant pas les phénomènes thermiques éventuels, décrit la théorie de l'étalement des particules et notamment la conservation de l'énergie à l'impact :

$$E_C = E_V + E_S \quad (\text{Eq. I.9})$$

Madjeski¹⁰³ définit le degré d'étalement ξ comme le rapport entre le diamètre D de la lamelle après étalement particule et le diamètre de la particule avant impact d :

$$\xi = \frac{D}{d} \quad (\text{Eq. I.10})$$

En considérant l'écoulement isotherme et sans solidification, ce dernier montre dans le cas de la projection thermique (vitesse de particule élevée et nombre de Weber compris entre 1000 et 10000) que le degré d'étalement vérifie la relation suivante :

$$\xi = 1.2941 Re^{0.2} \quad (\text{Eq. I.11})$$

Cette relation reste valable tant que la vitesse des particules est élevée et que leurs tailles sont importantes. Dans le cas de la projection de suspension, le nombre de Weber diminue et les forces de surface ne peuvent plus être négligées et l'approximation du modèle précédent n'est plus valable.

Typiquement, l'épaisseur des lamelles obtenues en APS est de quelques microns et le degré d'étalement est compris entre 3 et 5.

Les travaux de Bianchi⁶⁹ montrent que la température du substrat joue un rôle prépondérant sur la manière dont s'étale une particule à l'impact. En effet, il met en évidence l'existence d'une température de transition T_t , propre à chaque couple substrat/poudre, à partir de laquelle des disques parfaits sont obtenus lors de l'étalement. En dessous de cette température de transition, les splats ont une allure déchiquetée. Par exemple, cette température est estimée à 150-200°C pour de la zircone yttrée sur un substrat en inox alors qu'elle est proche de 350-400°C pour la même poudre sur un substrat Haynes 230 (base Ni/Cr)⁹⁵ (Fig.I.31).

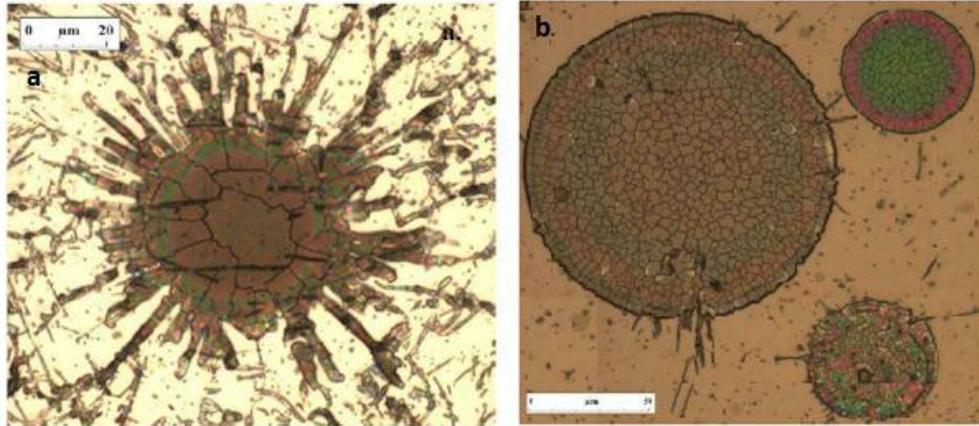


Figure I.31. Influence de la température de préchauffage sur l'étalement de particule de zircone yttrié sur un substrat Haynes 230 a) T=200°C et b) T=400°C ⁹⁵.

La rugosité du substrat joue également un rôle important sur les conditions d'étalement. Morea ⁹⁰ a montré que le facteur d'étalement est doublé lorsque le substrat est lisse (Ra=0.02 µm) par rapport à une surface rugueuse (Ra=9.2 µm).

4.2.3 Refroidissement et solidification d'une lamelle

Lors de leur impact sur le substrat « froid » (quelques centaines de degrés au maximum), les particules sont brutalement refroidies par conduction thermique à l'interface. Ainsi, la vitesse de refroidissement est directement liée à la qualité du contact entre le liquide étalé et le substrat (ou les lamelles précédemment déposées). La résolution de ce problème de transfert thermique amène Wang ¹⁰⁹ et Ruhl ¹¹⁰ à considérer trois modes de refroidissement définis par le nombre de Biot Bi :

$$Bi = \frac{h \times e}{k} \quad (\text{Eq. I.12})$$

Où h est le coefficient d'échange thermique ($\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$), e l'épaisseur de la lamelle (m) et κ la conductivité thermique du substrat ou de la couche déjà déposée ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

L'efficacité du transfert thermique peut également s'exprimer en fonction de la résistance thermique R_{th} , qui est égale à l'inverse du coefficient de transfert h . Plus cette résistance est faible, meilleur est le refroidissement.

- Lorsque $Bi > 30$, le contact thermique est considéré comme parfait, la résistance thermique est dans ce cas très faible ($R_{th} < 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$) et le refroidissement de la partie inférieure de la lamelle est plus rapide que celui observé sur la partie supérieure. La lamelle est donc refroidie très rapidement.
- Lorsque $Bi < 0.01$, la résistance thermique de contact est élevée ($R_{th} > 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$) et le transfert thermique à l'interface est limitant. Un refroidissement isotherme de la lamelle et relativement lent est observé ⁷⁰.
- Lorsque $0.01 < Bi < 30$, le refroidissement est qualifié d'intermédiaire.

Le type de refroidissement conditionne la croissance cristalline au sein de la lamelle. Lors d'un refroidissement rapide, la croissance colonnaire perpendiculaire au substrat est

favorisée. En revanche, dans le cas d'un refroidissement plus lent, cette direction préférentielle de croissance est moins marquée ¹¹¹.

La vitesse de refroidissement conditionne également l'épaisseur des lamelles déposées et est directement liée aux contraintes résiduelles au sein du revêtement final.

4.3 Microstructure des revêtements

L'impact et l'étalement des particules avec la solidification des lamelles obtenues déterminent le développement de la microstructure du dépôt. La figure I.32 montre la microstructure d'une lamelle isolée de Zircone Yttrée impactée sur un substrat poli en acier inoxydable. Des microfissurations de la lamelle sont observées sur la figure I.32A. Un zoom sur les microfissures montre que la lamelle possède une microstructure en grains colonnaires, dont les diamètres moyens sont de l'ordre de 50 nm, et qui poussent perpendiculairement à la surface du substrat ¹¹².

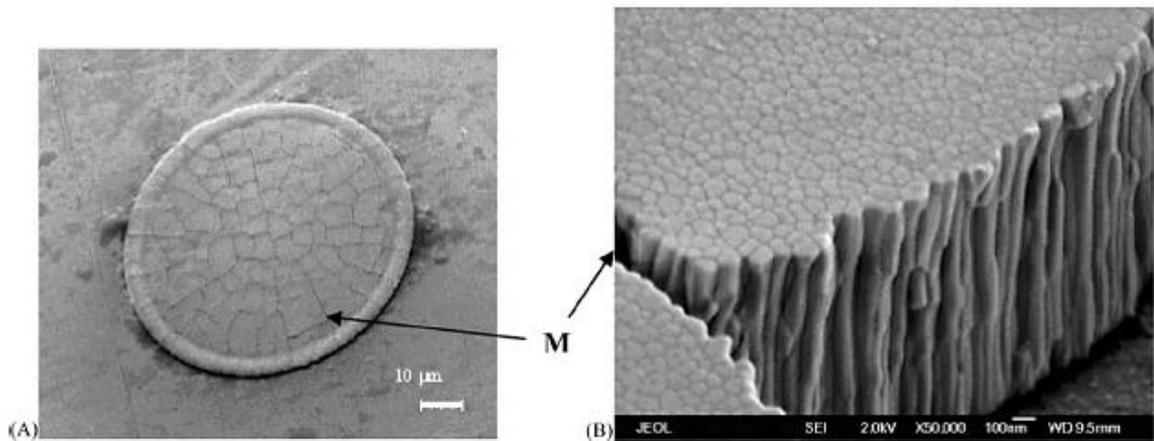


Figure I.32. Développement de la microstructure d'une lamelle seule : (A) montre la morphologie d'une lamelle collectée sur un substrat poli et (B) montre un zoom sur la structure colonnaire avec microfissures ¹¹³.

Les principales caractéristiques microstructurales d'un dépôt plasma sont représentées sur la figure I.33. Le dépôt a une structure lamellaire et poreuse (donc anisotrope), qui conditionne toutes ses propriétés, et donc ses performances.

La porosité est définie comme l'ensemble des interstices d'un matériau pouvant contenir des fluides. La porosité est aussi une grandeur qui caractérise ces interstices. Elle est définie comme étant le rapport entre le volume des vides du dépôt et le volume total du dépôt. La porosité est une caractéristique inhérente des revêtements issus du procédé de projection plasma et elle est de l'ordre de 5 à 15%.

Plusieurs phénomènes jouent sur la création de la porosité. La présence de particules partiellement fondues, les phénomènes d'éclaboussures, les défauts d'empilement laissant des interstices, le piégeage de poches gazeuses à l'interface lamelle/substrat et la contraction des lamelles lors de leur rapide refroidissement sont à l'origine de la porosité.

L'augmentation de la taille des particules fait augmenter directement la valeur de la porosité. Ce résultat est dû à deux paramètres : la difficulté à fondre une grosse particule

durant son temps de séjour dans le plasma, et, les éclaboussures à l'impact qui sont plus importantes en augmentant la taille des particules. Kulkarni et al. ¹¹³ estiment que la taille des particules a un rôle de $\pm 5\%$ sur la porosité du dépôt et de $\pm 3\%$ sur la conductivité thermique.

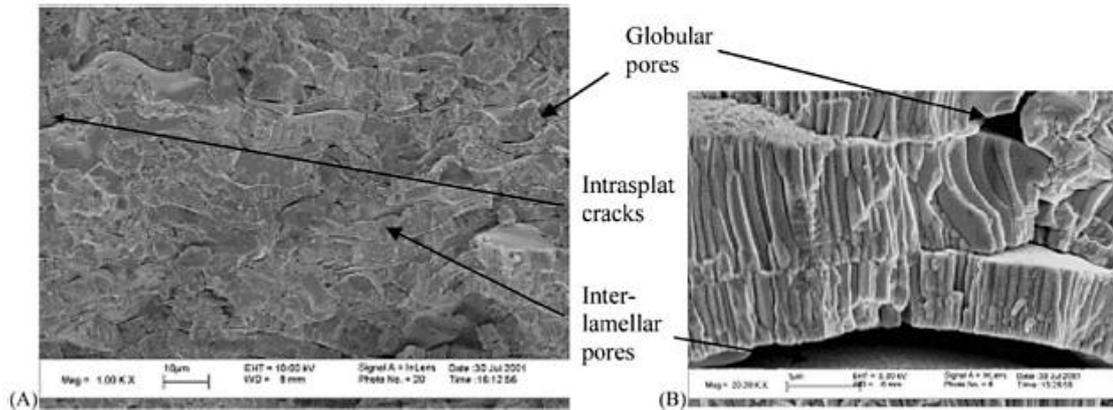


Figure I.33. Micrographie en coupe transversale d'un dépôt d'YSZ : (A) montre l'empilement des lamelles avec la présence de pores interlamellaires, de fissures et de pores globulaires, et (B) montre un zoom sur les interfaces entre les lamelles ¹¹³.

Les pores globulaires (Figure I.33) résultant de défauts de remplissage et de la présence de particules infondues ont une taille comprise entre un et plusieurs dizaines de μm .

Les pores inter-lamellaires, résultant du faible contact entre les lamelles, sont orientés horizontalement avec une épaisseur faible, de l'ordre de $0,1 \mu\text{m}$ ⁸⁹. Les fissures intralamellaires résultant de la relaxation des contraintes de trempe sont orientées verticalement, avec une largeur inférieure à $0,1 \mu\text{m}$.

Cette hétérogénéité microstructurale rend très complexe la détermination des propriétés macroscopiques. L'architecture du réseau poreux doit être prise en compte pour déterminer la conductivité thermique du dépôt par exemple. En effet, Li et al. ¹¹⁴ montrent que la conductivité d'un matériau poreux avec des pores sphériques peut être estimée analytiquement à 80% de la conductivité thermique du matériau dense alors qu'expérimentalement elle est mesurée à 20%.

4.4 Contraintes résiduelles

Les contraintes résiduelles sont nommées ainsi, car, elles résultent de l'accumulation d'efforts appliqués à l'ensemble substrat/dépôt durant les phases de projection, soient : préparation du substrat, impact et étalement des particules, solidification des lamelles et refroidissement du dépôt.

Les fissurations du revêtement, comme présentées dans la partie précédente §4.3, s'expliquent par la libération des contraintes résiduelles. Ces contraintes sont relaxées par micro-fissurations verticales des lamelles dans le cas de matériaux céramiques ¹¹⁵.

Patru ¹¹⁶ présente exhaustivement l'origine des contraintes résiduelles dans les dépôts de zircone yttrée sur substrat en acier inoxydable à une température de 200°C . Il mesure ainsi une contrainte résiduelle en compression de l'ordre de 30 - 40MPa.

Ces contraintes résiduelles sont la somme algébrique des contraintes des différentes étapes du procédé :

- préparation du substrat : l'étape de sablage apporte une contrainte de compression en surface,
- solidification de la lamelle : la rapidité de ce phénomène de l'ordre de 10^8 K.s^{-1} ¹¹⁷ produit une contraction de la lamelle, appelée contrainte de trempe. La microfissuration des lamelles observée §I.32 permet de relaxer en partie cette contrainte,
- empilement des lamelles : un gradient thermique apparaît dans l'épaisseur du dépôt ce qui conduit à une dilatation thermique différente en fonction de la profondeur,
- refroidissement du dépôt à température ambiante : comme pendant l'empilement, il apparaît un gradient thermique dans l'épaisseur du dépôt et donc une dilatation différentielle, à cela s'ajoute une différence de coefficient de dilatation entre le dépôt et le substrat,
- changement de phase cristallographique : il peut se produire un changement de structure cristalline lors du refroidissement qui se traduit par une variation de volume. Ce phénomène est évité par l'ajout d'yttrium Y_2O_3 à la zircone ZrO_2 par exemple, qui joue un rôle de stabilisateur de phase.

5. Relation procédé-propriétés mécaniques

Les conditions de projection de la poudre et la nature du substrat jouent un rôle primordial dans la construction des revêtements et des propriétés finales de ceux-ci. L'optimisation des propriétés mécaniques (contrainte à la rupture) nécessite une maîtrise des contraintes résiduelles des dépôts. En effet, sous une sollicitation mécanique externe, la contrainte résiduelle s'ajoute à la contrainte externe. La rupture surviendra alors pour une contrainte globale plus faible si le dépôt est en traction et vice-versa.

Autrement dit, si les contraintes résiduelles sont en tension, le matériau présentera une plus faible résistance à la propagation des fissures (faible contrainte à la rupture), ce qui pourrait être néfaste pour les applications souhaitées. Ainsi pour des sollicitations en flexion, il est préférable que les contraintes moyennes soient en compression.

Les céramiques projetées plasma sont surtout utilisées dans les assemblages (matériaux bi couche, barrières thermiques : substrat métallique-couche d'accrochage-dépôt céramique), pour améliorer les propriétés du matériau métallique. Les propriétés d'adhérence ont ici une grande importance. Elles sont fortement dépendantes de la nature du substrat et de la température de mise en œuvre (température de projection et/ou du substrat) ³⁹. L'augmentation significative de l'adhérence se manifeste par une amélioration du contact interfacial entre le substrat et le dépôt. Celle-ci s'accompagne généralement d'une augmentation de la qualité du contact interlamellaire dans l'épaisseur du dépôt. Plus le contact interlamellaire est accru plus le module d'Young du revêtement est élevé.

6. Adhérence d'un revêtement réalisé par projection plasma

Il convient de différencier deux mots, « adhérence » et « adhésion », qui se traduisent en anglais par le même mot « adhesion » mais qui n'ont pas la même signification.

En effet, l'adhésion représente l'ensemble des phénomènes physico-chimiques contrôlant la liaison de la surface de 2 matériaux en contact. Cette liaison est assurée par des forces s'exerçant à l'interface entre les deux matériaux ¹¹⁸. On distingue les forces électrostatiques (liaison de Van-Der-Waals), les forces d'accrochage chimique (liaisons covalentes, métalliques), les forces de diffusion (interaction métallurgique), les forces d'accrochage mécanique (ancrage) ainsi que les phénomènes de mouillabilité ^{111, 119,120}.

L'adhérence, quant à elle, caractérise la résistance à la rupture de l'interface entre les deux matériaux. C'est-à-dire la force ou le travail qu'il faut fournir au système adhérent pour séparer les deux constituants.

L'adhérence et l'adhésion sont donc deux notions différentes mais complémentaires.

L'adhérence caractérise la tenue d'un ensemble de deux matériaux maintenus solidaires par adhésion.

Dans le cas de la projection thermique, notamment pour la réalisation de barrières thermique, les liaisons mises en jeu interviennent généralement entre un métal (superalliage MCrAlY, par exemple) et une céramique (YSZ ou Al₂O₃).

La liaison céramique-métal, étudiée depuis plusieurs décennies dans différents domaines d'application, met en jeu plusieurs phénomènes et peut être expliquée par trois mécanismes :

- La liaison mécanique
- La liaison physique
- La liaison chimique

La liaison mécanique est assurée par les irrégularités de surface par ancrage des particules céramique lors de leur solidification dans ou autour des aspérités du métal. Il s'agit d'un principe d'assemblage type tenon-mortaise qui peut engendrer une adhérence très élevée.

Cependant, l'écart entre les coefficients de dilatation des deux matériaux peut créer un champ de contraintes important à l'interface.

Une liaison physique peut résulter de forces de Van der Waals avec des phénomènes d'adsorption physique. Ce type de liaison entre en jeu lorsque plusieurs atomes se lient sans réaction chimique. Cependant les interactions de Van der Waals sont trop faibles pour expliquer à elles seules l'adhérence d'une céramique sur un métal. La mouillabilité entre les matériaux et l'énergie de surface (tension superficielle) peuvent également intervenir. En effet lors du mouillage d'un métal par une céramique, un travail d'adhésion peut être défini par l'équation I.15 :

$$W_{adh} = \gamma_{sl} \cdot (1 + \cos\theta) \quad (\text{Eq.I.15})$$

où W_{adh} est le travail d'adhésion ou l'énergie libre d'adhésion correspondant au travail réversible nécessaire pour séparer 1cm² entre deux surfaces (solide et liquide), γ_{sl} la tension interfaciale, et θ l'angle de contact du liquide avec le substrat (Figure I.34).

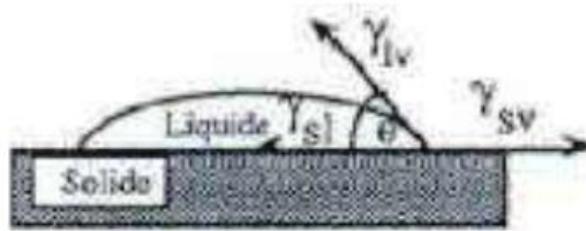


Figure I.34. Représentation schématique de l'angle de contact et des tensions de surface entre un solide et un liquide ⁹⁵.

La mesure de l'angle θ est un moyen pour caractériser l'adhérence car il reflète la mouillabilité. Plus cet angle diminue, plus le solide est mouillé par le liquide.

Une liaison chimique est conditionnée par la faisabilité thermodynamique d'une réaction à l'interface, ainsi pour le couple métal M et céramique de type A_xO_y la formation d'un oxyde mixte à l'interface $M_zA_xO_y$. Cependant, pour qu'une telle réaction se produise il est nécessaire que la variation d'enthalpie libre associée à la réaction soit négative. Pour les matériaux généralement utilisés pour les barrières thermiques, ces conditions sont rarement remplies.

L'adhérence, est une propriété essentielle pour la plupart des usages d'un revêtement. En effet si le revêtement se détache du substrat au premier cycle de chargement, il ne pourra pas répondre aux attentes. Il est donc nécessaire de s'attacher à créer des revêtements fortement adhérents spécialement dans le cas de pièces soumises à des chargements élevés.

Chandra et Fauchais ¹²¹ ont montré que les mécanismes diffusionnels, chimiques et mécaniques décrits ci-dessus pouvaient expliquer l'adhérence d'un revêtement réalisé par projection thermique.

Les mécanismes diffusionnels n'interviennent que dans le cas d'une température élevée et s'il n'existe pas de couche d'oxyde à la surface du matériau à revêtir. Le coefficient de diffusion évolue de façon exponentielle avec la température suivant (Equation. I.16) :

$$\exp\left(\frac{E_A}{k.T}\right) \quad (\text{Eq. I.16})$$

Où E_A est l'énergie d'activation, k la constante de Boltzmann et T la température.

Ces mécanismes d'adhérence sont en particulier rencontrés lors de la réalisation de revêtements par des procédés spéciaux tel que ceux utilisant un arc transféré ou un arc semi-transféré qui permettent de détruire la couche d'oxyde superficielle et de porter la surface à haute température ¹²².

L'adhérence chimique ne peut généralement intervenir en projection thermique que si la particule entraîne la fusion locale du substrat lors de son impact et crée ainsi un composé chimique des deux matériaux par mélange des liquides. Cette adhérence a été mise en évidence lors de l'impact d'une goutte de molybdène sur un substrat en acier avec la formation du composé $MoFe_2$ à l'interface et lors de l'impact d'une goutte d'acier sur un substrat en alliage d'aluminium avec la formation d'un composé $FeAl_2O_4$ ¹²³.

Enfin, l'adhérence mécanique généralement admise comme le mécanisme le plus important pour l'adhérence d'un revêtement réalisé en projection plasma intervient lorsque les particules sont projetées sur un substrat rugueux. En effet, une fois la lamelle étalée, elle se contracte sur les aspérités de surface lors de son refroidissement ^{124,125}. Cette adhérence dépend donc fortement des paramètres topographiques de la surface. Cependant les paramètres classiquement utilisés pour caractériser la rugosité (R_a moyenne arithmétique du profil de surface, R_t distance entre le pic le plus grand et le creux le plus profond, ou l'espacement entre les pics) ne suffisent pas pour établir une corrélation entre cette rugosité et l'adhérence de la couche. Bahbou et Nylén ¹²⁵ ont montré que le paramètre $R_{\Delta q}$, prenant en compte à la fois l'amplitude et l'espacement entre les pics, permettait d'établir cette corrélation de façon satisfaisante, l'augmentation de $R_{\Delta q}$ permettant d'augmenter l'adhérence du revêtement.

CHAPITRE II

Matériaux et techniques expérimentales

~CHAPITRE II- Matériaux et techniques expérimentales~

Ce chapitre est consacré à la présentation de l'outil de projection et aux poudres utilisées pour réaliser les revêtements TBC de l'étude et des moyens mis en œuvre pour les caractériser de l'échelle macroscopique à l'échelle microscopique. Il sera aussi présenté les méthodes employées pour déterminer le rôle des interfaces grâce à la description des essais mécaniques et thermiques. Une présentation schématique de la démarche expérimentale envisagée dans le cadre de la thèse est illustrée par la figure II.1.

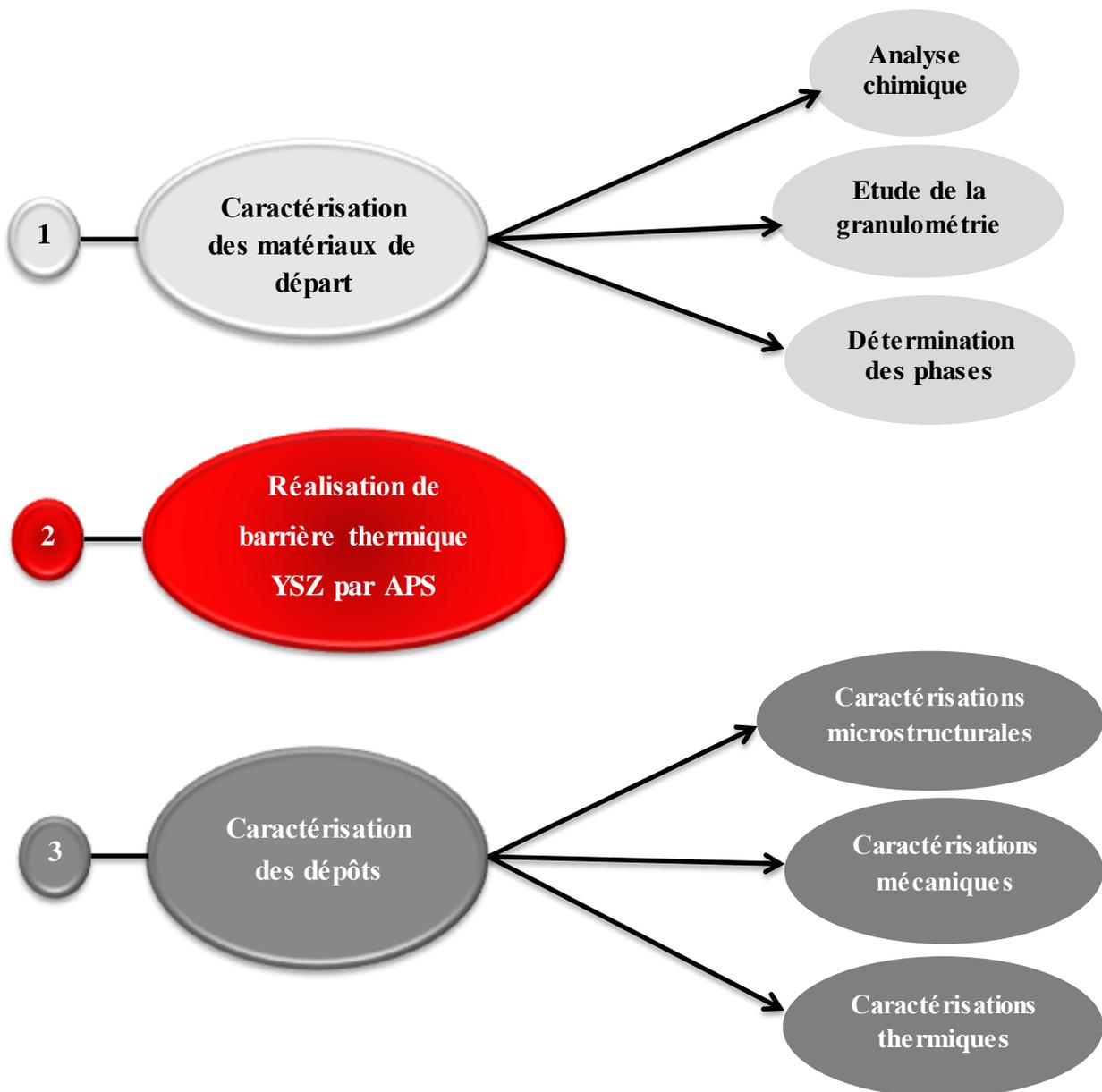


Figure II.1. Stratégie expérimentale suivie lors de l'étude.

1. Matériaux étudiés

1.1 Substrat métallique

Le matériau utilisé est un acier inoxydable ferritique de nuance 410S (X6Cr13) correspondant à la norme AISI. Ce matériau nous a été présenté sous forme de plaquettes de dimensions (30mm x 80mm) et 3mm d'épaisseur.

La composition chimique déterminée en pourcent poids a été réalisée par un spectromètre à fluorescence X (Tableau II.1).

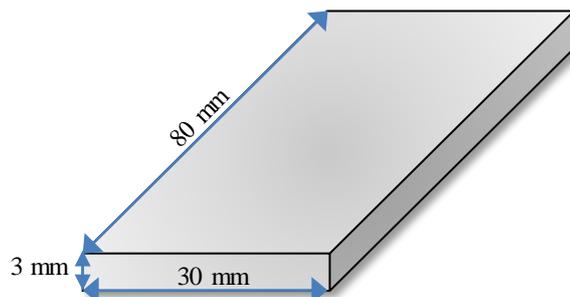


Figure II.2. Echantillonnage du substrat.

Tableau II.1. Composition chimique du substrat en pourcent poids.

Elément	C	Mn	Cr	Ni	Mo	Nb	V	Si	Ti
%	0.038	0.28	13.09	0.16	0.015	0.008	0.028	0.41	0.0033

1.1.1 Microstructure du substrat

Les plaquettes ont été découpées utilisant une tronçonneuse métallographique de type (Minitom de marque STRUERS) équipée d'un système de lubrification afin d'éviter toute altération structurale. Les surfaces ont subi un polissage mécanique en se servant d'une polisseuse à vitesse variable de type (Saphir 320 Polisher). Le dégrossissage a été effectué en utilisant des papiers abrasifs de nature SiC d'indice de granulométrie 320, 400, 550, 600, 800, 1000, 1200 et 4000. Pour l'obtention d'une surface miroir, un finissage a été appliqué sur un feutre imprégné de suspension diamantée de différentes granulométries 3 et 1 µm.

Pour révéler la microstructure de notre matériau, nous avons utilisé le réactif Kalling de composition chimique [2g Cuivre II chlorure, 40 ml acide chlorhydrique, 40 à 80 ml éthanol et 40 ml d'eau]. Le temps expérimental d'attaque déterminé des surfaces polies est de 2 minutes. Après attaque, l'échantillon a été trempé dans un bain d'eau, puis séché.

La microstructure a été observée sur un microscope optique de type Olympus 50M doté d'une caméra et d'un logiciel de traitements des images.

1.1.2 Nettoyage de surface

Afin d'obtenir une bonne adhérence, les substrats utilisés en projection plasma sont généralement préparés par sablage au jet d'abrasif, ce qui permet de créer la rugosité nécessaire à l'accrochage mécanique des particules ¹²⁶⁻¹²⁸, avec un rapport en la taille des

particules étalées ou « splats » et la rugosité moyenne variant entre 4 et 10 μm , et également d'éliminer les impuretés de surface des matériaux.

Les échantillons sont sablés avec du sable Al_2O_3 de taille 36 μm , puis ils ont été nettoyés dans un bain d'acétone avec l'assistance d'ultrasons pour éliminer les résidus de sablage et obtenir une meilleure adhérence entre le dépôt et le substrat. Les rugosités obtenues sur l'acier inoxydable sont contrôlées par un rugosimètre de type TR 220.

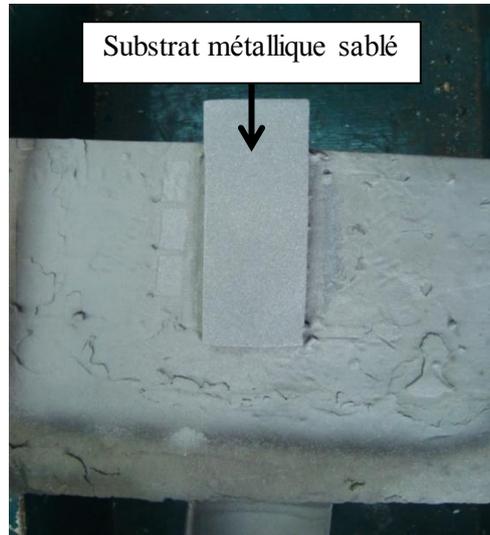


Figure II.3. Forme et disposition du substrat sablé.

L'opération de sablage confère aux substrats une rugosité d'environ 4 μm qui permet un bon ancrage des premières lamelles de céramique écrasées et répartit les contraintes mécaniques à l'interface sur une zone diffuse, évitant ainsi la rupture (facilitée par une interface plane).

1.2 Matériaux de dépôt

Dans la projection thermique, il existe une infinité de compositions de poudres destinées à différents types d'applications. L'objectif final est l'obtention d'une barrière thermique réalisée par le procédé plasma APS peut-être soumis à des conditions d'utilisation très agressives. Il faut donc choisir un matériau à la fois projetable et présentant de bonnes propriétés.

1.2.1 Poudre pour la couche céramique

La poudre céramique de projection est une poudre de zircone partiellement stabilisée à l'oxyde d'yttrium à 8 % en masse (YSZ), commercialisée par la Société Sulzer Metco (États-Unis) sous la référence 204NS-G.

1.2.2 Poudre pour la sous couche

La sous-couche, qui joue principalement le rôle de couche de complaisance, est réalisée au moyen d'une poudre à base de nickel comportant 9 % en masse d'aluminium (référence : Amdry 962).

2. Procédé d'élaboration du dépôt par projection plasma (APS)

2.1 Dispositif de projection

Le dépôt APS ont été réalisés avec une torche plasma de type 3MB, commercialisée par la société SULZER METCO, nous avons utilisé un plasma binaire d' N_2/H_2 préconisé par le fabricant SULZER METCO, qui est également le plus couramment employé pour projeter nos dépôts ¹²⁹. Le montage expérimental utilisé en mode APS est montrée dans la figure II.4



Figure II.4. Photographie et schéma de l'APS.

Le dépôt APS ont été réalisés dans une enceinte dédiée (Figure II.5). Dans notre cas, les projections ont été réalisées sous air.

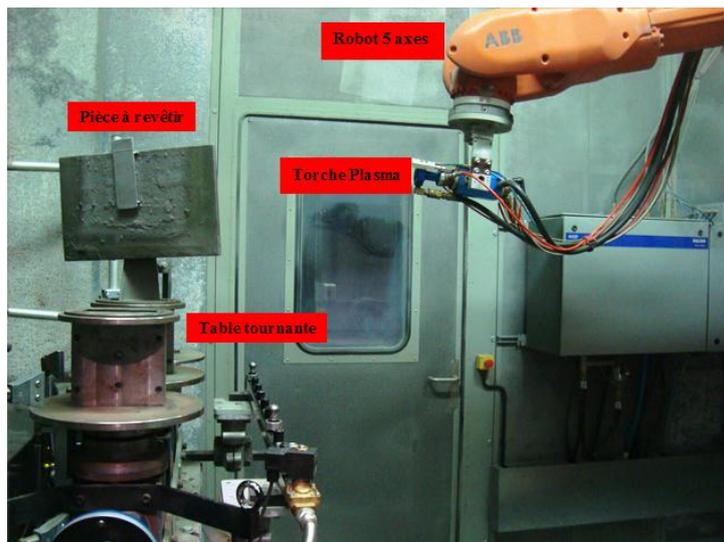


Figure II.5. Vue d'ensemble de l'enceinte de projection utilisé.

Un robot programmable à 5 axes (Figure II.6) et une table tournante placés dans l'enceinte ont permis d'automatiser le déplacement de la torche de projection et d'élaborer

des dépôts dans des conditions reproductibles et proches des conditions industrielles. La torche plasma utilisée est une torche classique, à plasma d'arc soufflé de 40 kW (Figure II.7) en courant continu et de diamètre interne d'anode est de 6 mm.

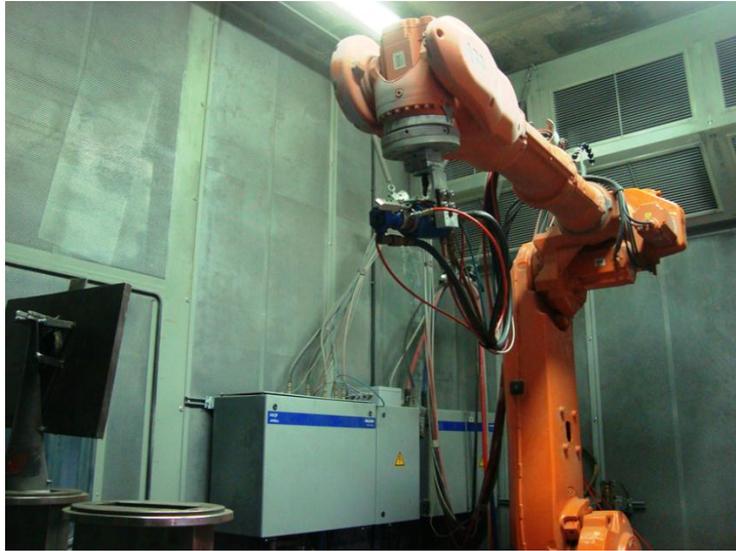


Figure II.6. Vue du robot de type A.B.B sur lequel est fixée la torche.



Figure II.7. Torche plasma de type 3MB.

L'injection de la poudre est assurée par un distributeur SULZER METCO (Figure II.8) régulant le débit de poudre au moyen d'un débitmètre massique, ainsi que le débit de gaz porteur. L'ensemble est piloté par un Multicoat (Figure II.9) contrôlant les paramètres de tir, le refroidissement de la torche, l'alimentation électrique. Pendant les tirs, la cabine de projection est ventilée au moyen d'une aspiration de capacité 16000 m³/h.

Le dépôt de zircone yttrée est projeté directement sur le prédépôt d'alliage de nickel qui vient d'être projeté et dont la rugosité permet l'adhérence du dépôt ultérieur.

La projection est effectuée dans les deux cas sous atmosphère ambiante à l'aide d'une torche SULZER-METCO.



Figure II.8. Distributeur de poudre.



Figure II.9. Pupitre de contrôle du Multicoat.

2.2 Paramètres expérimentaux de projection

2.2.1 Nature du plasma

Classiquement pour la projection de la zircone, le gaz plasmagène utilisé est un mélange Ar-H₂ (25% de H₂ en volume) qui correspond à un bon compromis entre les propriétés thermiques (conductivité), la viscosité et la quantité de mouvement du plasma pour l'entraînement des particules ⁸⁹. En effet, l'argon, qui est un gaz lourd, permet un bon transfert de quantité de mouvement plasma-particules et confère la vitesse au jet plasma.

L'hydrogène, quant à lui, permet d'améliorer le transfert de quantité de chaleur. L'utilisation d'hélium dans les plasmas ternaires (Ar-He-H₂), pour la projection de la zircone, est également courante. Elle permet d'obtenir des mélanges plus visqueux (entre 10 000 et 14 000 K) par rapport à des plasmas binaires (Ar-H₂), ce qui retarde le mélange du jet avec l'air ambiant ⁸⁹. L'azote peut également remplacer l'argon comme gaz lourd. Il confère au jet plasma un flux thermique plus élevé et un écoulement plus important, bien qu'il rende le jet moins stable.

L'azote pur a une meilleure conductivité thermique que l'argon pur, dès que sa dissociation a débutée, c'est-à-dire vers 7000 K. Par ailleurs, contrairement à l'azote, l'argon a besoin d'un pourcentage volumique d'hydrogène plus important, afin d'obtenir une conductivité thermique suffisamment élevée pour chauffer les particules.

Une comparaison entre les jets plasmagènes formés à partir d'argon et d'azote a été faite par Noguès Delbos ¹³⁰ montre que l'utilisation des torches travaillant avec un mélange azote-hydrogène présentent une usure plus importante que celles travaillant à l'argon-hydrogène, pour un pourcentage volumique d'hydrogène supérieur à 6-10%.

En effet la torche 3MB fonctionnant à l'azote possèdent le plasma le plus énergétique et conféré de meilleures propriétés au jet plasma.

Il faut également noter aussi que le coût de l'azote est moins élevé que celui de l'argon, ce qui réduit légèrement le coût de fabrication des dépôts.

2.2.2 Distance de tir

Vardelle¹³¹ a présenté dans ces études que la vitesse et la température des particules diminuaient lorsque qu'elles s'éloignaient de la torche (Figure II.10).

Les travaux de Kudinov¹³² ont présentée l'évolution de la morphologie des lamelles en fonction de la vitesse et de la température des particules au moment de l'impact. La qualité finale du dépôt est étroitement liée à la morphologie des lamelles qui le constituent.

La distance de projection utilisée est de 100 mm, valeur qui s'avère être un bon compromis entre le rendement de projection et le contrôle de la température du substrat, notamment pour des conditions très énergétiques (N_2-H_2 : 33-9 l/min, 500 A, ϕ 6 mm).

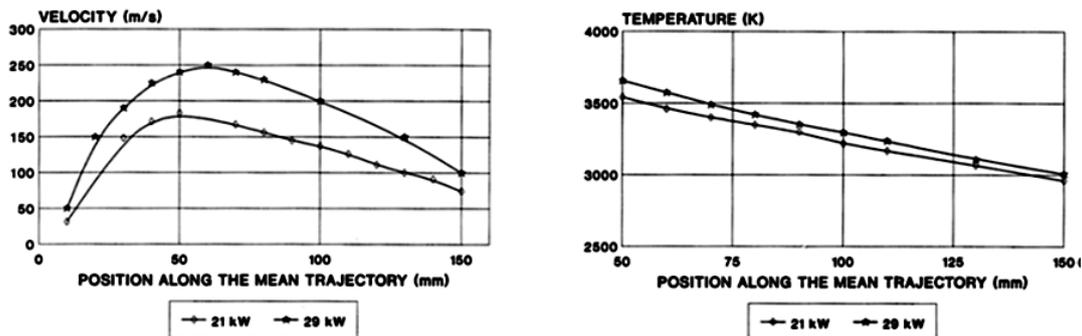


Figure II.10. Evolution de la vitesse (à gauche) et de la température superficielle (à droite) des particules le long de leur trajectoire moyenne (particules d'alumine [-21 +15 μ m] projetés avec deux plasma Ar (75 slm) + H_2 (15 slm) de puissance 21 kW et 29 kW)¹³¹.

2.2.3 Intensité du courant d'arc

Dans notre étude, nous avons choisi de travailler avec une valeur d'intensité du courant d'arc qui égale 500 A suivant les conditions de tir et la stabilité de fonctionnement de la torche.

Les paramètres de projection de poudre céramique YSZ est appuyé sur la stratégie développée par Debout⁸⁹. L'ensemble des paramètres de projection utilisée pour la réalisation des dépôts sont récapitulées dans le Tableau II.2.

Tableau II.2. Tableau récapitulatif des conditions de projection.

Type de torche		3MB - SULZER METCO	
Diamètre interne de tuyère	(mm)	6	
Puissance plasma max	(KW)	40	
Type d'injection		Externe Perpendiculaire à l'axe de la torche	
Vitesse du gun	(mm.s ⁻¹)	800	
		YSZ	Sous couche
Débit de gaz porteur de poudre	(L.min ⁻¹)	4	3
Débit de poudre	(g.min ⁻¹)	60	
Distance torche/pièce	(mm)	100	110
Intensité de courant d'arc	(A)	500	
Voltage	(V)	83	81
refroidissement par jet d'air	(L.min ⁻¹)	2	3.5
Mélange plasmagène		N ₂ +H ₂	
Débit du gaz primaire (N ₂)	(L.min ⁻¹)	33	65
Pression du gaz primaire (N ₂)	(bar)	4	
Débit du gaz secondaire (H ₂)(L.min ⁻¹)		9	
Pression du gaz secondaire (H ₂)	(bar)	4	

3. Moyens de caractérisation

3.1 Etude de la microstructure

3.1.1 Préparation des échantillons pour observations microscopiques

L'architecture des dépôts a été observée par microscopie optique et électronique (MEB), sur des sections transversales polies ou des fractures transversales. Une analyse des images a été réalisée afin d'extraire les caractéristiques souhaitées (fissuration, architecture, taux d'infondu...).

Dans le cadre de la préparation métallographique des échantillons, la procédure suivante est utilisée :

1) Tronçonnage et enrobage :

Tout d'abord les échantillons à analyser sont découpés à froid à l'aide d'une tronçonneuse menée à un système de lubrification de type (Minitom de marque STRUERS), la vitesse de rotation est de 400 (tours/min).

L'opération de découpage commence sur la face du dépôt pour éviter la délamination du revêtement,

Les échantillons après découpage, sont enrobés dans une moule de 40 millimètres de diamètre.

2) Polissage :

Le polissage, proprement dit, est réalisé sur une polisseuse automatique (Saphir 320 Polisher) en utilisant successivement des papiers abrasifs SiC d'indice de granulométrie 320, 400, 550, 600, 800, 1000, 1200 et 4000, en présence d'eau comme lubrifiant, puis des feutres imprégnés de suspension diamantée de différentes granulométries (3 et 1 μ m).

3.1.2 Microscopie optique

La microscopie optique permet d'observer une surface par réflexion de la lumière. Pour cela, une source lumineuse, dans le domaine du visible, éclaire la zone à observer d'un échantillon. Cette surface réfléchit les photons qui, passant à travers différentes lentilles, fournissent une image agrandie de la zone éclairée. Cependant afin d'avoir une assez bonne résolution, la surface doit la plus plane possible afin de transmettre les photons dans une seule direction.

Les morphologies des revêtements ont été observées avec un microscope (MO) de type BX51M de marque OLYMPUS. Ce type de MO, permet d'atteindre à des grossissements plus importants. Dans cette étude les grossissements les plus couramment employés sont compris entre 100 et 10000X.

3.1.3 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) ¹³³, est une technique basée sur les principes de l'interaction rayonnement matière permettant l'obtention d'images hautes résolutions. Le pouvoir de résolution dépend de la longueur d'onde utilisée et de la qualité des lentilles grossissantes.

Les microscopes électroniques n'utilisant plus de photons mais des électrons ont donc des sources possédant une longueur d'onde beaucoup plus faible, et le choix d'une source d'émission d'électrons adaptée permet d'obtenir pour un fort courant d'émission une tache plus ou moins fine (notion de « brillance » de la source d'émission). Dans le principe, une source émettant un faisceau d'électrons collimaté par des lentilles électromagnétiques balaye la surface de l'échantillon à analyser où se produisent diverses interactions détectées par des capteurs (Figure II.11).

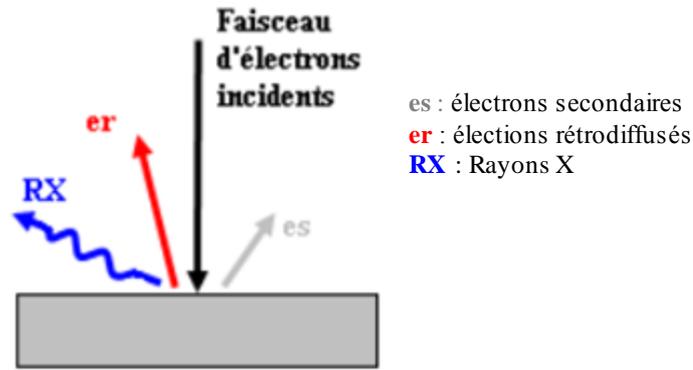


Figure II.11. Interactions rayonnement matière en microscopie électronique à balayage (MEB).

La morphologie des matériaux de départ a été observée avec un Microscope Electronique à Balayage (MEB) de type Zeiss. La composition et la distribution des éléments chimiques dans les échantillons sont déterminée par un microanalyseur à dispersion d'énergie (Energy Dispersion Spectroscopy) EDS Couplé au microscope. Pour la microanalyse la tension d'accélération est fixée à 10 Kv.

3.2 Analyse d'image scientifique

Différentes analyses d'image ont été effectuées pour décrire les revêtements projetés. Dans un premier temps, ces revêtements sont analysés par microscopie optique afin d'obtenir une vision d'ensemble de la couche et ainsi permettre la mesure de l'épaisseur.

Le taux de porosité des revêtements peut donc être mesuré, par cette méthode à partir d'un seuillage de l'image en niveau de gris grâce au logiciel d'analyse d'image ImageJ ¹³⁴.

Une estimation de la taille des pores, ou de la taille des grains constituant la structure, peut également avoir lieu, et est calculée à partir des diamètres de Féret, correspondant à la distance entre deux tangentes parallèles à des côtés opposés d'un pore. Cependant, la difficulté de cette analyse réside dans la qualité de l'échantillonnage effectué et la reproductibilité d'un expérimentateur à un autre. Pour les éléments de petites tailles, les résultats issus de cette technique, contrairement à des techniques de type USAXS (Ultra Small Angle X-ray Scattering) ¹³⁵ ou de micro-tomographie ¹³⁶, ne sont donc pas « vrais » mais permettent une étude comparative sur les différents échantillons.

Le logiciel de traitement d'images « Image J 1.50 » est l'outil utilisé pour la quantification des caractéristiques suivante :

- La mesure de la taille des particules des matériaux de départ
- La mesure de l'épaisseur des couches formées
- La quantification du taux de porosité de l'YSZ
- La quantification du taux de fissures de l'YSZ

3.2.1 Analyse granulométrique

Tout d'abord, les images sont analysées par microscopie optique (MO) et par microscopie électronique à balayage (MEB), une analyse de la taille des poudres de départ (YSZ /l'alliage de Ni) ont été réalisée sur une dizaine de micrographies MEB/ MO avec un grossissement x 200.

Pour ces analyses, les images sont seuillées et converties en une image dichromatique (Figure II.12). Le logiciel permet ensuite de déterminer, sur les images obtenues, le nombre et la taille des pores.

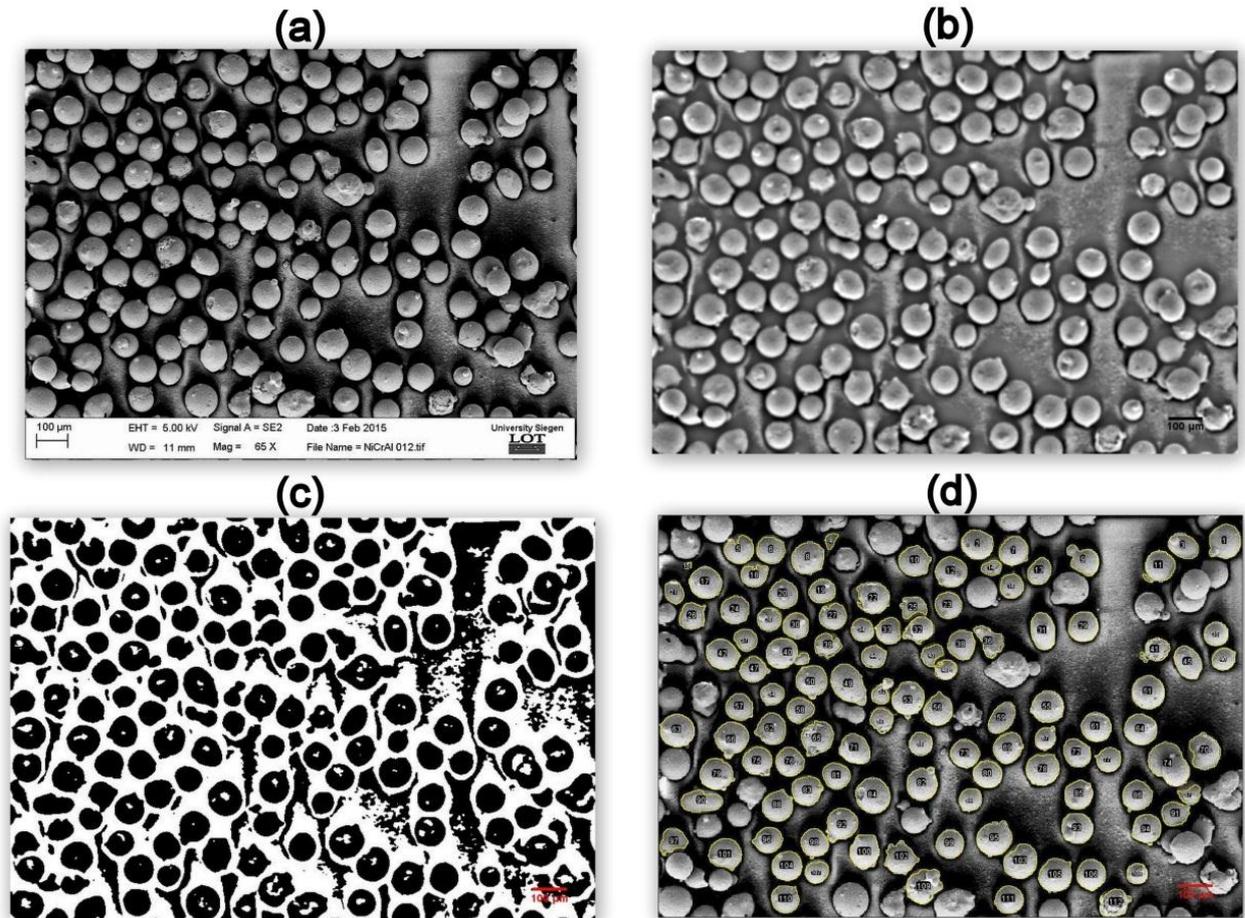


Figure II.12. Processus utilisé pour le seuillage des images : (a) Cliché MEB brut (poudre NiCrAl), (b) Utilisation du filtre « Sharpen », (c) Conversion en noir et blanc, (d) Quantification des particules.

3.2.2 Caractérisations des morphologies poreuses

La porosité de notre dépôt élaboré, correspond à l'ensemble des cavités, fissures et délaminations formées soit lors de l'empilement des lamelles lors de la construction du dépôt, soit lors de son refroidissement après élaboration (par relaxation des contraintes résiduelles). La porosité des dépôts, exprimée en pourcent, peut évoluer lorsqu'ils sont soumis aux conditions thermomécaniques de service (contraintes statiques ou cycliques, cycles thermiques, etc.).

La porosité peut être fermée (par exemple, des cavités isolées au sein de la matrice) mais très souvent, ces éléments constitutifs forment un réseau interconnecté complexe, débouchant à la surface du dépôt (la porosité est alors dite ouverte) et parfois également à l'interface substrat-dépôt (la porosité est alors dite connectée au substrat). La figure II.13 illustre schématiquement ces différentes porosités.

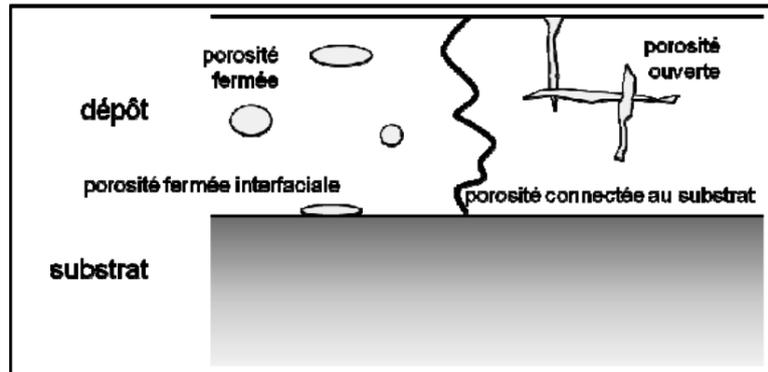


Figure II.13. Les différents types de pores présents dans un dépôt élaboré par projection thermique.

Dans cette étude Les objets poreux à caractériser sont :

- Des pores de forme globulaire, répartis dans toute l'épaisseur de la couche céramique ;
- Des fissures qui s'étendent dans tout le volume du revêtement.

Pour la détermination du taux de porosité/ fissures de l'YSZ. Par différentes étapes, le réseau de fissure est isolé des pores de l'échantillon ; à condition que ceux-ci ne soient pas interconnectés avec les fissures

Le protocole expérimental qui a été spécifiquement défini pour cette étude morphologique est décrit dans les paragraphes suivants. Les différentes étapes du traitement sont reconduites à l'identique pour chaque analyse d'échantillon.

a) Mode d'observation

L'appareil utilisé pour l'observation de la morphologie poreuse présente dans ce type de barrière thermique est un microscope optique (OLYMPUS BX51M).

b) Grandissement

Ce choix résulte toujours d'un compromis, le problème est d'autant plus compliqué que les objets qu'il faut restituer ont deux tailles caractéristiques bien distinctes (Fissures et Pores). Dans le cas présent il faut rechercher une représentation fidèle de la morphologie du matériau et pour cela, le grandissement doit être adapté à la taille des objets qui doivent être caractérisés.

Le grandissement paraissant le plus adapté à l'étude des revêtements de zircone yttrée élaborés par projection thermique est $G = 200 \times$.

c) Traitement d'images

Un contrôle visuel permet d'éliminer les images floues ou présentant des artefacts de préparation malgré l'optimisation des conditions de polissage (rayures profondes, arrachements, poussières). Toute la série d'images retenues est ensuite traitée automatiquement à l'aide du logiciel d'analyse d'images « Image J ».

d) Seuillage

Le but de cette étape est d'extraire les informations pertinentes des images acquises au microscope, pour obtenir finalement des images binaires, dans lesquelles la matrice est mise au niveau 0 (blanc), et la porosité au niveau 1 (noir). Cette segmentation de l'image repose sur la différence d'intensité existant entre les plages de matrice et le réseau poreux rempli de résine.

Le protocole de traitement est relativement simple et se résume en 5 étapes illustrées par la figure II.14 :

- Utilisation d'un filtre passe haut pour améliorer le contraste et révéler les fissures (images 1),
- Binarisation de l'image (image 1 à 2),
- Isolation des pores (image 2 à 3),
- Résultat du remplissage des pores (image 4)
- Soustraction de l'image premièrement binarisée avec l'image contenant uniquement, les porosités afin d'obtenir uniquement les fissures (image 5),
- Segmentation par taille pour enlever le bruit de l'image (image 5 à 6),

Il est à noter que les informations recueillies par cette technique sont à considérer avec précaution. En effet, les informations obtenues sont différentes, en fonction du grossissement d'observation et certains pores ne sont pas comptabilisés par manque de contraste.

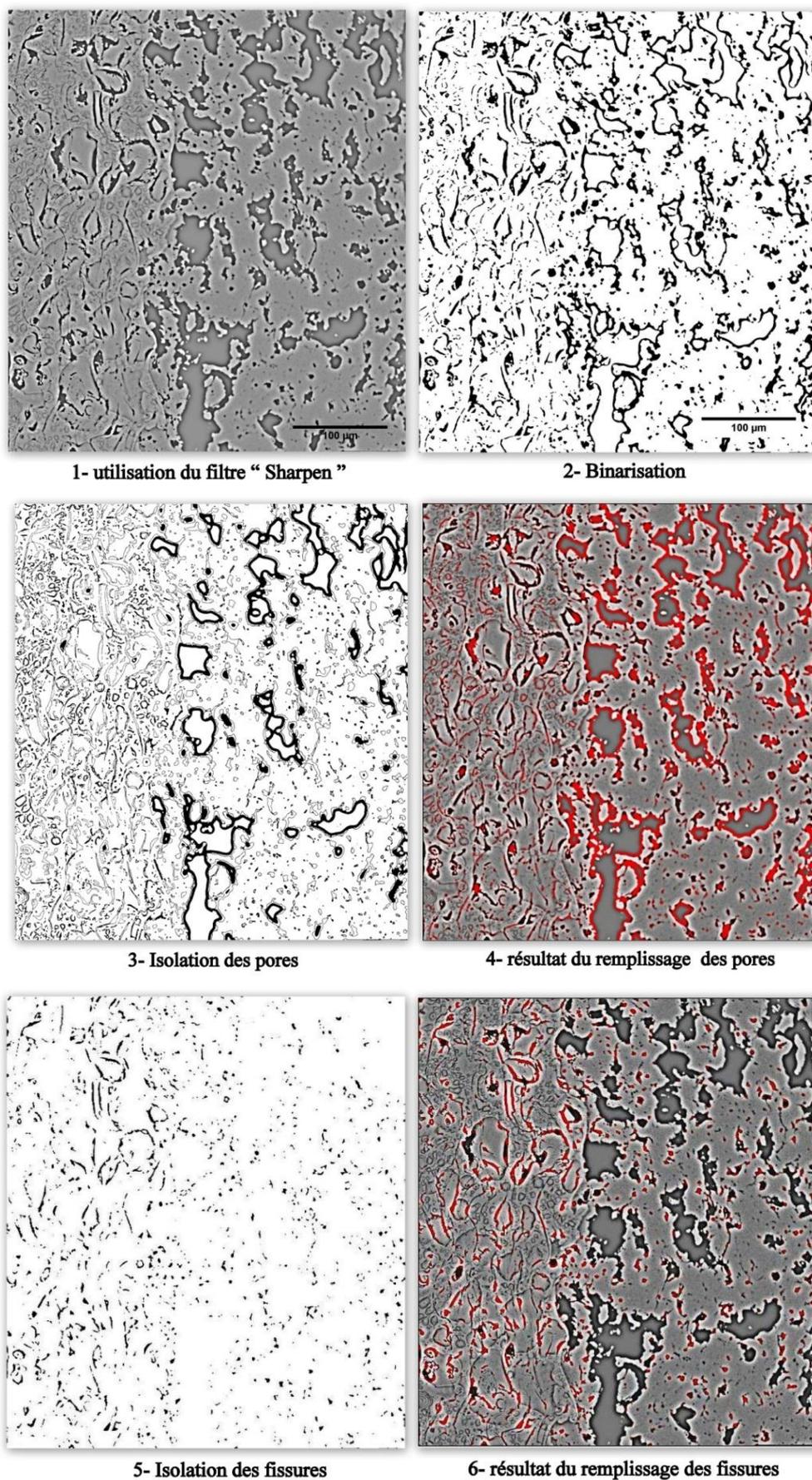


Figure II.14. Illustration des étapes de quantification du taux des pores et fissures.

3. 3 Diffraction des rayons X

A ce stade de notre étude, la diffraction des rayons X a pour but de déterminer les phases cristallines présentes initialement dans les dépôts d'YSZ ainsi que dans la poudre de projection initialement utilisée pour la synthèse des échantillons. L'analyse des revêtements d'YSZ après projection a été effectuée sur des échantillons massifs.

La diffraction de rayons X (DRX) est une méthode générale d'identification des phases cristallines. Elle donne des informations sur la pureté, la cristallinité et la valeur des paramètres cristallographiques. Cette technique peut être utilisée sur des poudres, des matériaux massifs et des films minces.

Un cristal est composé d'un empilement tri-périodique de mailles cristallines et la répétition de ces mailles forme le réseau cristallin. Le solide ainsi décrit comporte des plans réticulaires notés selon les indices de Miller (hkl).

Un matériau polycristallin comporte des particules diffractantes orientées de façon aléatoire. Ainsi, pour chaque orientation du polycristallin, une réflexion répondant à la loi de Bragg sera observée pour chaque famille de plans (hkl).

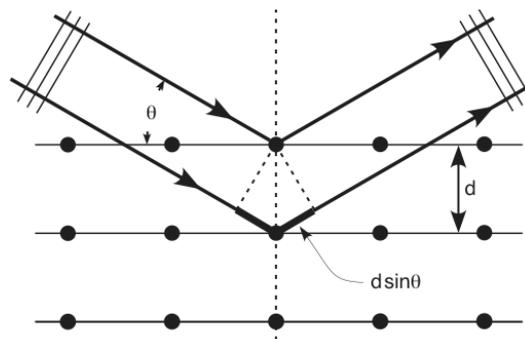


Figure II.15. Représentation schématique de la loi de Bragg.

Soit une famille de plans (hkl) irradiée par un faisceau de rayons X sous un angle incident θ , la réflexion va changer l'orientation du faisceau incident en privilégiant certaines directions θ suivant la loi de Bragg :

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda \quad (\text{Eq. II.1})$$

Avec d_{hkl} distance inter-réticulaire et λ longueur d'onde du rayonnement X.

Les phases présentes dans nos matériaux ont été détectées par diffraction de rayons X (DRX), selon un angle 2θ compris entre 20 et 90° , avec un appareil de type Phillips « X'Pert Pro » équipé d'un tube de rayons X, avec une anticathode de cuivre ($\lambda_{K\alpha 1} = 1,54056 \text{ \AA}$), en appliquant une tension d'accélération de 40 kV et un courant de 40 mA , ce diffractomètre est aussi bien utilisé pour les échantillons massifs que pour les poudres de YSZ (Figure II.16).

L'analyse des diffractogrammes est réalisée par comparaison des pics obtenus avec ceux de la base de données JCPDS (Joint Committee Diffraction Files System). La zirconite (ZrO_2) tétragonale et la zirconite monoclinique ont été identifiées en utilisant des fichiers JCPDS 50-1089 et 37-1484 respectivement. Les données ont été traitées avec le logiciel **Origin** (version 8.5.1).



Figure II.16. Echantillon massif et poudre pour l'analyse par DRX.

3.4 Caractérisation des surfaces et interfaces

3.4.1 contrôle de l'épaisseur des revêtements

Les épaisseurs des revêtements ont été déterminées de deux manières différentes, l'une mécanique et l'autre métallographique.

3.4.1.1 Méthode mécanique

Cette méthode consiste à faire une mesure à l'aide d'un contrôleur d'épaisseur de type Elcometer 345 (Figure II.17).



Figure II.17. Contrôleur d'épaisseur type Elcometer 345.

3.4.1.2 Méthode métallographique

Cette méthode consiste à mesurer l'épaisseur du revêtement à l'aide d'un microscope et d'un logiciel de traitement d'images. Il faut pour cela réaliser une découpe et un polissage soignés de l'échantillon puis réaliser l'observation à la microscopie optique (Figure II.18) afin d'obtenir une vision d'ensemble de la couche et ainsi permettre la mesure de l'épaisseur. Les mesures ont été réalisées par ImageJ en utilisant le mode « Distances », elles sont effectuées sur 10 images différentes observées grâce à un objectif avec un grandissement de x100.

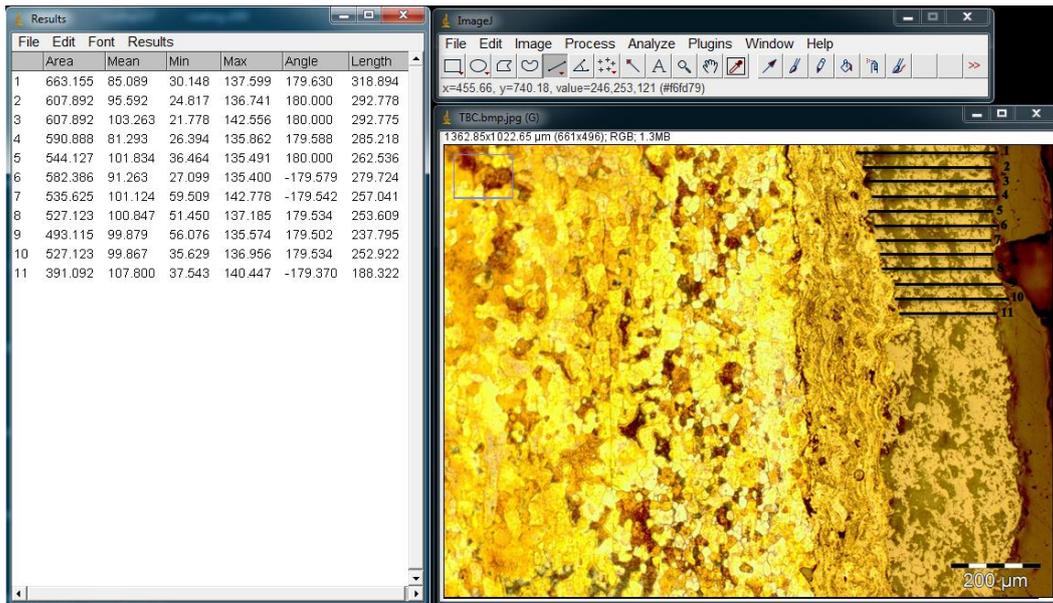


Figure II.18. Exemple de la mesure de l'épaisseur du système TBC par Image J.

3.4.2 Contrôle de la rugosité

La rugosité des substrats a été obtenue par projection des particules d'alumine sous pression (entre 1 et 4 bars). Cette étape de préparation vise à nettoyer le substrat d'éventuelles impuretés et à favoriser l'accrochage mécanique du revêtement. Le profil de surface est mesuré grâce à un rugosimètre à palpeur mécanique de type TR 220 (Figure II.19), donnant directement la valeur de la rugosité moyenne (R_a). Une série de 10 mesures est effectuée et les différents paramètres de rugosité sont moyennés.

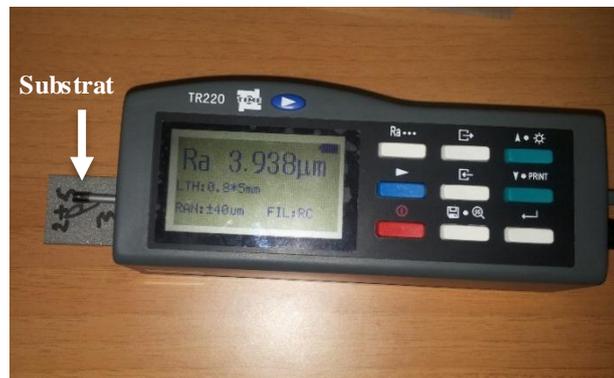


Figure II.19. Rugosimètre de type TR 220.

Les paramètres les plus intéressants qui caractérisent la rugosité de surface¹³⁰ sont l'écart moyen de rugosité R_a (moyenne arithmétique de toutes les ordonnées du profil sur la longueur de mesure), la hauteur individuelle de profil R_z (somme des plus grandes hauteurs de saillies et des plus grandes profondeurs de creux) et la mesure d'asymétrie R_{sk} . Ces paramètres sont définis en détail ci-dessous.

- R_a ou écart moyen de rugosité est la moyenne arithmétique de toutes les ordonnées du profil à l'intérieur d'une longueur de base (Eq. II.2) (Figure II.20).

$$Ra = \frac{1}{l} \int_0^l |Z(x)| dx \quad (\text{Eq. II.2})$$

Avec : Ra, écart moyen de rugosité (μm), L, longueur de base de la mesure de rugosité (mm) et Z(x), ordonnée des profils de la rugosité (μm).

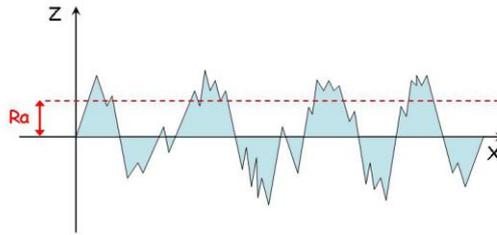


Figure II.20. Schéma représentant l'écart moyen de rugosité Ra¹³⁰.

- Rzi ou hauteur individuelle de profil est la somme de la plus grande des hauteurs de saillies et de la plus grande des profondeurs de creux du profil à l'intérieur d'une longueur de base (Figure II.21).

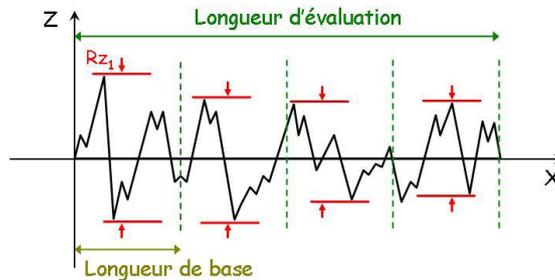


Figure II.21. Schéma représentant la hauteur individuelle de profil Rzi¹³⁰.

- Rz ou hauteur moyenne de profil est la moyenne arithmétique des valeurs individuelles, Rzi, sur l'ensemble des longueurs de base considérées.

$$Rz = \frac{1}{n} (R_{z1} + R_{z2} + \dots + R_{zn}) \quad (\text{Eq. II.3})$$

Avec : Rz, hauteur moyenne de profil (μm), Rzi, hauteur individuelle de profil (μm) et n, nombre de longueur de base au sein de la longueur d'évaluation.

- Rsk ou facteur d'asymétrie (ou skewness) est la somme de l'asymétrie de la courbe de distribution d'amplitude à l'intérieur d'une longueur de base (Eq.II.4) (Figure II.22). La portance de la longueur mesurée est d'autant plus grande que sa valeur Rsk est négative. C'est une grandeur sans dimension.

$$Rsk = \frac{1}{\sigma^3} \int_{-\infty}^{+\infty} (z - m)^3 \varphi(z) dz \quad (\text{Eq. II.4})$$

Avec : σ , le facteur RMS (Root Mean Square) qui représente l'écart-type des amplitudes en surface, $\varphi(z)$, la fonction de distribution d'amplitude de la rugosité sur la surface.

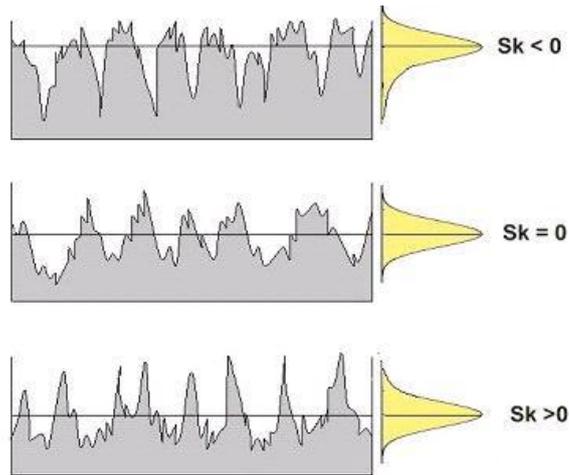


Figure II.22. Différents cas de symétrie de surface pour un Ra identique¹³⁰.

3.5 Caractérisation mécanique des revêtements

Pour les matériaux fins comme les revêtements céramiques, réaliser un essai mécanique est délicat à mettre en œuvre. Cependant Nous avons choisi d'utiliser un système d'indentation par un essai de dureté instrumenté qui permet de mesurer la microdureté Vickers pour déterminer la dureté des couches microstructurées et le module d'élasticité (Young) de la couche YSZ.

3.5.1 Micro-dureté Vickers

La dureté des différents revêtements a été mesurée sur coupe à l'aide d'un microduromètre instrumenté de type Zwick ZHU 2,5 (Figure II.23).

Un indenteur de type Vickers (pyramide à base carrée d'angle au sommet de 136° a été employé. Une vingtaine d'indentations a été réalisées pour la mesure de la dureté, en appliquant une charge de 2 N durant 15 secondes selon la norme ASTM.

La valeur de la dureté a été déterminée à partir de la mesure des diagonales de l'empreinte carrée laissée par l'indenteur d'après la relation :

$$HV = 0,1891 \times \frac{P \times 9,807}{d^2}$$

Avec HV la dureté (MPa), P la charge appliquée (kg) et d la diagonale de l'empreinte (mm).



Figure II.23. Microduromètre instrumenté Zwick.

Des essais préliminaires ont été réalisés afin d'établir les conditions (charge et temps), pour lesquelles les empreintes n'ont pas une récupération élastique excessive du dépôt, qui produirait des changements significatifs dans les dimensions de l'empreinte obtenue et pour lesquelles il n'y a pas de détachement de particules ou de matériau du dépôt.

La Figure II-24 présente un exemple de mesure de dureté Vickers.

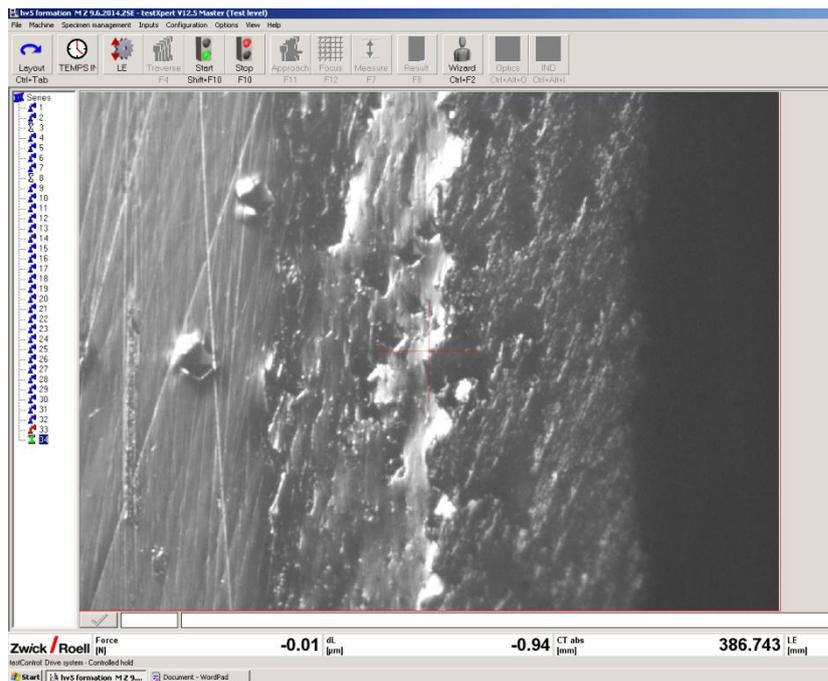


Figure II.24. Schéma de réalisation des mesures de dureté Vickers.

3.5.2 Module de Young

Afin de vérifier le module d'élasticité des dépôts on a réalisé un essai de microindentation instrumentée au dépôt projeté par plasma. Les indentations ont été réalisées en appliquant un taux de charge constant de 3 N et en maintenant cette charge pendant 10 secondes, puis une décharge à même taux de charge a été réalisée. On obtient alors la courbe caractéristique Courbes charge-déplacement (P-h) (Figure II.25).

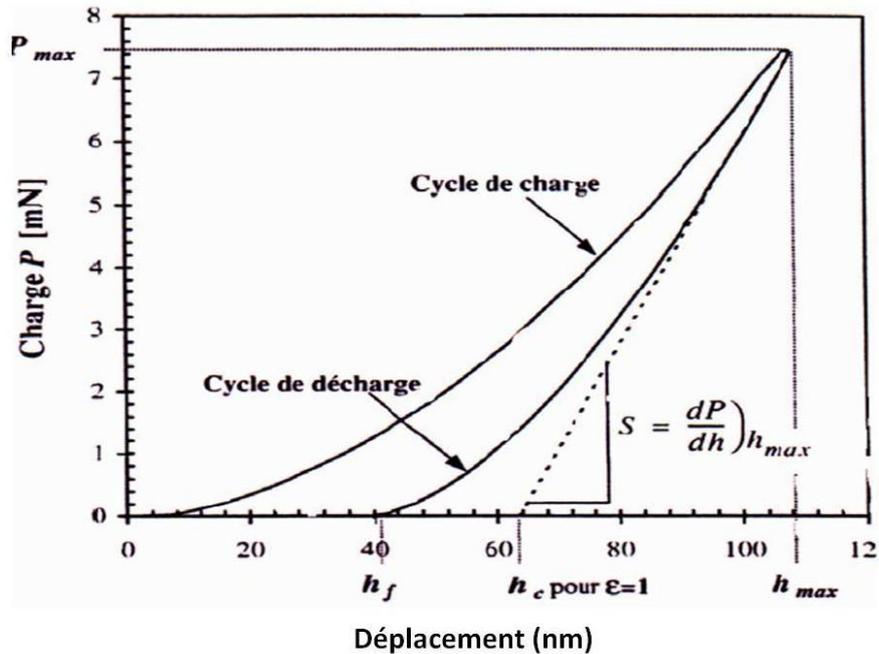


Figure II.25. Courbe charge/décharge après indentation.

3.6 Détermination de l'adhérence de dépôt

Après l'obtention du dépôt et selon leur structure, leurs propriétés mécaniques intrinsèques et l'état de la surface sur laquelle ils sont réalisés, les films obtenus n'auront pas le même accrochage mécanique sur les substrats. C'est là qu'intervient la notion d'adhérence du film. Cette notion est plus que capitale si l'on veut statuer sur le comportement à l'usure des pièces mécaniques.

Si l'adhérence du film élaboré est faible, il est évident que le revêtement ne jouera pratiquement aucun rôle de protection contre les agressions mécaniques.

3.6.1 Test de la rayure (Le scratch-test)

Le scratch-test est traditionnellement utilisé pour caractériser l'adhérence de couches minces sur divers types de substrat. Ce test consiste à rayer la surface d'un substrat revêtu avec une pointe diamant type Rockwell (Figure II.26). La force normale est appliquée sur la surface de l'échantillon de façon continue pendant la rayure. Un accéléromètre piézoélectrique détecte l'émission acoustique produite lors de l'écaillage du revêtement. L'intensité de cette émission acoustique dépend de la nature de la rupture (arrachement de grains, fissuration, écaillage du revêtement, ...).

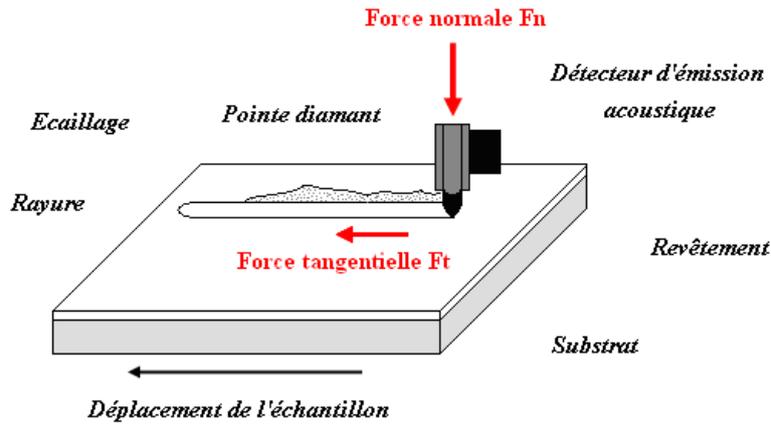


Figure II.26. Schéma de principe du test de la rayure ou scratch-test ⁹⁵.

L'analyse qualitative de la résistance mécanique du revêtement peut être réalisée à partir de l'intensité de l'émission acoustique et de la force normale appliquée au moment de la rupture.

L'examen visuel de la rayure permet d'obtenir des informations complémentaires sur la taille, la nature et la répartition des fissures.

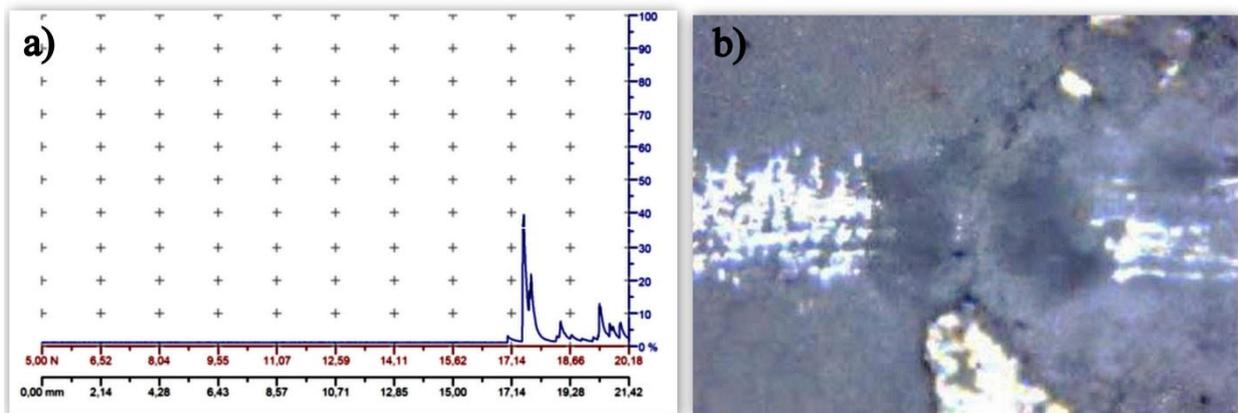


Figure II.27. a) Enregistrement de l'émission acoustique en fonction de la charge appliquée, b) Ecaillage associé pour un échantillon de zircone yttrée nanostructurée ⁹⁵.

Nous avons utilisé un scratch test de marque CSM INSTRUMENTS (Figure II.28). La dureté du couple substrat-revêtements et l'épaisseur des couches doit être également déterminée pour aider à l'interprétation des résultats.



Figure II.28. Scratch- tester CSM INSTRUMENTS.

(1) Ordinateur – (2) Indenteur– (3) Objectif – (4) Porte-substrats

Les paramètres de ce dernier sont figurés dans le Tableau II.3

Tableau II.3. Paramètres expérimentale du scratch-test.

Paramètre du Scratch		valeurs
Charge initiale	N	1
Charge finale	N	90
Vitesse de charge	N/min	229,62
Vitesse	mm/min	10,32
Longueur	mm	4
Indenteurs		
Type : Rockwell		Matériau : Diamond
		Rayon : 200 μm

3.7 Caractérisation du comportement thermique

Le comportement thermique des barrières thermiques élaborer par projection plasma a été analysé au moyen de deux tests : des chocs isothermiques ont permis de caractériser leur durée de vie ; des essais de vieillissement thermique a pour but d'étudier le comportement au frittage de la barrière thermique, c'est-à-dire l'évolution de l'architecture du réseau de pores et de fissures.

Concernant les cyclages thermiques, les deux types de test diffèrent par leur cycle température–temps, c’est-à-dire principalement par les temps de montée et descente en température.

3.7.1 Test de comportement aux chocs isothermiques

L’un des modes de dégradation principaux des barrières thermiques provient de la différence des coefficients linéaires de dilatation entre le substrat métallique et le revêtement céramique. Lors des cyclages thermiques, le revêtement est soumis, au refroidissement, à de très fortes contraintes de compression, qui provoquent le décollement du revêtement par propagation d’une fissure au voisinage de l’interface sous-couche / céramique.

Des chocs isothermiques (oxydant) ont été conduits afin de déterminer le comportement thermique des revêtements bruts de projection.

➤ Montage expérimental

Le test de comportement aux chocs thermiques a été réalisé à l’aide d’un four électrique tubulaire cylindrique positionné horizontalement ayant un profil de gradient thermique le long de son axe.

La figure II.29 présente les photos du four tubulaire et la forme d’échantillons utilisés.

L’élaboration expérimentale des dépôts est composée de deux parties. Une couche d’accrochage a tout d’abord été projetée sur les substrats en utilisant une poudre de NiCrAl présentant une distribution granulométrique comprise entre 56 et 91 μ m, puis les dépôts YSZ ont été réalisés en utilisant le procédé APS.

Dans cette étude, les échantillons ont été usinés de dimensions 10x10x2 mm, elles sont maintenues dans un four à des températures variant entre 950 et 1050°C (à atmosphère ambiante) pendant 20 minutes.

Tout d’abord, le four a été chauffé à la température de travail pendant 10 à 15 minutes. Trente cycles maximum ont été réalisés.

Les échantillons sont maintenues dans le four pendant 20 minutes à 950°C puis à 1050°C, ensuite les échantillons sont plongés dans de l’eau glacée à environ $4 \pm 2^\circ\text{C}$. Après chaque cycle thermique, l’échantillon est observé visuellement. Le test est stoppé lorsque la barrière thermique est écaillée sur plus de 50 % de sa surface.

Les caractéristiques microstructurales des dépôts après traitement ont été observées par microscopie optique (MO).

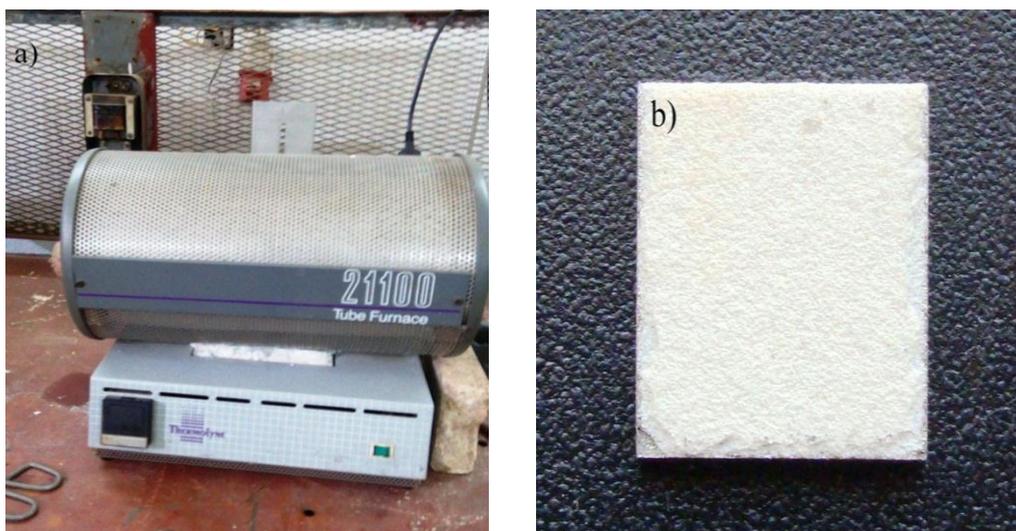


Figure II.29. (a)-Photos du four tubulaire, (b)-la forme d'échantillons utilisés.

3.7.2 Vieillessement thermique

Pour comprendre comment les phases et l'architecture poreuse des revêtements évoluent lors de leur mise en service, les dépôts ont subi les traitements thermiques de vieillissement suivants : 10h, 20h et 40h à 1100°C à l'air. L'objectif est ainsi d'étudier le comportement au frittage et l'évolution de la croissance de l'oxyde au sein des revêtements.

Les échantillons, d'une géométrie similaire à celle utilisée pour les chocs isothermiques, sont :

- Échauffés progressivement lors de la montée en température du four tubulaire (environ 1 heure)
- Maintenus dans le four à température isotherme pendant la durée de palier voulue
- Ressortis du four pour subir une trempe à l'air afin d'éviter des changements de phase lors du refroidissement.

Pour chaque dépôt vieilli, l'évolution de la matrice et de la phase poreuse a été suivie grâce aux techniques d'analyse, et de mesure, pour la caractérisation de l'ensemble des revêtements.

CHAPITRE III

Résultats expérimentaux et interprétations

~ CHAPITRE III- Résultats expérimentaux et interprétations ~

Le troisième chapitre évoque l'évaluation des caractéristiques morphologiques et structurales des dépôts YSZ élaborées par projection plasma. Les différents aspects des dépôts de la Zircone Stabilisée à l'Yttrium (YSZ) ont été étudiés, comme la microstructure, la porosité, la fissuration et l'écaillage ainsi que les propriétés mécaniques. Ensuite des essais thermiques ont été réalisés pour tester la dégradation des revêtements céramiques du type de barrière thermique lorsqu'il subit à des sollicitations thermiques (vieillessement et chocs isothermiques).

Ce chapitre met en évidence la démarche expérimentale pour corréler les propriétés microstructurale aux propriétés mécaniques et thermiques des dépôts selon les protocoles expérimentaux décrits dans le chapitre II.

1. Introduction

Dans le but d'élaborer des dépôts céramiques par projection, nous nous sommes focalisés au départ sur des poudres céramiques dont les propriétés thermo-physiques et physico-chimiques sont parfaitement connues. Les revêtements de Ni-Al (9% en masse) remplissant la fonction principale de sous-couche de complaisance et de $ZrO_2-Y_2O_3$ (8% en masse) sont élaborés successivement par projection thermique sur des épaisseurs respectives d'environ 200 et 100 μm sur un substrat rectangulaire en acier inoxydable (Figure III.1).

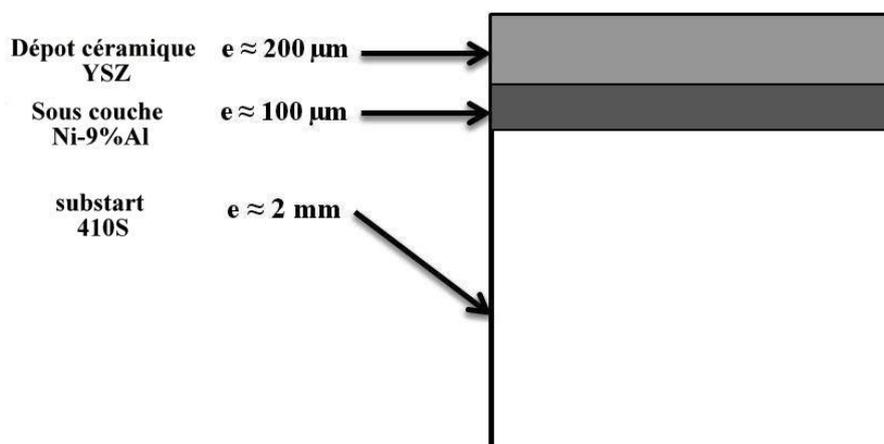


Figure III.1. Séquence des dépôts réalisés.

La caractérisation structurale du dépôt comporte principalement l'étude morphologique des différentes couches formées et leur cohésion avec le substrat, la mesure des épaisseurs et du taux de porosité par analyse d'images, la mesure de la rugosité et l'analyse des phases par DRX.

Avant ces étapes les poudres de projection ont été analysées du point chimique et microstructurale.

2. Caractérisation des poudres de dépôt

2.1 Poudre de Zircone yttrée

La poudre de zircone partiellement stabilisée à l'oxyde d'yttrium (YSZ) a été mise en œuvre pour la projection APS grâce à ses excellentes propriétés, telles que la faible conductivité thermique, les propriétés réfractaires et l'inertie chimique, par exemple pour l'application d'un revêtement de barrière thermique (TBC) dans la région de haute température des aubes de turbine, ou la propriété de conducteur d'ions d'oxygène, par exemple pour l'application d'électrolyte dense de pile à combustible à oxyde solide (SOFC) qui peut directement convertir l'énergie chimique en électricité avec un rendement de conversion élevé et une très faible pollution ¹²⁸.

La figure III.2 montre la morphologie de la poudres YSZ, nous constatons que les particules ont la forme sphérique creuse ; elles sont obtenus par agglomération.

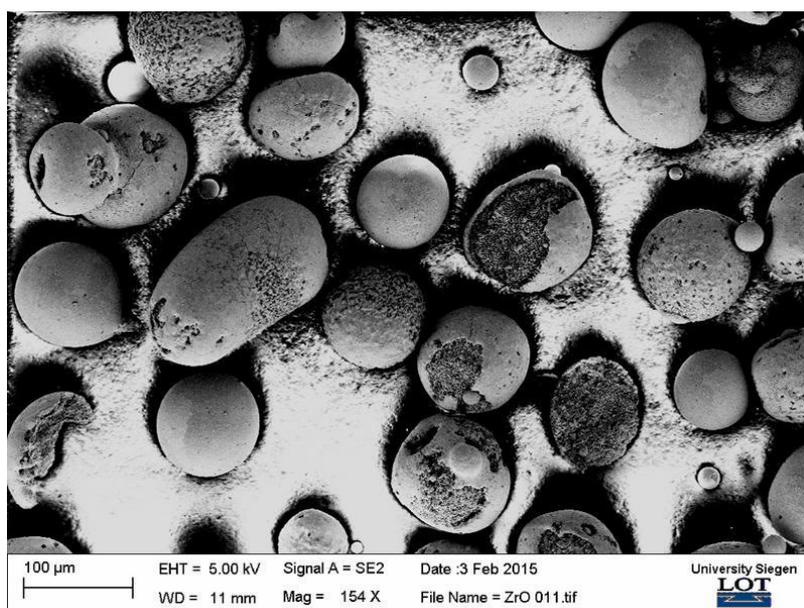


Figure III.2. Image MEB de poudre YSZ.

L'analyse par spectrométrie à énergie dispersive EDS (Figure III.3) de la composition chimique d'YSZ a donné les résultats suivants (Tableau III.1):

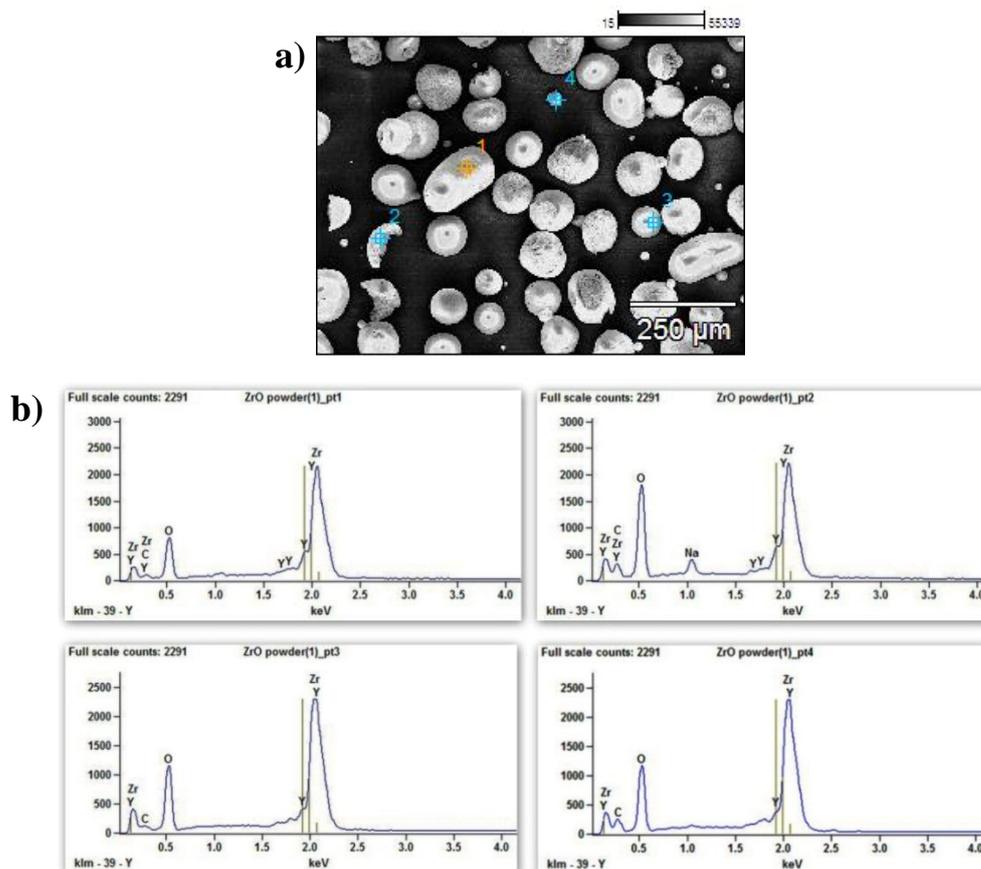


Figure III.3. (a,b) Analyse EDS de la poudre YSZ.

Tableau III.1. Proportion massique des éléments constituant la poudre YSZ.

Élément	O-K	Y-L	Zr-L	Na-K	C-K
% (Poudre YSZ)	38.41	8.83	46.31	1.75	4.69

Cette poudre sphéroïdisée présente également une meilleure mouillabilité que les poudres fondues broyées ²⁷. L'utilisation de poudres creuses permet un meilleur traitement thermique des particules puisqu'elles sont chauffées de manière plus homogène dans le plasma, en raison de la réduction du gradient thermique en leur sein (dans le cas de poudre massive, il arrive que le cœur de la particule soit encore solide lorsque la périphérie est fondue). Il en résulte un meilleur rendement de dépôt. Par ailleurs, la projection de ces particules permet d'obtenir une porosité plus importante, mais de taille contrôlée, ce qui permet de réduire la conductivité thermique des dépôts ²⁷.

La diffraction des rayons X (DRX) (Figure III.4) montre que la poudre YSZ est polyphasée à température ambiante, comprenant les phases tétragonale (t) et monoclinique (m) ce qui est conforme au diagramme de phase de la zircone yttrée [SCOTT, 1975] présenté dans le chapitre §I.15.

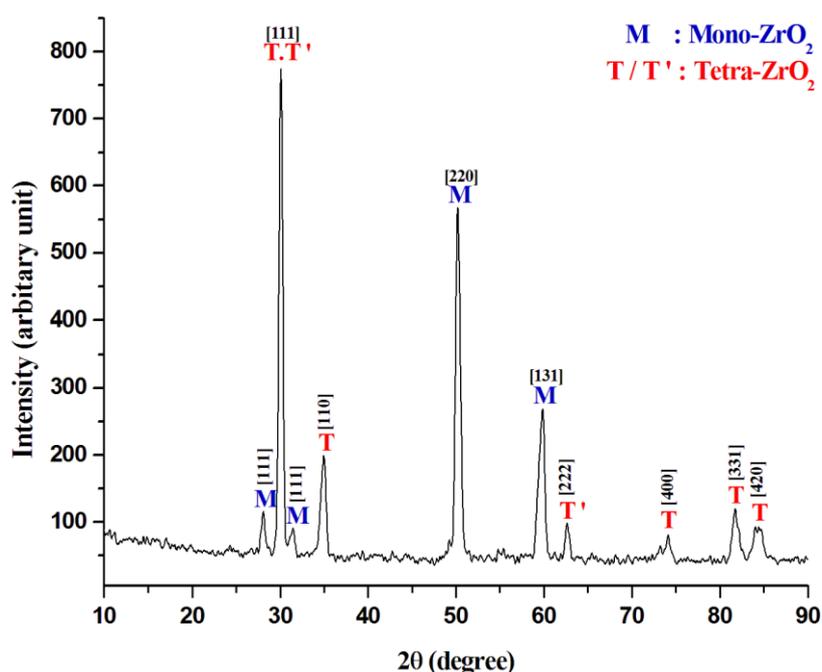


Figure III.4. Spectre de diffraction de la poudre YSZ.

2.1.1 Étude de la granulométrie

La distribution des tailles des particules (Figure III.5) a été analysée par le logiciel de traitement d'image « Image J 1.50 ».

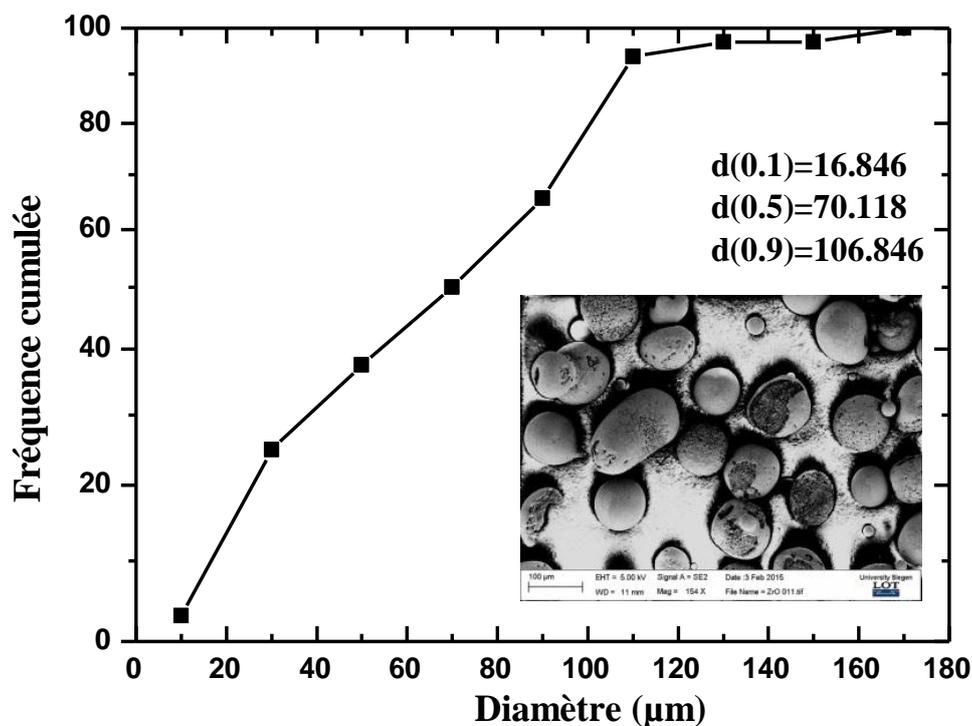


Figure III.5. Granulométrie et image MEB associée de la poudre YSZ.

On peut observer la présence de trois populations des particules (grosses, moyennes, petites) avec des diamètres moyens de respectivement 100, 60 et 10 μm . A partir de la distribution granulométrique, trois diamètres sont déterminés, à savoir le **d50**, le **d10** et le **d90** (Figure III.5). Le **d50** est le diamètre pour lequel 50 % des particules en volume sont plus petites. Le **d10** et le **d90** caractérisent la taille des fractions respectivement plus fines et plus grossières.

Cette distribution granulométrique resserrée autour d'un diamètre médian **d50** de **70 μm** permet de limiter la dispersion de trajectoires dans le jet de plasma et ainsi obtenir une fusion relativement homogène de l'ensemble des particules. En effet, des particules trop fines ou trop grosses risquent respectivement de ne pas pénétrer dans le jet plasma ou de la traverser et être éventuellement entraînées dans les zones périphériques.

2.2 Poudre de la sous couche

Les alliages à base de Ni sont surtout utilisées dans des systèmes relativement peu sollicités mécaniquement, en particulier des turbines terrestres dont les cycles de fonctionnement présentent peu de cyclages. Comme ces couches peuvent être déposées en forte épaisseur (>100 μm) par projection plasma sous pression réduite ou par codépôt électrolytique, elles constituent un réservoir d'aluminium suffisant pour répondre aux besoins de longues durées de vie recherchées (plusieurs dizaines de milliers d'heures).

Les particules de la poudre de la sous couche sont de forme quasi-sphériques (Figure III.6), elles sont obtenues par atomisation.

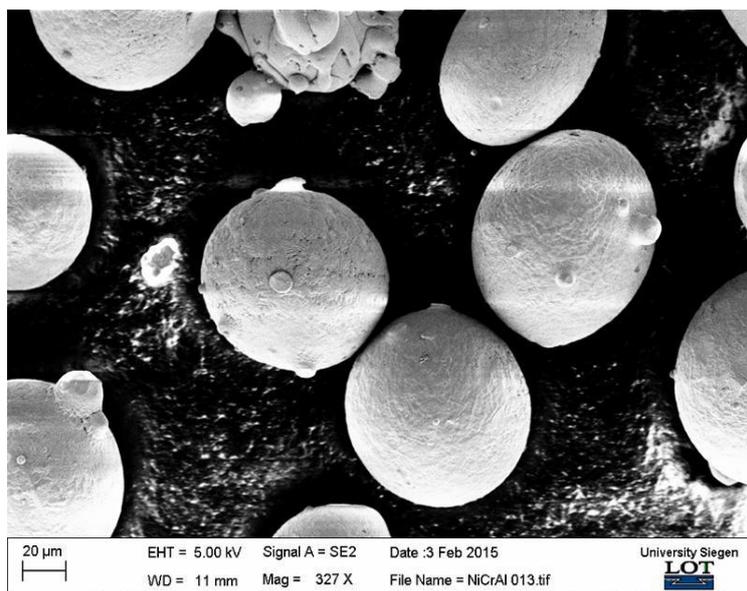


Figure III.6. Image MEB de la poudre de sous couche.

L'analyse par spectrométrie à énergie dispersive EDS (Figure III.7) de la composition chimique de l'alliage de Ni a donné les résultats suivants (Tableau III.2):

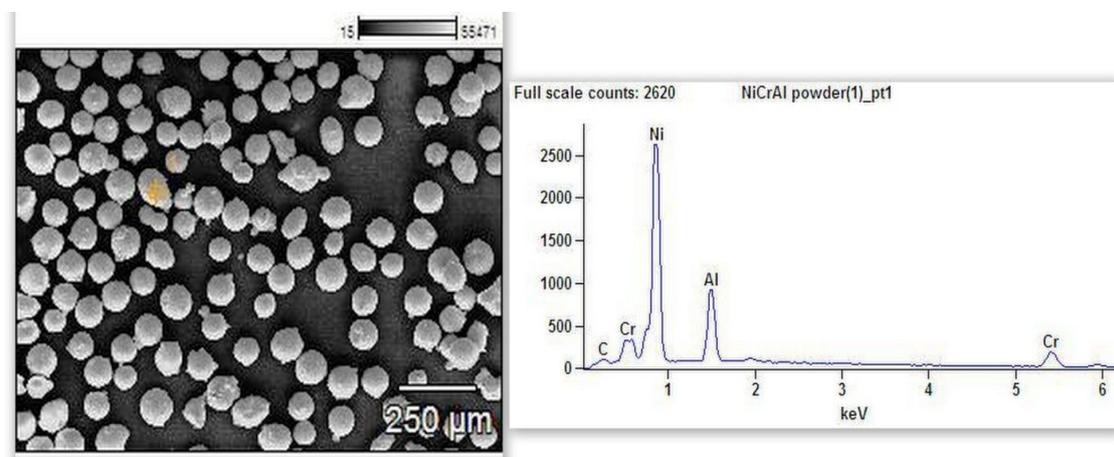


Figure III.7. Analyse EDS de la poudre de sous couche.

Tableau III.2. Proportion massique des éléments constituant l'alliage de Ni.

Élément	Al-K	Cr-K	Ni-K
(Alliage de Ni) %	9.45	20.17	67.60

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) indique la présence de plusieurs phases : une phase dominante γ de Ni riche en Cr confondue avec la phase γ' -Ni₃Al, et une phase β -NiAl (Figure III.8).

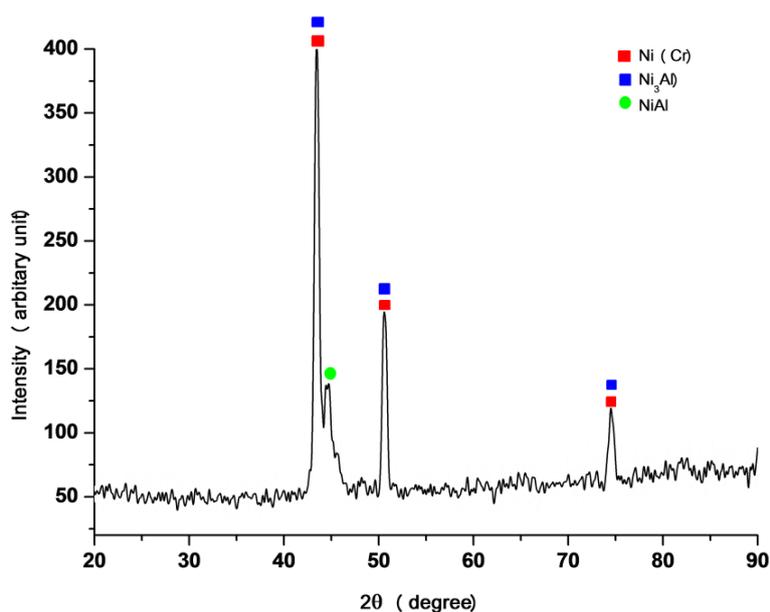


Figure III.8. Spectre de diffraction de la poudre de sous couche.

2.2.1 Etude de la granulométrie

La distribution granulométrique est donnée sur la figure III.8. Le diamètre moyen **d50** des particules est d'environ 77 μm pour une distribution typique entre 56 et 91 μm .

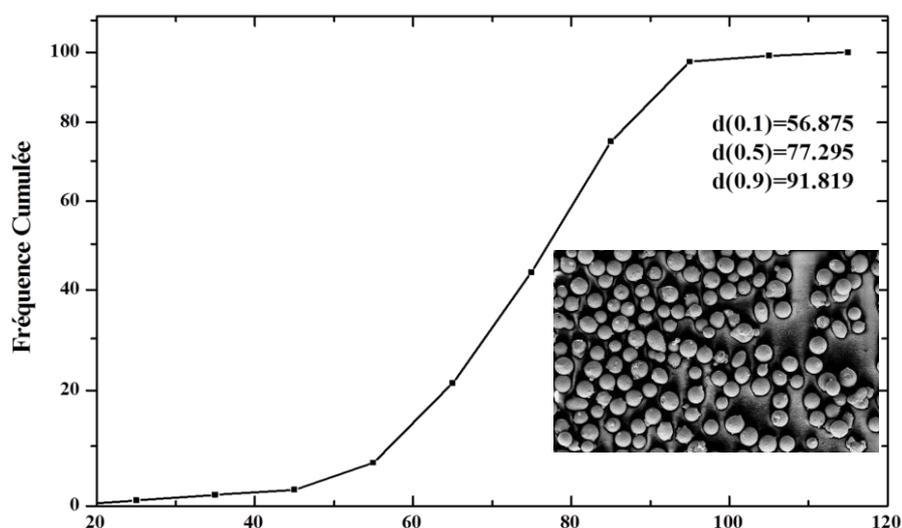


Figure III.9. Granulométrie et image MEB associée de l'alliage de Ni.

3. Evolution microstructurale

3.1 Etude de la microstructure des revêtements

La formation d'un dépôt résulte de la combinaison du phénomène d'écrasement et de solidification rapide de particules fondues sur le substrat et du balayage de la surface à traiter.

Les caractéristiques de la microstructure dépendent, d'une part, des paramètres des particules à l'impact, (vitesse, taille, état de fusion et état chimique) et d'autre part, des paramètres du substrat (matière, rugosité, état chimique de la surface et température) ¹³⁸⁻¹³⁹.

Le dépôt YSZ (Figure III.10) a été élaboré par projection plasma APS avec une torche de type 3MB, les paramètres utilisés pour l'élaboration sont listés dans le tableau II.2.

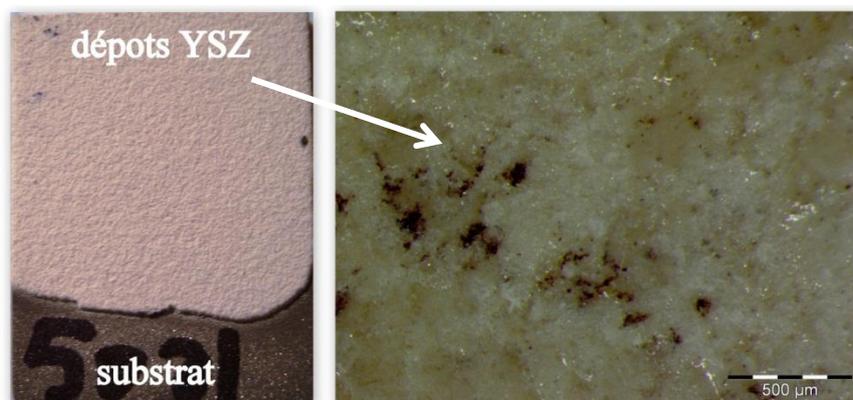
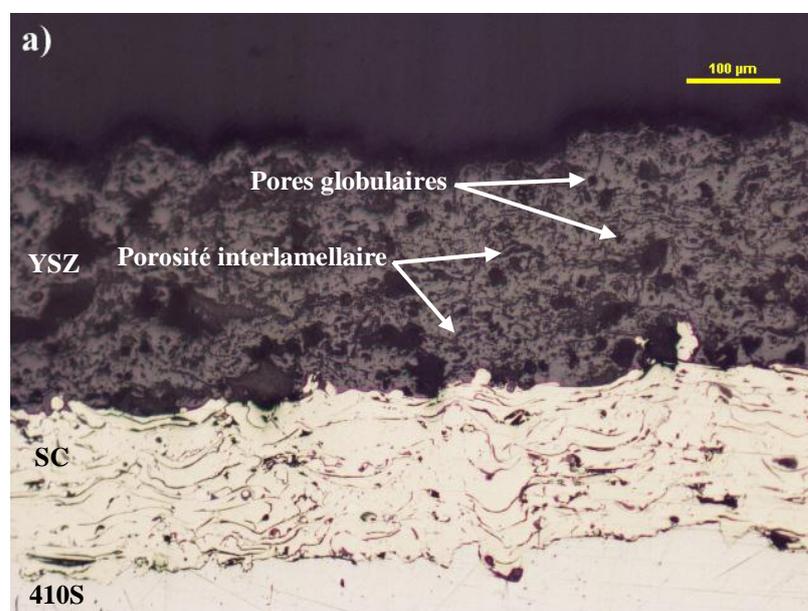


Figure III.10. Aspect macroscopique du système TBC élaborée par projection plasma.

Des observations sur des coupes transversales permettant de visualiser la structure du dépôt ont été réalisées par microscopie optique (MO) et par microscopie électronique à balayage (MEB).

L'étude par MO des coupes transversales des échantillons revêtus montre les microstructures du substrat, de la sous-couche et du dépôt de zirconium stabilisé à l'yttrium (Figure III.11). Il convient de souligner que la microstructure des dépôts a été observée par microscopie à l'échelle du micron pour en réaliser une analyse quantitative. Cette analyse est partielle car, malgré une attaque chimique avec de l'eau régale pour révéler la microstructure des dépôts, certains éléments microstructuraux restent difficilement visualisables.



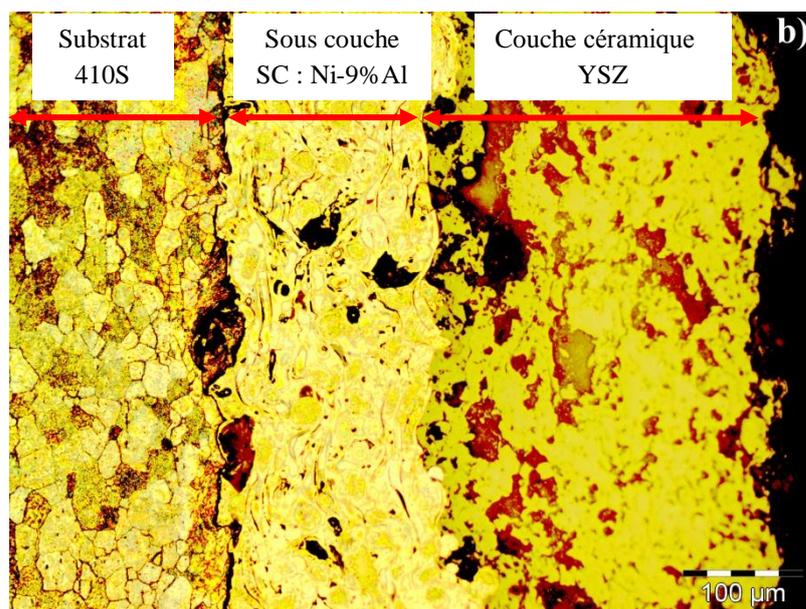


Figure III.11. Microstructure du système TBC : (a) sans attaque et (b) Attaquer par de l'eau régale.

Les micrographies acquises par microscopie électronique à balayage (MEB) montrent la morphologie typique du système TBC (Figure III.12). Cette morphologie est caractérisée par:

- Un réseau de fines fissures intralamellaires ;
- L'existence de porosités ouvertes qui se manifestent par des points sombres à la surface du dépôt.
- Un accrochage quasi parfait entre la sous couche et la couche céramique.

Les revêtements réalisés par projection plasma ont une structure nettement lamellaire (Figure III.12b) : les gouttes, partiellement liquides, qui s'écrasent sur le substrat, forment en se solidifiant un empilement irrégulier de disques plus ou moins jointifs ; la porosité qui en résulte est essentiellement orientée selon des surfaces parallèles à l'interface céramique/métal.

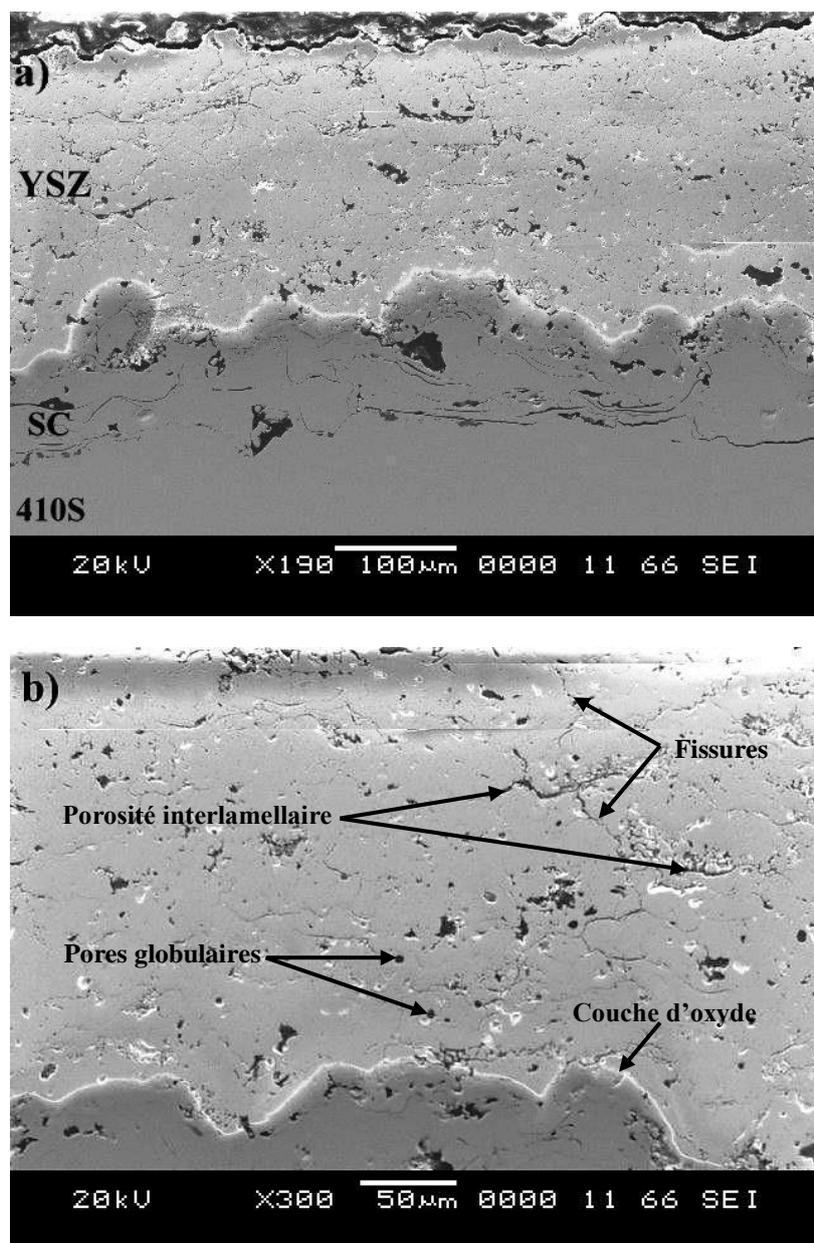


Figure III.12. Micrographies MEB montrant l'aspect morphologique du système TBC.

La réaction chimique des particules avec les gaz environnants et les transferts de chaleur avec le substrat (ou la couche précédemment déposée) vont affecter la qualité du dépôt, et en particulier le taux de porosité, le taux d'impuretés, les contraintes résiduelles et la structure métallurgique ¹⁴⁰. Ainsi, et afin de mettre en évidence d'éventuelles interactions chimiques entre les différentes couches déposées par plasma APS et le substrat nous avons établi un profil d'analyse ponctuelle EDS (Figure III.13).

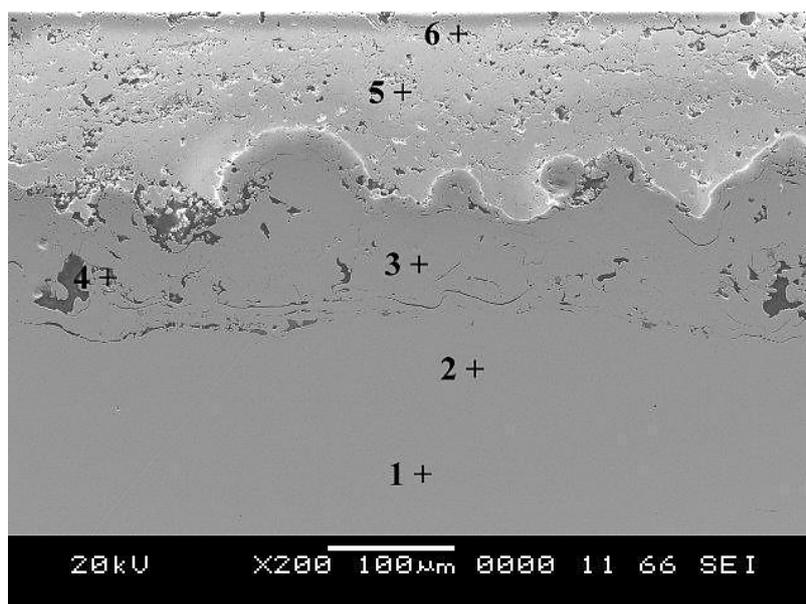


Figure III.13. Analyse ponctuelle EDS établit au niveau du système TBC.

Hormis la présence d'oxyde d'aluminium à l'interface, l'analyse des différentes zones de l'interface semble écarter toute possibilité d'inter-diffusion entre le substrat et la sous couche d'un côté, et la sous couche et la couche de revêtement de l'autre côté (Tableau III.3).

Tableau III.3. Analyse EDS (en poids %) des différentes zones du système barrière thermique.

	Elément (pds%)	Fe	Ni	Cr	Al	Y	Zr	Mn	O	C
Substrat 410S	1	74.96	02.31	09.43	-	-	-	0.49	-	-
	2	70.44	02.15	09.00	-	-	-	0.46	-	-
Sous Couche Ni-9%Al	3	-	74.00	-	09.12	-	-	-	16.88	-
	4	-	57.18	21.56	14.58	-	-	-	05.18	-
Couche YSZ	5	-	09.97	04.48	01.05	01.51	82.99	-	-	-
	6	-	-	-	-	-	09.12	-	37.60	53.28

A ce stade nous avons tenu à discuter le comportement spécifique de chaque couche formée dans les mêmes conditions de projection par plasma.

3.1.1 La couche céramique (YSZ)

La porosité au niveau de la couche de revêtement est considérable. En l'absence de particules métalliques, les particules sphériques de la zircone, probablement enrobées par l'yttrine, auront tendance à se souder les unes aux autres en laissant une porosité fermée considérable (le domaine de répartition granulométrique de la poudre est très limite). L'addition de l'oxyde d'yttrium est volontaire afin de pallier au problème de transformation

allotropique de la zircon. Sa présence est nécessaire pour empêcher cette transformation en stabilisant totalement ou partiellement la phase tétragonale (Y_2O_3 aura tendance à former une solution solide de substitution avec la zircon (Y^{3+} remplaçant aléatoirement Zr^4).

Il a été mentionné que pour assurer une protection contre l'oxydation du substrat une fine couche TGO d' Al_2O_3 se forme à l'interface Sous couche/Couche céramique. Cette couche, entre la zircon et la sous-couche, est composée principalement d'alumine $\alpha-Al_2O_3$ formée à partir de 900 °C par l'oxydation de l'aluminium présent dans la sous-couche qui diffuse jusqu'à l'interface sous-couche céramique. Il est très important de former la phase α , car les phases de transition (θ et γ) sont perméables à l'oxygène.

La couche d'oxyde TGO sert à la fois à l'amélioration de l'adhésion du dépôt sur la sous couche, mais également de barrière qui empêche l'oxygène de diffuser vers la sous couche ou le substrat.

3.1.2 La sous couche

La couche d'accrochage à base d'alliage de Ni sont largement utilisées dans les premiers et deuxième étages des aubes directrices de turbines¹⁰¹. Ainsi, les dépôts de zircon ont été élaborés sur un revêtement d'alliage à base de Nickel en raison de l'exigence des essais de choc thermique.

Elle sert d'intermédiaire entre les différents coefficients de dilatation thermique de la céramique et du substrat. Elle sert aussi de réservoir de l'élément aluminium qui développe la couche oxyde et protège le substrat de l'oxydation. L'aluminium présent dans la sous-couche est consommé par l'oxygène diffusant dans la couche de zircon pour former de l'alumine.

Les deux types de structures de référence existant dans ce genre de revêtement après impact ont été observées, à savoir ; une structure fragmentée, constituée d'un disque central de faible diamètre et de ramifications dirigées vers l'extérieur, et reliées ou non à celui-ci ; une structure en forme de disque, constituée à partir d'un écoulement continu et stable du liquide, allant du point d'impact de la particule vers la périphérie¹⁴⁰.

La figure III.14 montre la morphologie de coupes transversales du la sous couche. Comme prévu, le dépôt possède une microstructure dense et une épaisseur ne dépasse pas le 180 μ m. L'interface entre le substrat et le dépôt est dépourvue de délamination et d'oxydation, ce qui semble très utile pour améliorer le comportement aux chocs thermiques des dépôts.

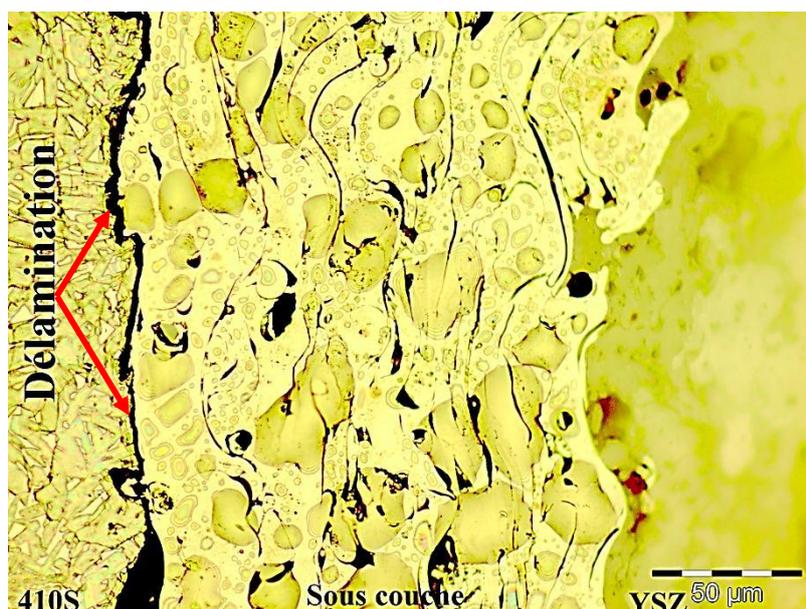


Figure III.14. Morphologies de coupes transversales de la sous couche.

3.1.3 Le substrat

Pour des considérations pratiques, l'utilisation des aciers inoxydables et des superalliages permet leur adaptation dans une gamme de températures très larges. Sachant qu'on retrouve les aciers inoxydables et les alliages base nickel pour les turbines terrestres, et des alliages base nickel ou titane ainsi que des superalliages pour les turbines aéronautiques. Plus les températures de travail sont élevées, et plus le substrat devra avoir un point de fusion élevé.

Le substrat en acier inoxydable possédant une structure ferritique caractérisée par des grains polyédriques homogènes dont la taille moyenne des grains est de 30 µm (Figure III.15).

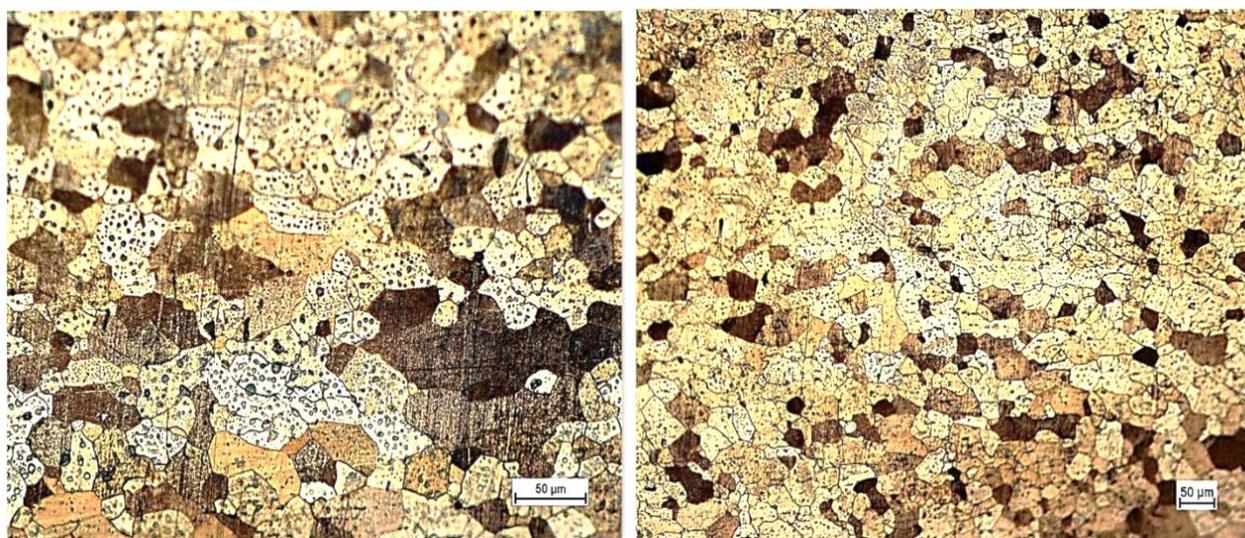


Figure III.15. Microstructures optique montrant la structure du substrat de l'acier inoxydable.

3.2 Mesure de l'épaisseur

Les particules percutent le substrat dans un état de fusion avancée, à des vitesses importantes, de l'ordre de quelques centaines de mètres par seconde. Elles s'écrasent sur le substrat et refroidissent très rapidement, puis s'empilent les unes sur les autres réalisant ainsi progressivement un dépôt de plusieurs dizaines de microns à quelques centimètres d'épaisseur.

Le tableau III.4 montre les épaisseurs des revêtements déterminées de deux manières différentes, l'une mécanique à l'aide d'un contrôleur d'épaisseur de type Elcometer 345 et l'autre métallographique où les mesures ont été réalisées par Image J en utilisant le mode «Distances », les valeurs de l'épaisseur obtenu, résulte de la moyenne de 20 mesures (Figure III.16). L'épaisseur (e) totale est de 470 μm .

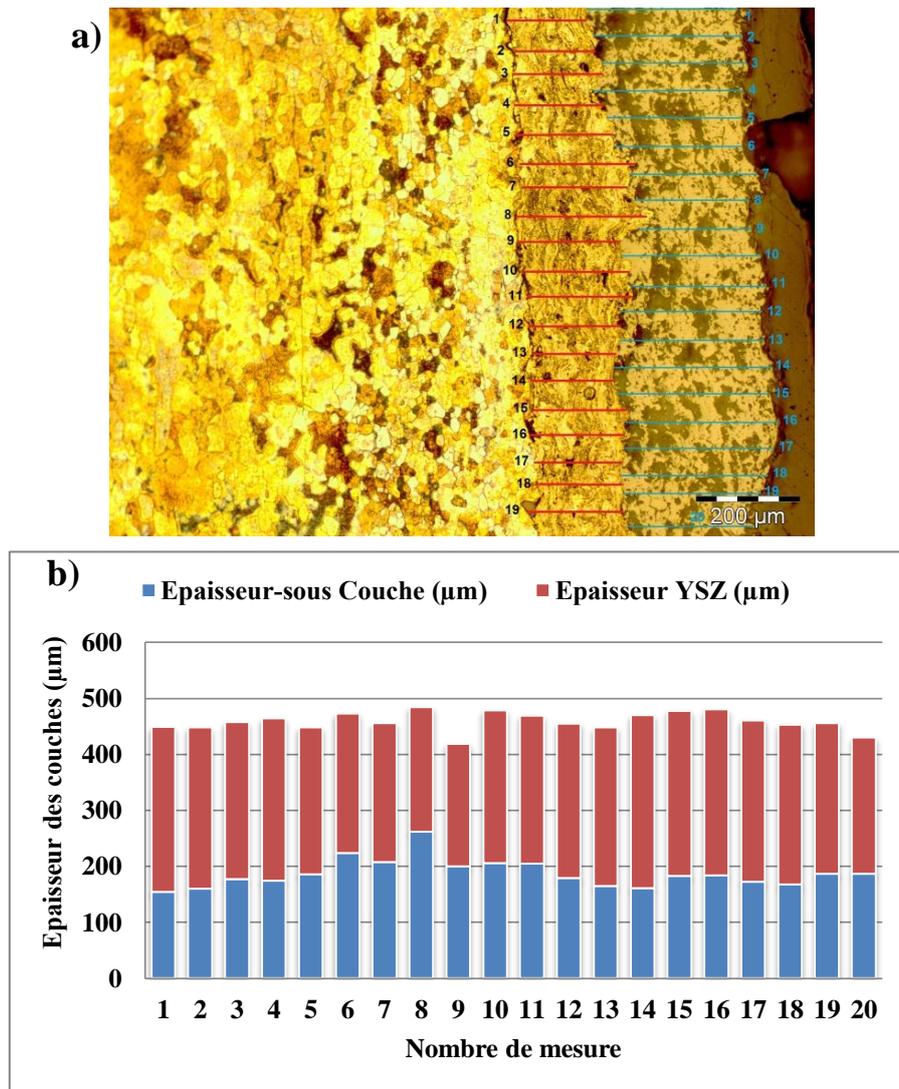


Figure III.16. (a, b) Résultat de la mesure de l'épaisseur du système TBC par ImageJ.

Les barrières thermiques ont été appliquées pour des parties fixes des turbines à gaz, il n'y a pas de limite d'épaisseur cependant elle n'excède rarement les 500 μm .

Tableau III.4. Epaisseur moyenne mesurée du système TBC.

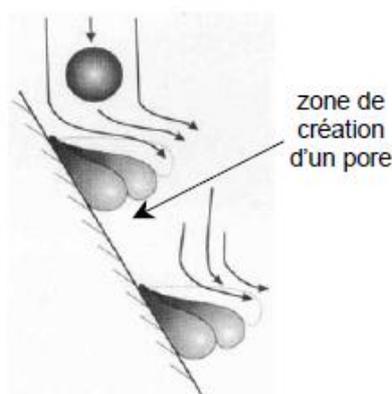
Nature du dépôt	Image J	Elcometer 345
Dépôt YSZ	$e = 271\mu\text{m}$	/
Bande de liaison	$e = 186\mu\text{m}$	/
Système TBC	$e_{\text{BT}} = 476\mu\text{m}$	$e_{\text{BT}} = 468\mu\text{m}$

3.3 Détermination de la Porosité

Un dépôt plasma est constitué d'un empilement des lamelles. Ces lamelles résultent du refroidissement de gouttelettes qui se sont étalées sur une surface rugueuse (substrat ou dépôt en construction). Cet étalement est imparfait. Les lamelles ne bouchent pas toutes les aspérités de la surface : il se forme alors des pores. De plus, le contact entre les lamelles n'est pas homogène sur toute l'interface lamelle/lamelle : il se forme alors des porosités bidimensionnelles entre les lamelles (grande taille mais très faible épaisseur). Nous appellerons ces porosités fissures inter-lamellaires ; elles sont parallèles au substrat. ^{11,12}

Dans les dépôts obtenus par projection thermique, la détermination de la porosité est nécessaire, et son taux dépend essentiellement de la technique choisie.

Généralement, la porosité dans les dépôts obtenus par APS est de l'ordre de 10% à 20%. En effet, lorsque la température d'une particule au moment de l'impact est trop faible, celle-ci s'étale mal. Un empilement de telles particules génère un dépôt à forte rugosité. Ces particules trop visqueuses ne peuvent remplir toutes les anfractuosités de la surface ¹⁴¹. Il se produit alors des défauts d'empilement. Ces défauts peuvent prendre une forme globulaire ou surfacique lorsqu'il s'agit des contacts imparfaits entre les lamelles. Des accidents de surface ou des inclinaisons du substrat peuvent créer des effets de « masquage » où des lamelles s'étalant sur l'accident, empêchent les suivantes d'atteindre le substrat : il se forme alors un pore à l'endroit de l'accident (Figure III.17) ¹⁴².


 Figure III.17. Représentation schématique de la formation de pores par masquage ¹⁴².

Les pores du système TBC ont été caractérisés par l'observation sur des coupes métallographiques optiques et ont été quantifiés par analyse d'image. Ils apparaissent en taches noires ainsi qu'une évaluation de leur distribution de taille des pores ouverts a été

suivre. Dans notre cas les oxydes ont été confondus et quantifiés avec les pores. Le calcul de la porosité dans le système TBC (Figure III.18) a donné un taux considérable qui est de 13%.

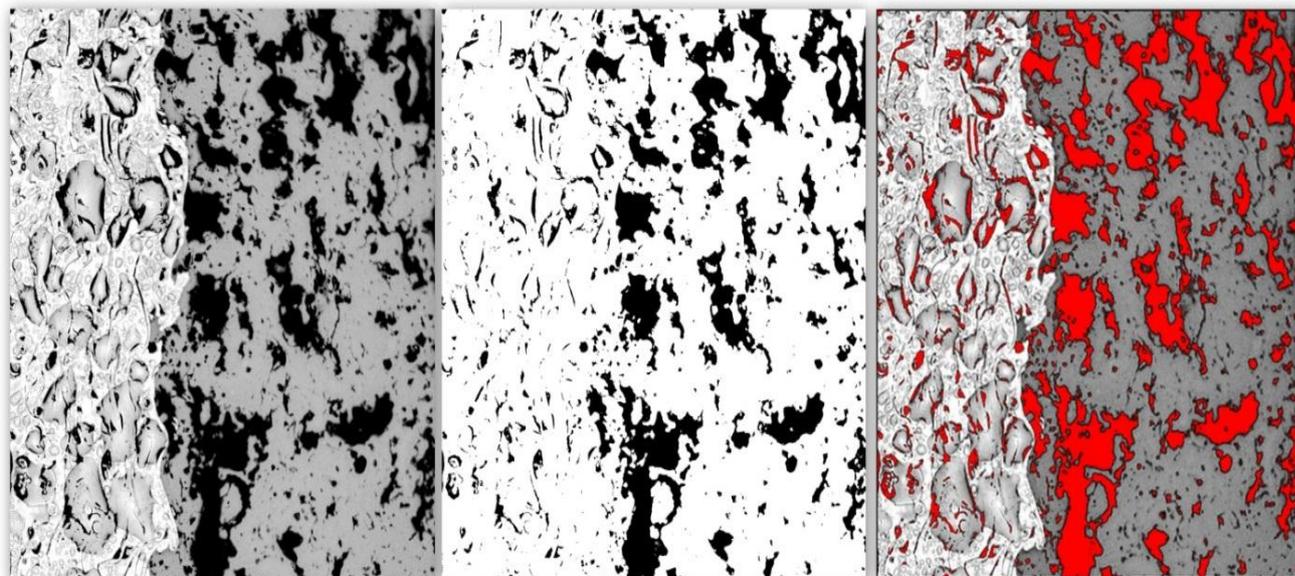


Figure III.18. Traitement d'image illustrant la répartition de la porosité totale dans le système TBC. L'image binaire est de dimension 419,36 x469, 01 μm .

La répartition des défauts (fissures+ pores) dans les dépôts de 500 μm est résumée dans le tableau III.5. Le taux de fissures est estimé en moyenne à 3 % \pm 2 % et le taux de pores à 13 %, selon la méthode décrite dans le chapitre II-3.2. Une mesure de la taille des pores ont été effectuée par la même méthode.

Tableau III.5. Répartition du taux des défauts dans le système TBC.

Paramètre	Dépôt YSZ	Sous couche	Système TBC
Surface moyenne sélectionnée (μm^2)	30519	52223	34995
Taux de porosité (%)	16	06	13
Taux des fissures (%)	/	/	2,6
Taille moyenne des pores (μm)	2/3	/	7/8

Fondamentalement, plusieurs paramètre comme la vitesse, la température, la taille et la morphologie des poudres influencent la porosité des dépôts et la taille des pores dans le paragraphe qui suivre on va montrer l'influence de certain paramètres sur la porosité.

- Antou ¹⁰ à étudier dans ses travaux de thèse l'influence de la morphologie de la poudre creuse et dense sur le taux global de porosité des dépôts obtenus. Le dépôt projeté avec la poudre dense présente un taux de porosité de 8,1 %, alors que celui correspondant à la poudre creuse atteint 14,7 %. Ceci est directement relié à la morphologie de la poudre qui, si elle est creuse, favorise la formation de pores et

augmente donc le taux de porosité globulaire ainsi que le taux de microfissures. En effet, le taux de microfissures est plus élevé (rapport 3/2) au sein d'un dépôt réalisé avec une poudre creuse (de l'ordre de 7,3 %), car la morphologie creuse favorise également l'emprisonnement de poches de gaz lors de l'écrasement des gouttelettes, ce qui conduit à la formation de microfissures inter-lamellaires. Ceci peut se révéler efficace quant à la réduction de la conductivité thermique du revêtement (les microfissures inter-lamellaires étant perpendiculaires à la direction du flux de chaleur).

- L'étude qui a été réalisée par Debout⁸⁹ explore la microstructure de dépôts de $ZrO_2-Y_2O_3$ (granulométrie 22-45 μm) élaborés à partir de différentes conditions expérimentales. Il relie les distributions en taille de pores aux traitements thermocinétiques des particules et à l'état qu'elles possèdent lors de leurs étalements. Il observe expérimentalement que les particules arrivant sur le substrat avec une température plus faible, potentiellement non fondues, s'étaient moins bien et conduisent à l'obtention de pores de plus grandes tailles au sein des revêtements. A l'inverse, les particules possédant un nombre de Reynolds (le nombre de REYNOLDS permet d'évaluer l'étalement des particules à l'impact) plus faible permettent un meilleur remplissage des défauts de surface et engendrent des dépôts avec une porosité plus fine.

3.4 Mesure de rugosité

Les tests de profilométrie linéaire appliqués sur les échantillons non revêtus et revêtus montrent que la rugosité (R_a) est plus importante dans le cas des échantillons revêtus qui est de l'ordre de 8 μm contre 4 μm correspondant de l'échantillon non revêtu (Figure III.19). Cette différence traduit un mauvais étalement des splats et donc un mauvais traitement thermique des particules au sein du jet plasma¹³⁰. En effet, la rugosité (R_a) d'un dépôt obtenu avec des particules bien fondues, est en général légèrement plus faible que celle de l'état initial. Inversement, pour des particules peu ou non fondues, le dépôt résultant possède une rugosité (R_a) supérieure à celle d'origine¹³⁰.

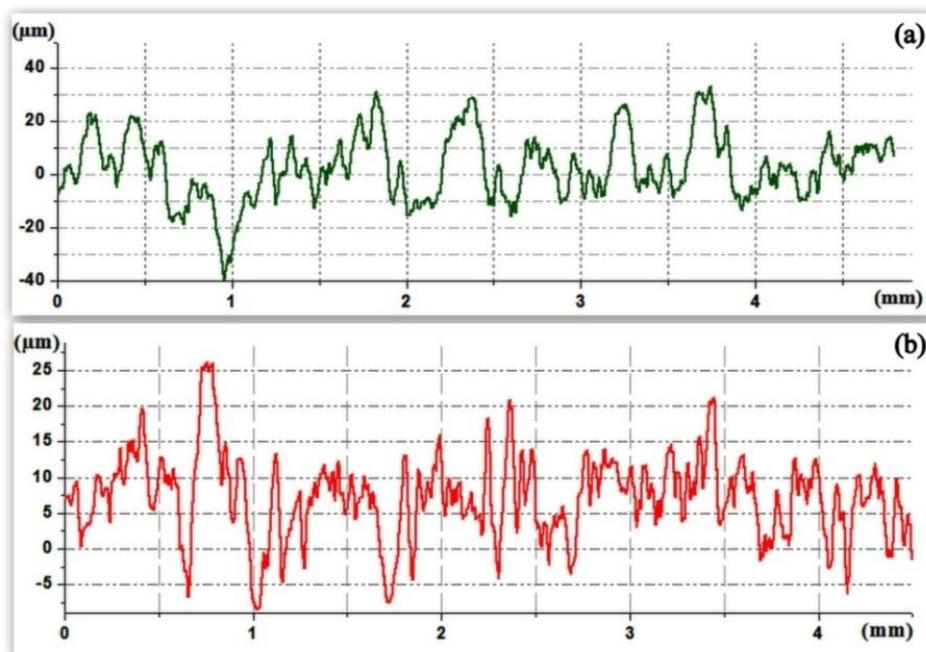


Figure III.19. Profils de rugosité : (a) Dépôt céramique et (b) Substrat.

Le mauvais traitement thermique des particules en vol est dû à la grande dispersion granulométrique de la poudre YSZ (16-106 μm), l'ensemble des particules n'est pas thermiquement traité de manière uniforme. Les plus grosses particules sont pratiquement infondues, alors que les plus fines sont entièrement vaporisées. Le dépôt présente donc un étalement inhomogène de splats et des inclusions de particules infondues ou décondensées après vaporisation¹³⁰.

Tous ces défauts génèrent une forte rugosité en surface, mais également une porosité élevée au cœur du dépôt (de l'ordre de 13%).

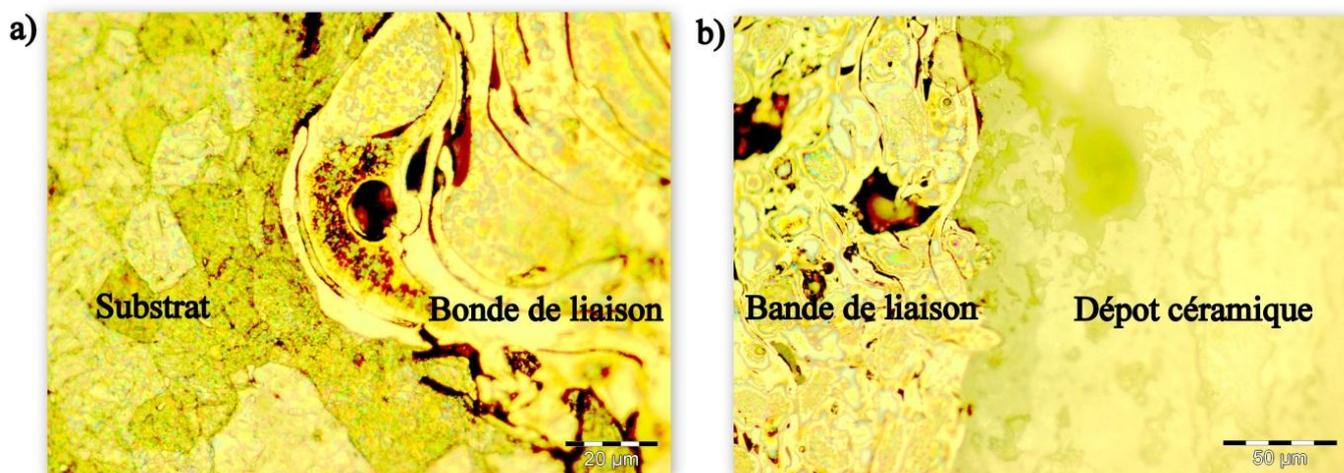


Figure III.20. Interface rugueuse dans le système TBC entre : a) substrat/ bande de liaison, b) dépôt céramique/ bande de liaison.

3.5 Analyse par Diffraction des rayons X

A ce stade de notre étude, la diffraction des rayons X a pour but de déterminer les phases cristallines présentes initialement dans les dépôts de YSZ. L'analyse des revêtements de YSZ après projection a été effectuée sur des échantillons massifs. Le diffractogramme obtenu est représenté sur la figure III.21.

Les résultats d'analyses par DRX montrent que, dans les revêtements YSZ réalisés par projection à la torche à plasma, la phase majoritaire pour le dépôt obtenu est la phase tétragonale T, l'obtention de cette phase est en accord avec des études précédentes ^{10,27}. La projection plasma APS permet donc l'obtention systématique de la phase tétragonale recherchée principalement pour sa résistance mécanique et sa ténacité.

L'obtention de cette phase est liée au refroidissement rapide des lamelles après étalement qui conduit à la transformation cristallographique de la phase cubique en phase T avec une teneur en yttrine de l'ordre de 8% massique. La phase minoritaire est la phase monoclinique m dont les pics les plus caractéristiques sont de faible intensité. Sa présence à l'état résiduel pourrait être attribuée à des particules infondues ou partiellement fondues piégées dans le dépôt d'après ¹⁴³.

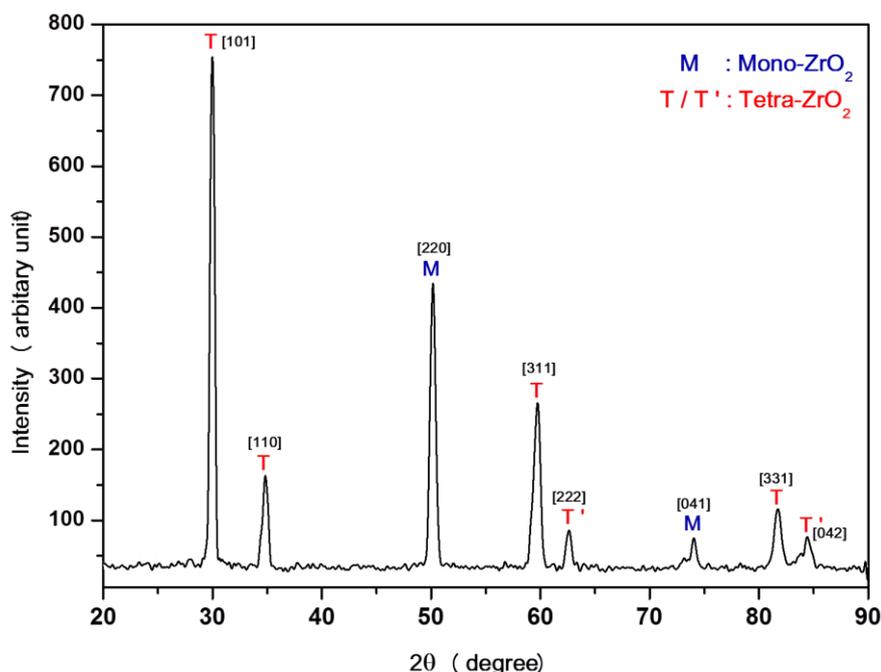


Figure III.21. Diffractométrie X du dépôt.

4. Caractérisation mécanique du dépôt

Deux techniques principales ont été utilisées, la microdureté Vickers pour déterminer la dureté des couches et le module de Young pour déterminer les propriétés élastiques des dépôts élaborés.

4.1 La microdureté Vickers

La figure III.22 présente les valeurs de dureté Vickers du substrat, la bande de liaison et du revêtement YSZ. En effet, nous enregistrons une dureté importante du dépôt de la zircone (HV=900) par rapport à celle de la bande de liaison (HV=400). Substrat Sous couche

La figure montre également une nette dispersion de la dureté superficielle du dépôt YSZ. Cette hétérogénéité est due à notre avis à la microstructure de dépôt qui se manifeste dans certains endroits par une dureté importante due par exemple à l'effet des inclusions comme les oxydes qui favorisent l'augmentation de la dureté. La baisse de la dureté est expliquée par la présence des pores.

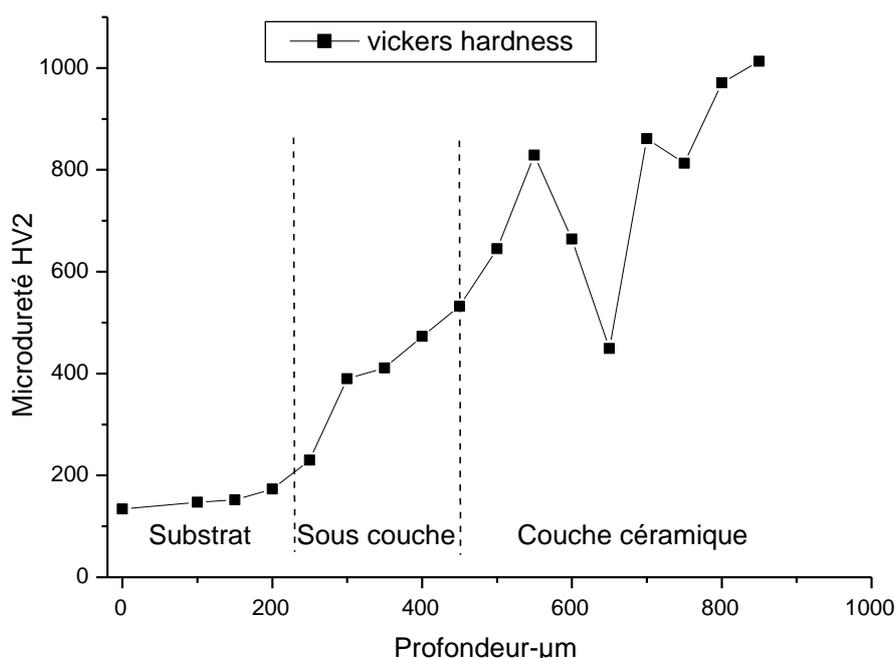


Figure III.22. Microdureté Vickers mesurée sur la surface de l'échantillon.

Une comparaison de la valeur expérimentale et théorique de la céramique YSZ a été réalisée, elle montre qu'il y a une décroissance sensible de la dureté au niveau de la couche de zircone. Ces valeurs sont fortement influencées par la composition et les paramètres microstructuraux tels que le taux de porosité ou la taille de grain.

Tableau III.6. Microdureté des échantillons aux différentes charges.

Charge appliquée	2 N	5 N	Valeur théorique de la céramique YSZ- HV ₅₀₀
Microdureté HV	906	630	1300-1500

La microdureté présente une diminution constante lorsque la charge augmente de 2 à 5N. Par conséquent, la valeur HV réelle des dépôts peut être estimée plus précisément sous charges élevées.

La dureté des dépôts céramiques poreux présente une évolution brutale à la baisse lors de l'augmentation de la charge. La charge plus élevée provoque des fissures plus importantes et la valeur mesurée est ainsi diminuée. Dans le cas de charges faibles, celles-ci sont en général appliquées sur des phases localement dures conduisant à une valeur plus élevée. Au contraire, une charge élevée peut être appliquée soit sur des phases dures, soit sur des défauts reflétant ainsi une microdureté plus faible ¹⁴⁴.

Une déformation élastique est principalement engendrée lors du chargement suivie d'une déformation plastique quand la contrainte dépasse la limite élastique. Il est à noter qu'une reprise de déformation élastique a toujours lieu dans le voisinage de l'empreinte. Ainsi la taille de l'empreinte sera réduite dans une certaine mesure après enlèvement de l'indenteur. Le degré de déformation plastique correspond à différentes charges utilisées, de sorte qu'une charge plus élevée doit produire une empreinte et une déformation plastique plus larges, résultant en une valeur de microdureté relativement plus faible ¹⁴⁴.

4.2 Module de Young

Les revêtements réalisés par projection thermique présentent une microstructure hétérogène (marquée notamment par la présence de pores globulaire et de fissures) et anisotrope (structure lamellaire). Cette hétérogénéité est responsable de la diminution de la valeur moyenne du module de Young apparent par rapport à la valeur moyenne du module de Young intrinsèque du matériau brut de projection, alors que l'anisotropie structurelle induit des valeurs différentes suivant l'orientation considérée. Le test de micro indentation instrumenté réalisé à des charges constantes de 3 N, maintenues pendant 10 secondes, puis une décharge à même taux de charge a été réalisé.

Le tableau III.7 montre le module de Young du substrat, de la bande de liaison et du revêtement de Zirconium stabilisé à l'yttrium.

Tableau III.7. Propriétés mécaniques des matériaux.

Nature du matériau	Dureté HV[3N]	Module de Young E [GPa]
Substrat	174	123
Bande de liaison	338	111
Dépôt YSZ	742	94

La figure III.23 montre les courbes caractéristiques charge-déplacement (P-h). En effet, la baisse du module de Young est liée aux défauts comme la porosité qui contribue à la dégradation des propriétés mécaniques. Le module de Young de la zircone (E= 94 GPa) et de la bande de liaison dépend (E=111 GPa) de leurs structures intrinsèques.

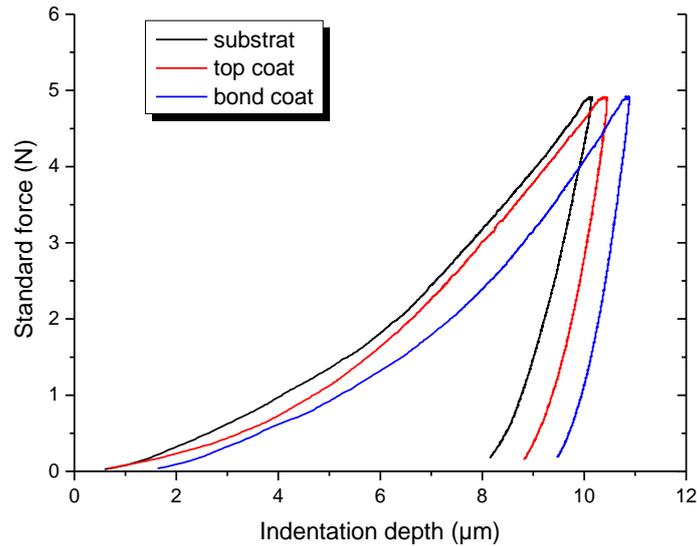


Figure III.23. Courbes caractéristique charge-déplacement (P-h) du Dépôt YSZ/Sous couche/substrat.

5. Mesure de l'adhérence

Des essais de rayage appelés scratch-test ont été effectués sur les revêtements multicouches obtenus par projection plasma sur substrat en acier inoxydable. L'ensemble des valeurs mesurées lors des essais est reporté sur les graphes ci-dessous.

Le test de la rayure habituellement utilisé pour caractériser l'adhérence des couches minces de type PVD ou CVD, on a essayé d'employer ce test pour caractériser l'adhérence des couches réalisées par projection plasma et trouver que les résultats obtenus n'ont pas été concluants.

Les mesures montrent que la pénétration de la charge appliquée ne dépasse pas le 40 µm (Figure III.25) par rapport à l'épaisseur du dépôt (271 µm), par conséquent le dépôt présente un écaillage très faible (Figure III.26).

Les résultats obtenus ne sont donc pas significatifs de l'adhérence de la couche de céramique sur le substrat métallique.

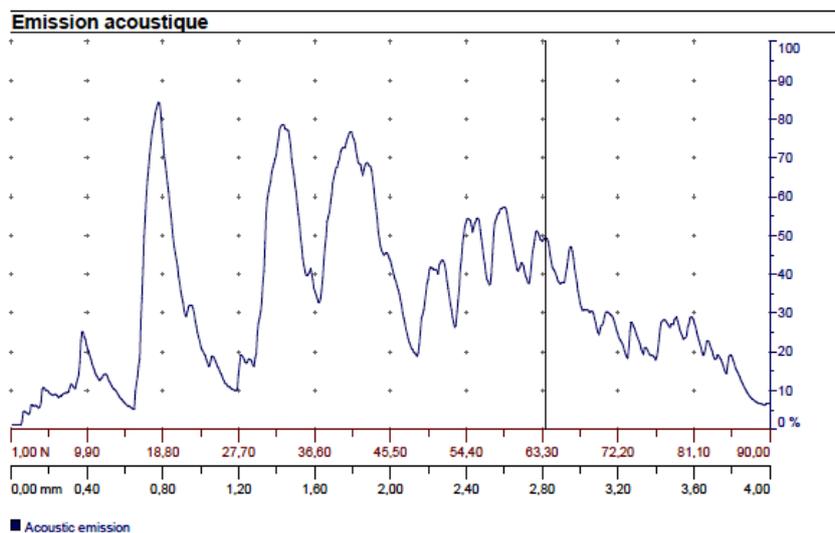


Figure III.24. Enregistrement de l'émission acoustique en fonction de la charge appliquée.

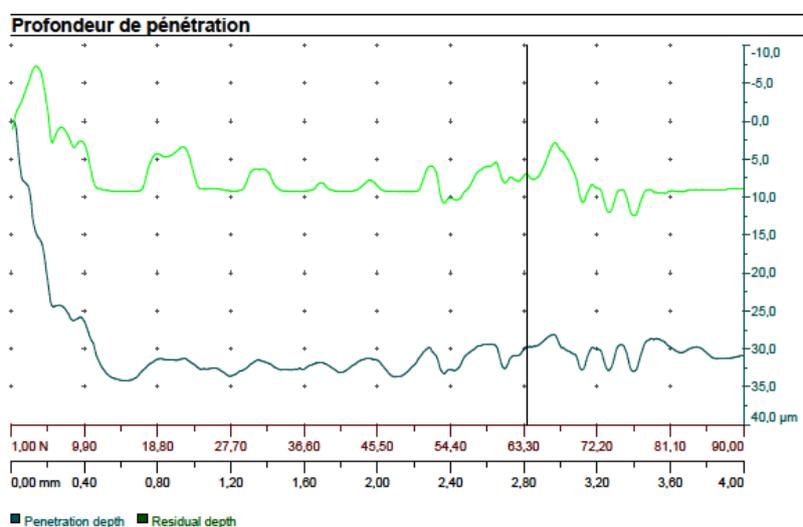


Figure III.25. Variation de de profondeur de pénétration en fonction de la charge appliquée.

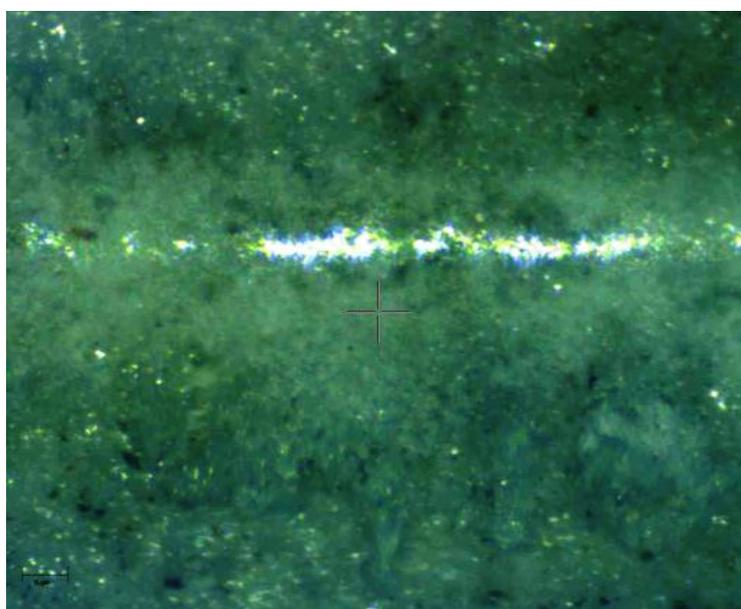


Figure III.26. Traces du Zones endommagé par Scratch-test sur le dépôt YSZ.

6. Caractérisation thermique du dépôt

Le comportement thermique des barrières thermiques élaborer par projection plasma a été analysé au moyen de deux tests :

- Des chocs isothermiques ont permis de caractériser leur durée de vie ;
- Des essais de vieillissement thermique a pour but d'étudier le comportement au frittage de la barrière thermique, c'est-à-dire l'évolution de l'architecture du réseau de pores et de fissures.

6.1 Test de Chocs isothermiques

6.1.1 Modes de dégradation

Antou¹⁰ a montré que le principal mode de dégradation durant les chocs isothermiques est la croissance de la couche d'oxydes, qui induit des ruptures au sein du revêtement (Figure III.27). La rugosité à l'interface entre la sous-couche métallique et la céramique conduit durant les cyclages thermiques à l'alternance du champ de contraintes au niveau des pics de rugosité et dans les creux. Durant l'oxydation de la sous-couche à l'interface avec la céramique, ces contraintes changent de signe et alternent donc entre contraintes de traction et de compression. Une fissure est ainsi initiée au niveau d'un pic de rugosité.

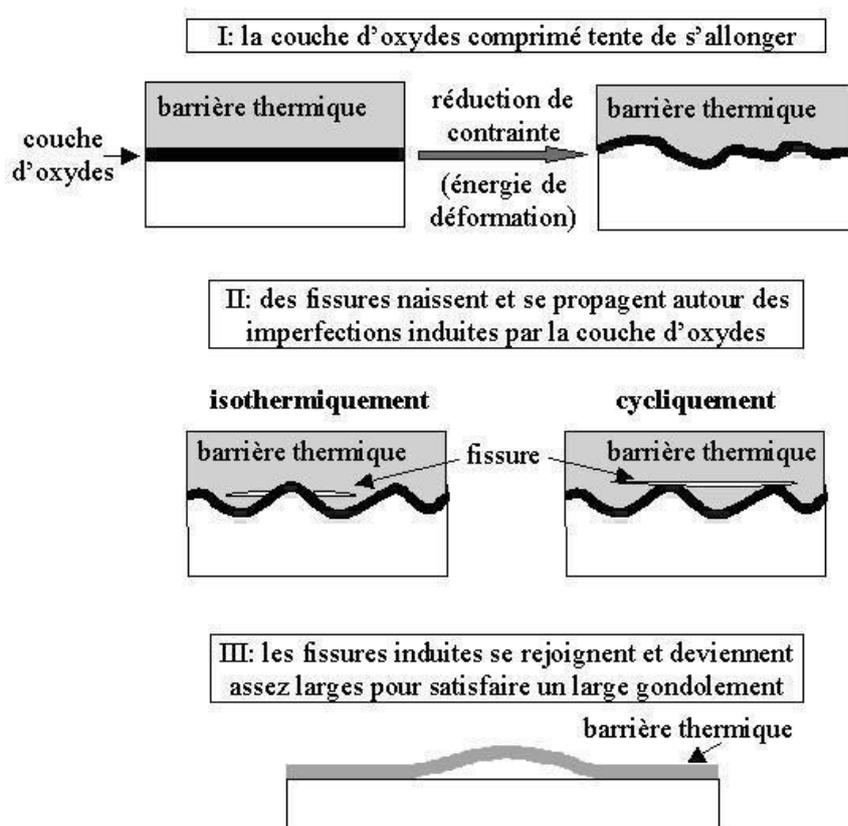


Figure III.27. Principaux modes de dégradation durant les chocs isothermiques².

La figure III.28 présente l'échantillon originale et les photos des dépôts après chocs isothermiques. Pour le dépôt APS une partie du dépôt est pelée à partir du bord du substrat après 18 cycles thermiques à la température 950°C et 10 cycles thermiques à la température

1050°C. Pour les deux différents tests, on observe en surface un écaillage de la couche de zircone et le décollement de la barrière thermique du substrat.

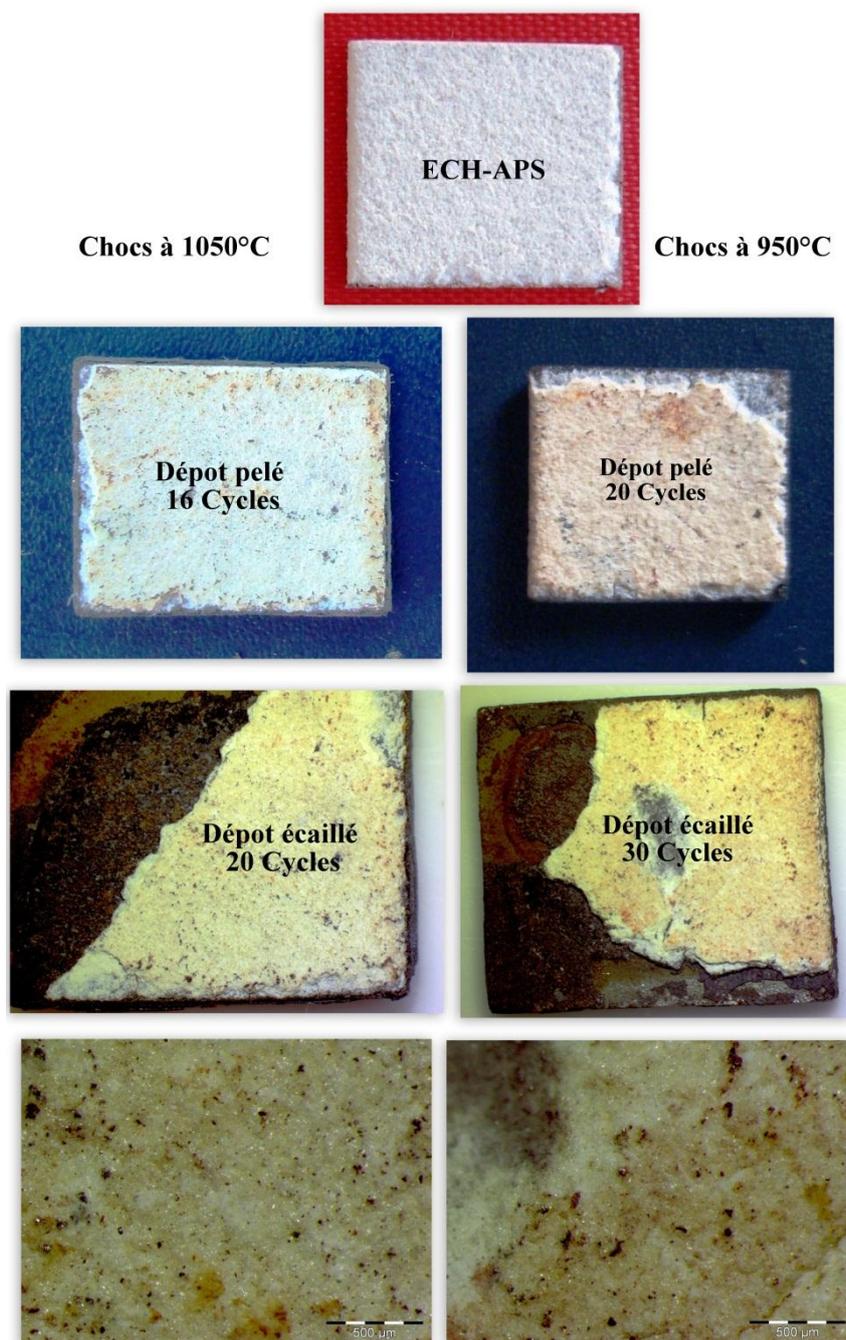


Figure III.28. Macrographies du dépôt YSZ après le test de choc isothermique.

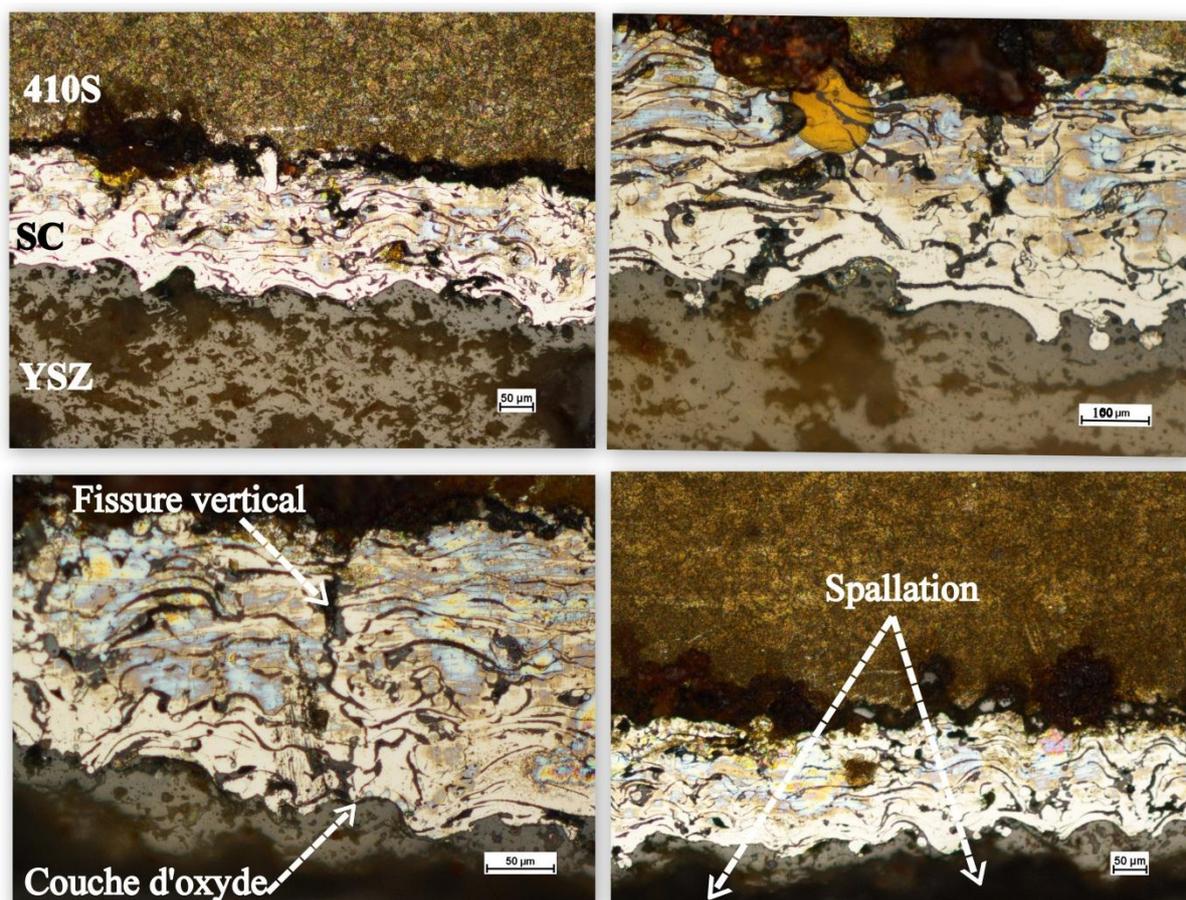
Les morphologies de coups transversales des dépôts après le cycle isothermique à 950°C et 1050°C sont présentées dans la figure III.29.

D'après la figure III.29 on observe des fissures principales perpendiculaires à la surface du substrat sont apparus au niveau de la couche céramique, ces fissures qui se développent dans les splats sont créées en raison de la différence de température entre le substrat et le dépôt. L'apparition de ces fissures provoquant par conséquent le mécanisme d'endommagement du dépôt. Il a déjà été indiqué que ce dépôt est principalement formé de

splats et une majorité de défauts dans la couche de zircone. Le développement des fissures dans les splats sont créées en raison de la différence de température entre le substrat et le dépôt ¹⁴⁵. Dans le cas d'un bon contact entre les splats et le matériau sous-jacent, une contrainte en traction se développe lors du refroidissement.

D'après S.O. Chwa et al ¹⁴⁶ la différence de température provoque une augmentation de la contrainte et a causé l'initiation et la propagation des fissures verticales. La propagation des fissures dans les splats suivantes est initiée, résultant ainsi en une fissure verticale continue au travers de la lamelle entière sous des conditions appropriées. La faible résistance du dépôt YSZ peut être attribuée à des microfissures inhomogènement distribuées, des pores ouverts et une adhérence relativement faible entre la couche supérieure et la couche de Ni.

(a) 950°C



(b) 1050°C

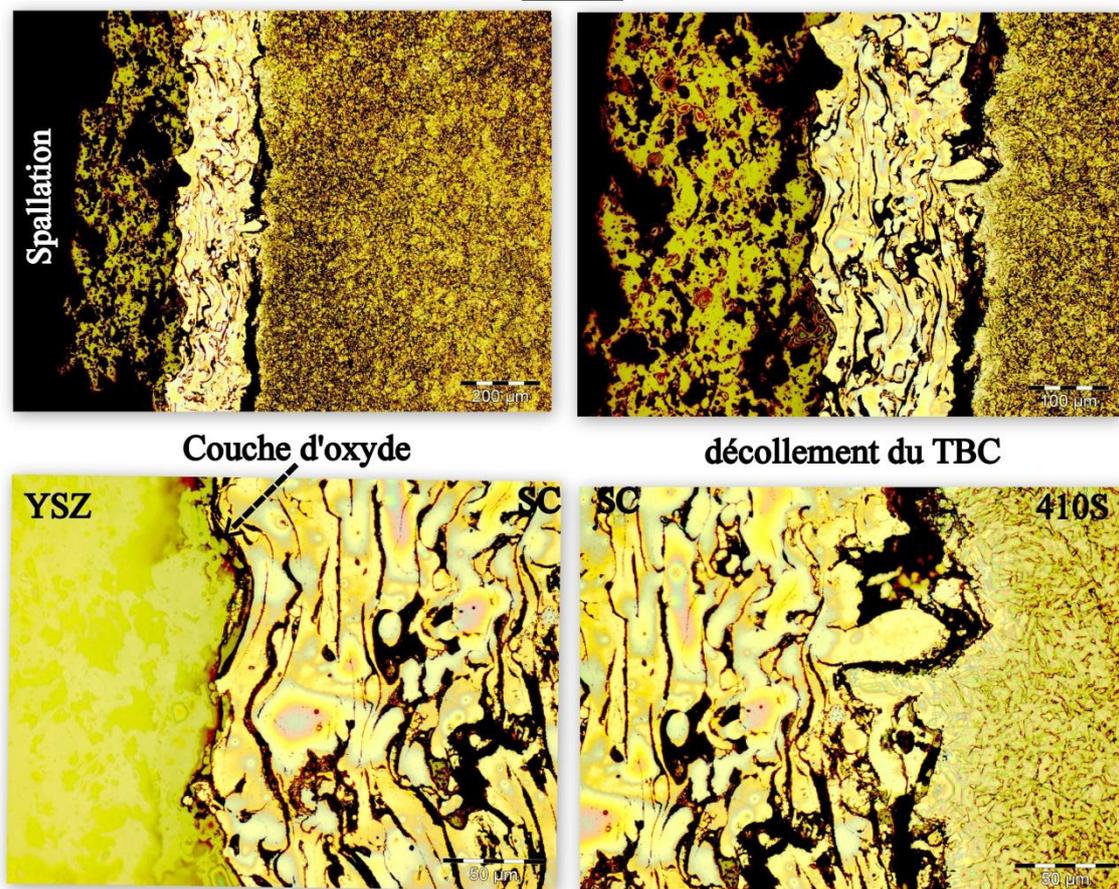


Figure III.29. (a, b) Microstructures optiques du dépôt YSZ après les essais de chocs isothermiques.

6.1.2 Observation des couches d'oxyde à croissance thermique

La sous couche d'accrochage protège aussi le substrat de l'oxydation et de la corrosion à haute température. L'oxydation préférentielle de l'aluminium de la couche d'accrochage donne naissance à une couche d'oxyde à croissance thermique (TGO).

Au cours des cycles de chocs thermiques, un épaissement de la couche de TGO a été clairement observé et les couches d'oxyde TGO deviennent plus ondulées avec l'accroissement du nombre de cycles.

L'observation par microscopie électronique à balayage (MEB) des coupes transversales des échantillons ayant subi des chocs isothermiques révèle la présence d'une couche d'oxyde à croissance thermique (TGO) à l'interface céramique / sous-couche (Figure III.30). Cette couche d'oxyde semble principalement constituée d'alumine (Al_2O_3), comme rapporté dans la littérature ².

La présence d'une couche poreuse d'YSZ semble donc jouer un rôle significatif pour augmenter la perméabilité à l'oxygène de la couche céramique YSZ. On constate alors que la formation de cette couche d'oxyde provient de la diffusion d'oxygène provenant de la couche de céramique et la diffusion d'aluminium provenant de la sous couche.

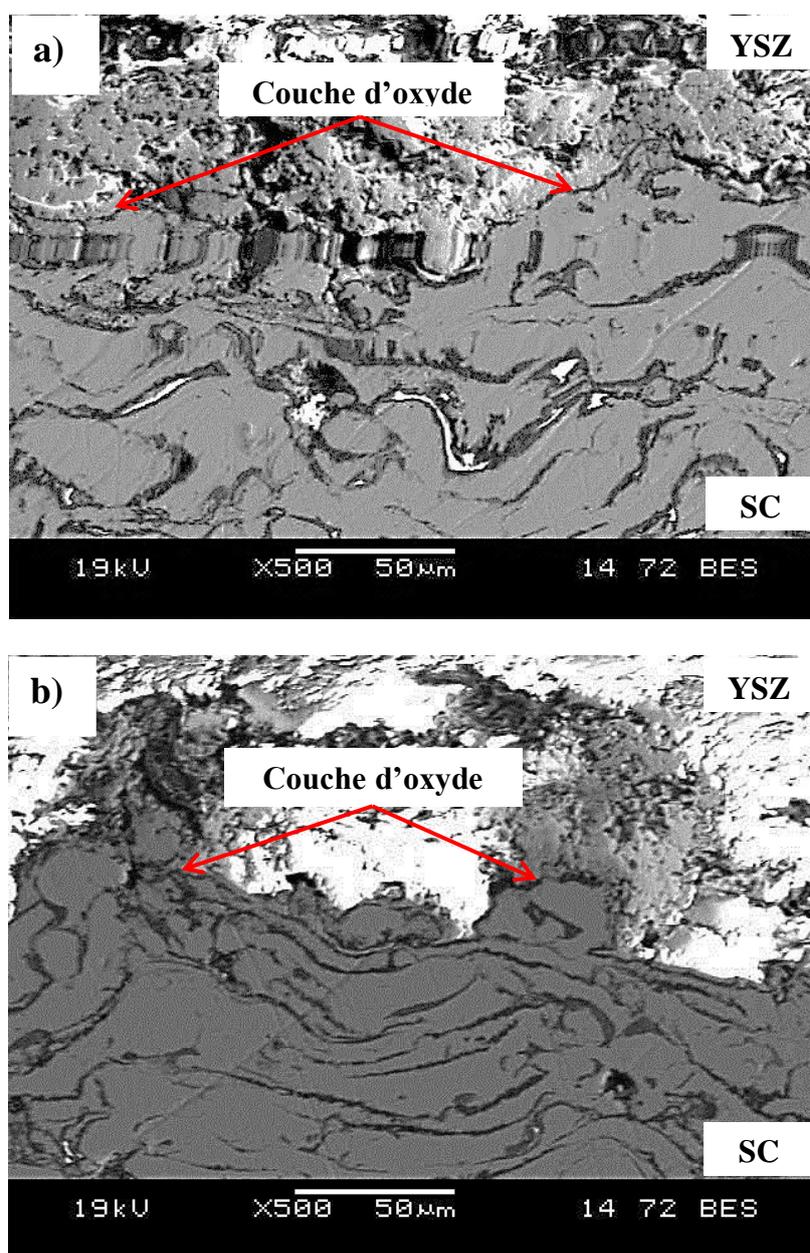
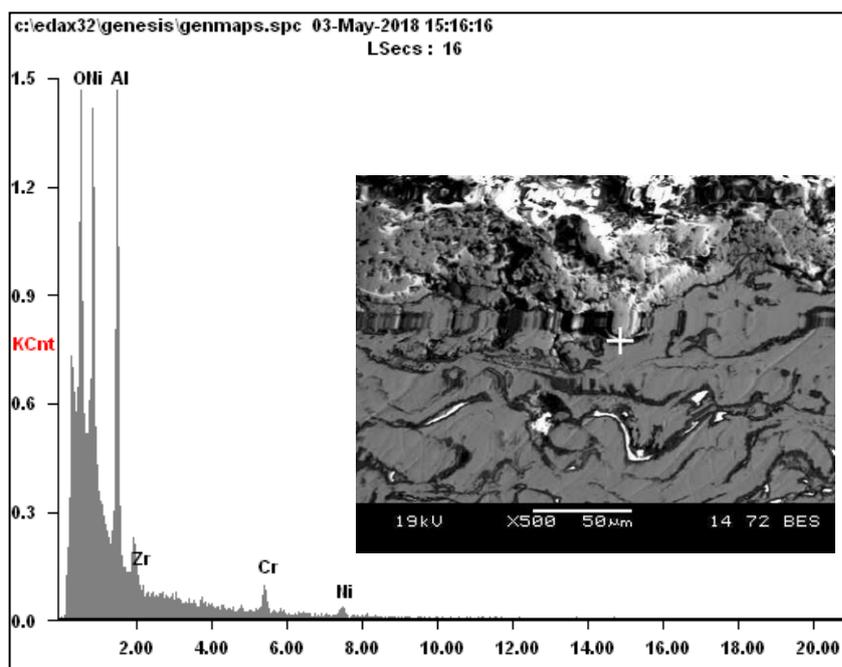


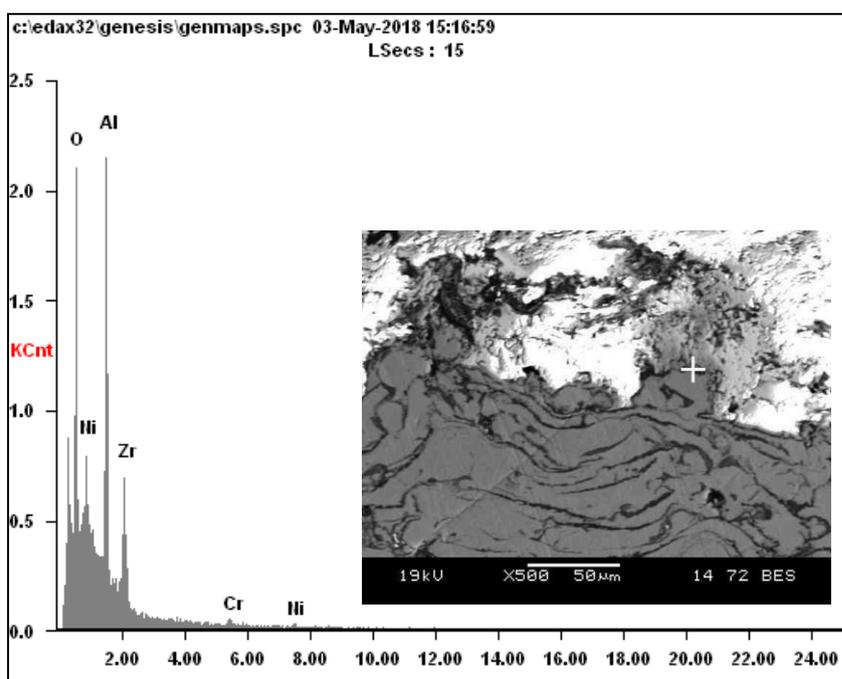
Figure III.30. (a,b) Morphologies de coupe transversale de la couche de TGO régulièrement formée à l'interface.

L'analyse locale par EDS au microscope électronique à balayage de la zone intermédiaire (YSZ/ La sous couche d'accrochage) a montré que le profil de concentration des éléments est constitué principalement d'aluminium et d'oxygène dans les deux cas (Figure III.31 et Figure III.32) .ceci confirme la présence de la couche d'oxyde.



Élément	Wt%
O K	54.09
Al K	34.15
Zr L	02.08
Cr K	05.28
Ni K	04.40

Figure III.31. Microanalyse EDS au MEB de la couche d'oxyde TGO formé à 950°C.



Élément	Wt%
O K	52.45
Al K	23.94
Zr L	20.25
Cr K	01.50
Ni K	01.85

Figure III.32. Microanalyse EDS au MEB de la couche d'oxyde TGO formé à 1050°C.

La couche de TGO est à l'origine des contraintes qui peuvent causer la formation des fissures et la dégradation du revêtement TBC. Il existe généralement des aspérités à l'interface TGO/YSZ et les pics dans ces aspérités représentent des sites de concentration de contraintes, donc d'initiation des fissures. Il est également possible que des contraintes résiduelles de compression se développent ¹⁴⁴ en raison de la différence de dilatation thermique entre la couche de TGO et la sous couche.

Ensuite, durant les cycles thermiques suivants, les contraintes précitées sont libérées comme des contraintes en traction parallèle à l'interface TGO/YSZ et la spallation du revêtement intervient. La spallation (disparition du revêtement) constitue un mécanisme de défaillance courant des TBC et se manifeste après un nombre critique de cycles thermiques sous l'effet de la contrainte thermique, de l'érosion et/ou de la corrosion. Les défauts résultant de la spallation apparaissent souvent par propagation des fissures au niveau de l'interface TGO/TBC ou directement au-dessus de ce dernier.

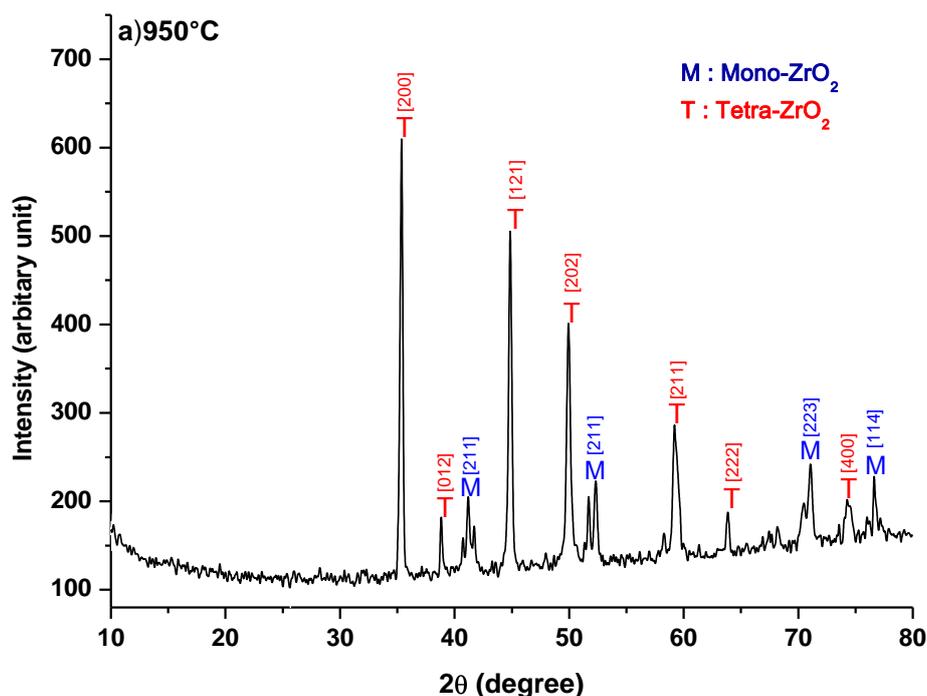
6.1.3 Influence de la température de maintien

Des chocs isothermiques réalisés à différentes températures, comprises entre 950 et 1050 °C, montre que la structure des revêtements est un facteur plus discriminant que la température du test elle-même. En effet, quelle que soit la température du test, les dépôts présentent toujours une mauvaise résistance aux chocs isothermiques. Cependant, plus la température du test est élevée, moins la résistance aux chocs isothermiques est grande.

6.1.4 Evolution de la structure cristalline

Les études structurales des dépôts ayant subi des chocs isothermiques à 950°C et 1050°C ont été menées par diffraction des rayons X. La figure III.33 présente les diffractogrammes obtenus.

Les dépôts se présentent quasiment exclusivement sous la phase tétragonale (t), d'après les travaux de Antou¹⁰; la présence de cette phase est certainement dû au taux d'yttrine qui est largement supérieur à 4 % en masse. Une importante quantité de la phase monoclinique (m) est également détectée après le choc isothermique des dépôts.



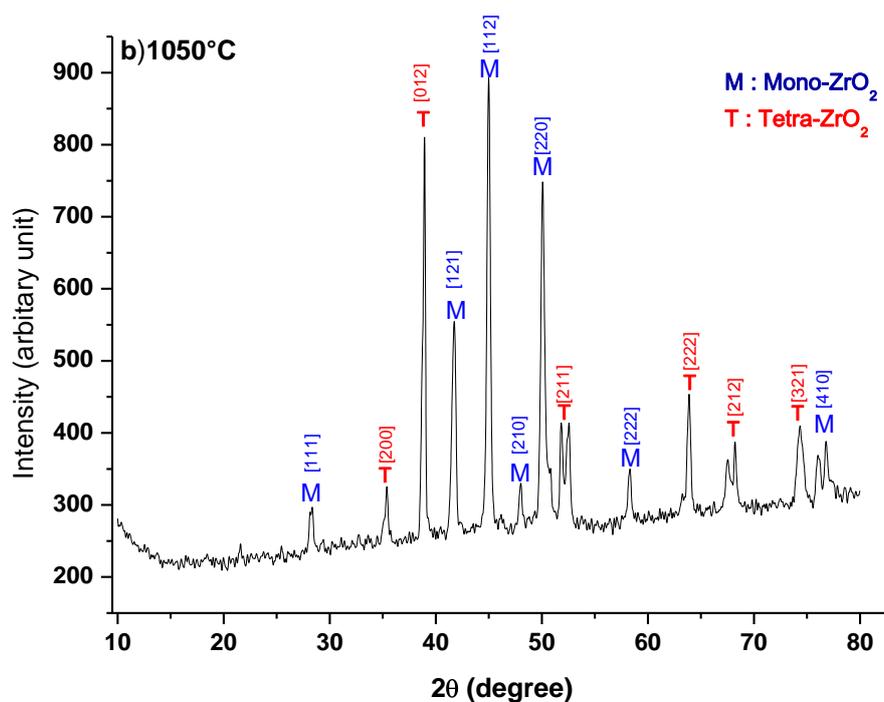


Figure III.33. (a, b) Spectres de diffraction des rayons X obtenus sur les dépôts ayant subi des chocs isothermiques.

6.2 Vieillessement thermique

Des essais de vieillissement thermique à 1100°C sous air ont été réalisés dans un four tubulaire. Les cycles de vieillissement comprennent une montée en température de 15 minutes un maintien à aux températures des cycles 10,20 et 40heures et un refroidissement à l'air de 10 minute. L'objectif de l'essai est d'étudier d'un côté le comportement au frittage de la barrière thermique, c'est-à-dire l'évolution de l'architecture du réseau des pores et des fissures et d'autre coté l'influence de l'évolution microstructurale sur les propriétés mécaniques telles que la dureté.

6.2.1 Effet du vieillissement thermique

Plusieurs auteurs ^{42,147-148} montrent que lorsque les couches céramiques élaborées par projection APS exposées pendant quelques dizaines d'heures à des températures supérieures à 1000°C subissent des phénomènes de frittage qui provoquent leur densification, une fermeture des microfissures et des fissures inter lamellaires est observée lors de traitement de vieillissement thermique (Figure III.34).

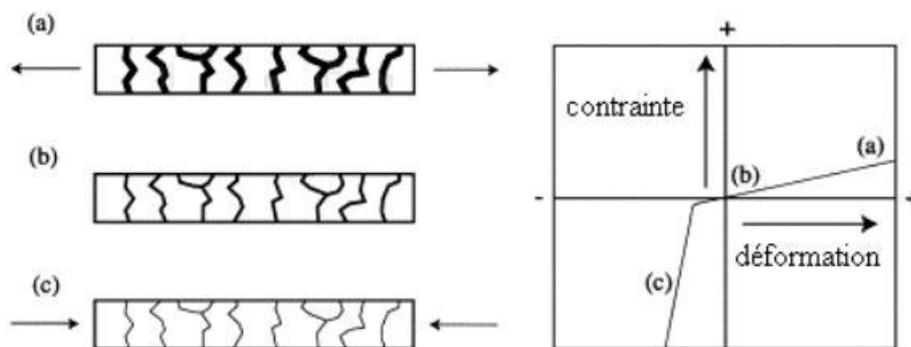


Figure III.34. Représentation schématique de la variation de rigidité d'un revêtement soumis à une déformation imposée. En traction, a) l'ouverture des microfissures résulte en une diminution du module de Young. b) C'est également le cas lors du passage de la traction à la compression. c) Lorsque les forces et contraintes de compression sont suffisamment élevées, la microstructure se referme et une augmentation de la rigidité est observée ².

Ainsi, une diminution du taux de porosité et une évolution de la morphologie ont été observées sur des dépôts de zircone complètement stabilisée à 20 % d' Y_2O_3 ¹⁴⁸, il est possible de constater que les espaces interlamellaires ont tendance à disparaître complètement et que la structure colonnaire au sein des lamelles s'estompe. Ces changements de morphologie se traduisent par une diminution du taux de porosité de 1 % seulement, mais ils sont suffisants pour altérer très fortement les propriétés d'isolation de ces barrières.

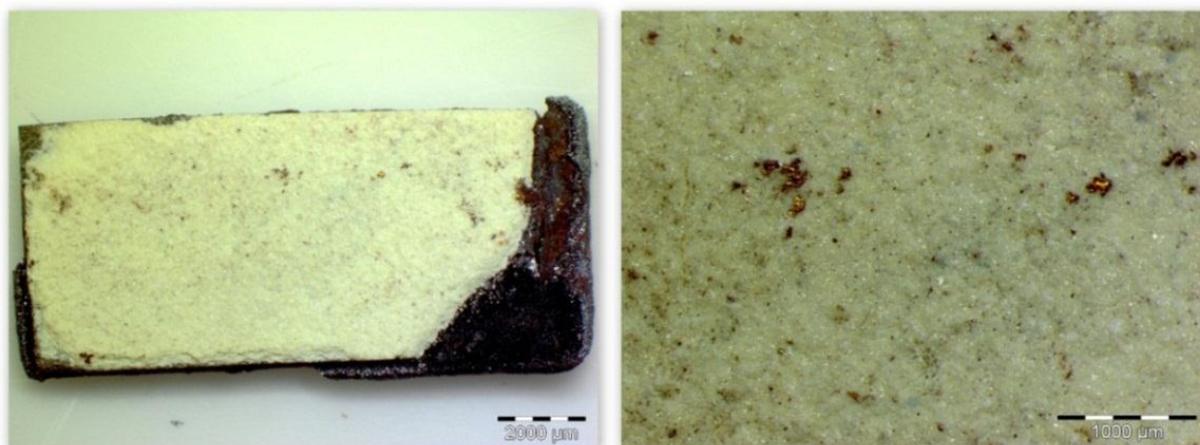
Dans le cas de revêtements de zircone partiellement stabilisée à 8 % d' Y_2O_3 , les mêmes phénomènes de densification, accompagnés d'une forte augmentation de conductivité thermique, ont été mis en évidence par d'autres auteurs, qui ont étudié l'effet de divers traitements thermiques ^{42,147}.

Grâce à une caractérisation par analyse d'images de la porosité, Antou ¹⁰ a notamment mis en évidence que ce sont les transformations de la structure poreuse des dépôts qui sont responsables de la dégradation des propriétés d'isolation thermique de ces barrières. En effet, bien que la fraction volumique de la phase poreuse ne soit pas sensiblement modifiée par les traitements thermiques, des phénomènes de frittage, qui affectent en premier lieu les pores les plus petits, ont des conséquences importantes en termes de conductivité thermique. Le réseau de microfissures, qui a une influence primordiale sur les propriétés thermiques de ces dépôts, voit son efficacité amoindrie par des effets quantitatifs (diminution du taux de porosité) et par des effets qualitatifs (perte de continuité des fissures). Les chemins de percolation ainsi ouverts permettent un meilleur écoulement des flux thermiques à travers la matrice, ce qui se traduit par une forte élévation de conductivité thermique.

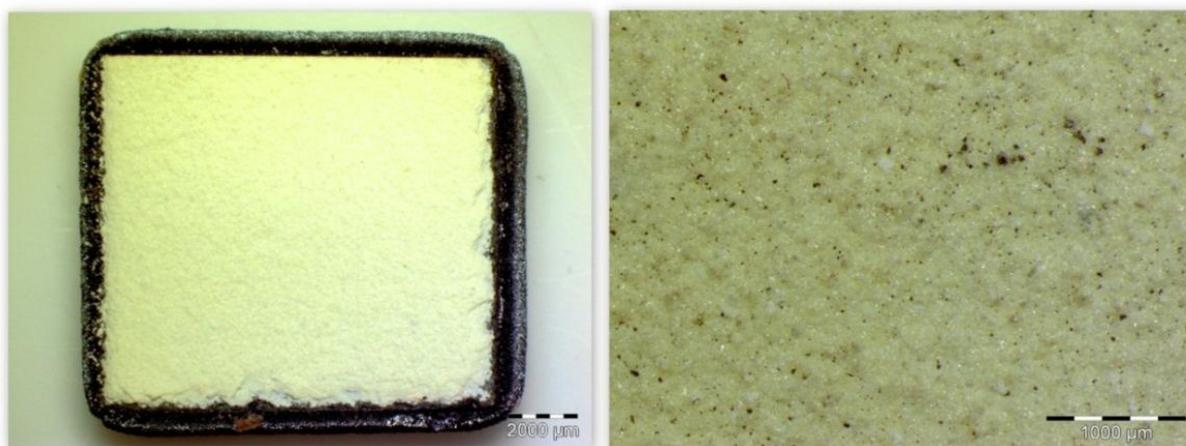
L'autre étude faite par Vert ⁹⁵ à montre que la réorganisation des fissures et des pores au sein d'une couche poreuse de zircone yttrée pouvait intervenir à partir de 650°C. Le cycle thermique utilisé inclut un palier de 50 heures à 850°C et offre donc des conditions pouvant entraîner des modifications dans l'architecture de la couche.

Le cycle thermique utilisé inclut un palier de 10,20 et 40 heures à 1100°C et offre donc des conditions pouvant entraîner des modifications dans l'architecture de la couche (Figure III.35).

Vieillissement - 10h



Vieillissement - 20h



Vieillissement - 40h

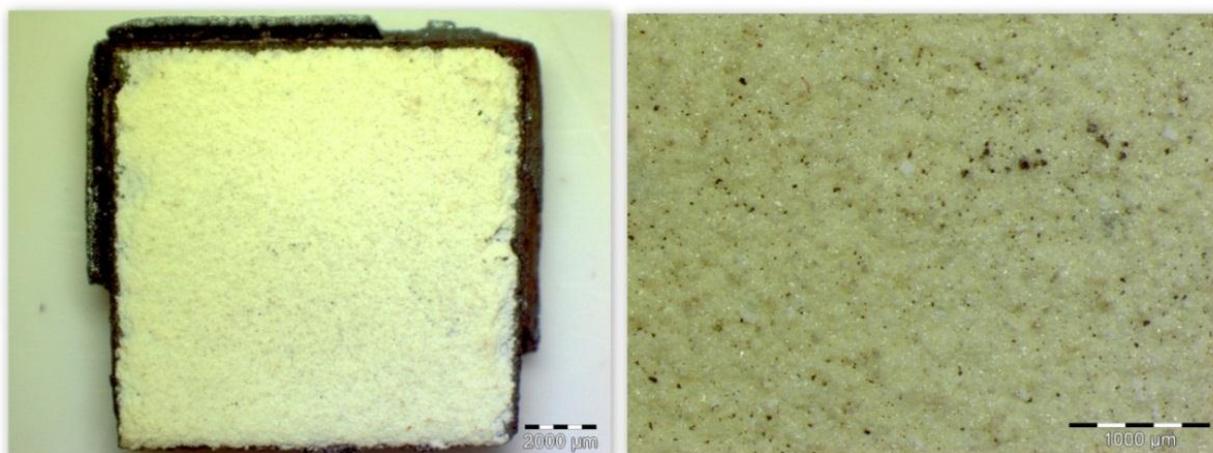


Figure III.35. Macrographie optique des dépôts vieillis à 1100°C.

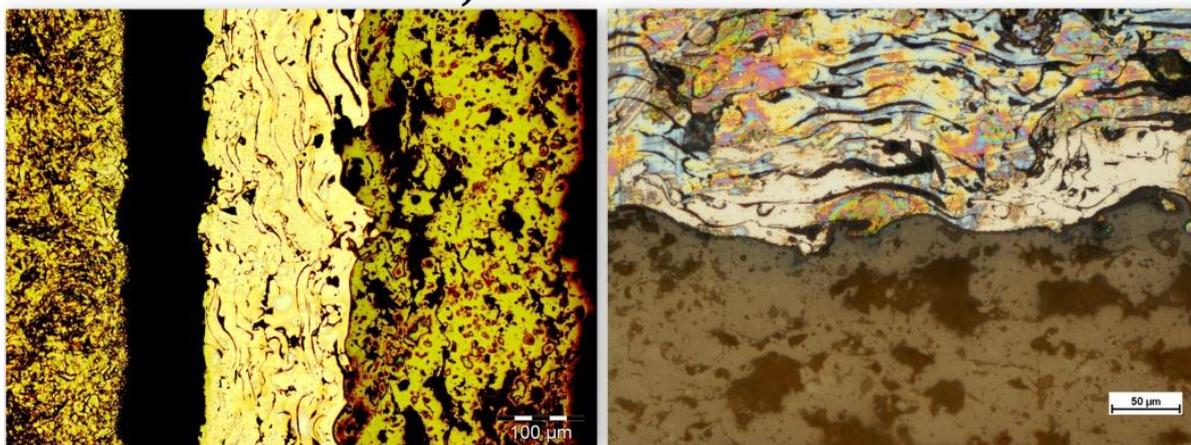
6.2.2 Evolution de la microstructure des dépôts vieillis

Des observations sur des coupes transversales permettant de visualiser la structure du dépôt vieillis ont été réalisées par microscopie optique (MO) et par microscopie électronique à balayage (MEB).

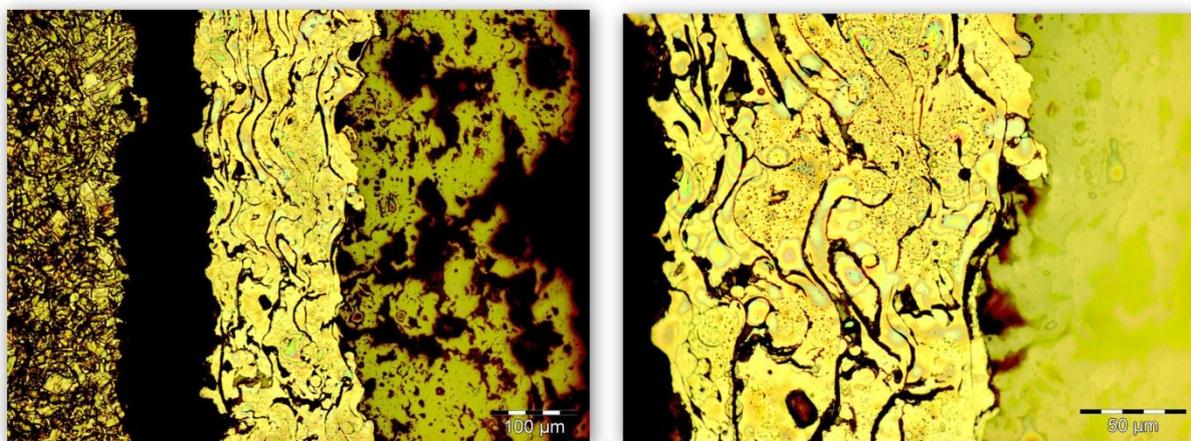
L'étude par MO des coupes transversales des échantillons revêtus montre les microstructures du substrat, de la Sous couche et du dépôt de zirconium stabilisé à l'yttrium (Figure III.35).

La figure III.36 présente une évolution de l'architecture du système TBC avec une augmentation assez remarquable des fissures et des pores présents dans certaines zones de l'interface lors du vieillissement thermique à 1100°C. Quel que soit le cycle de vieillissement thermique appliqué on observe alors un décollement de la barrière thermique du substrat .

a) VT-10h



b) VT-20 h



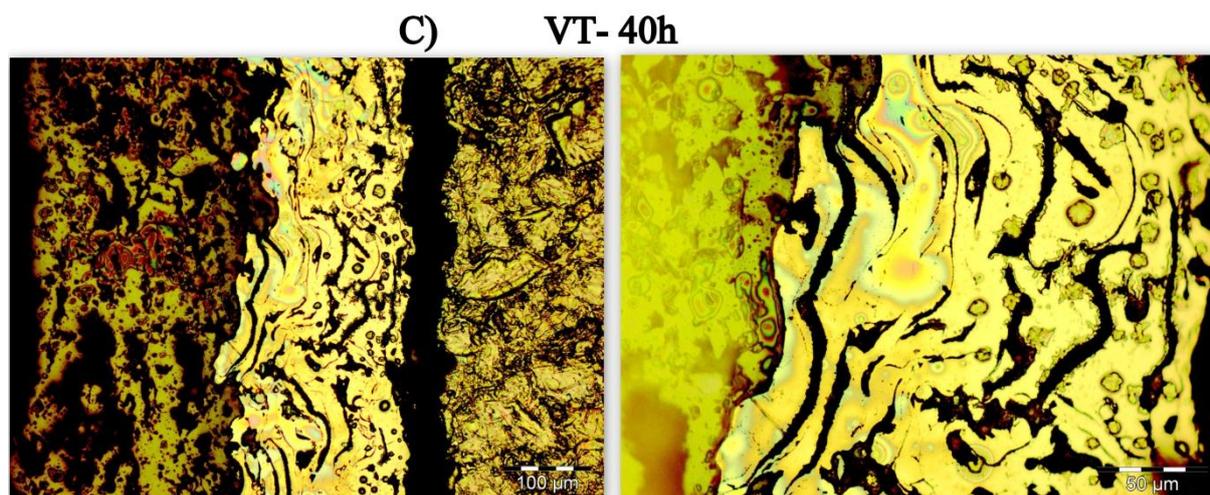
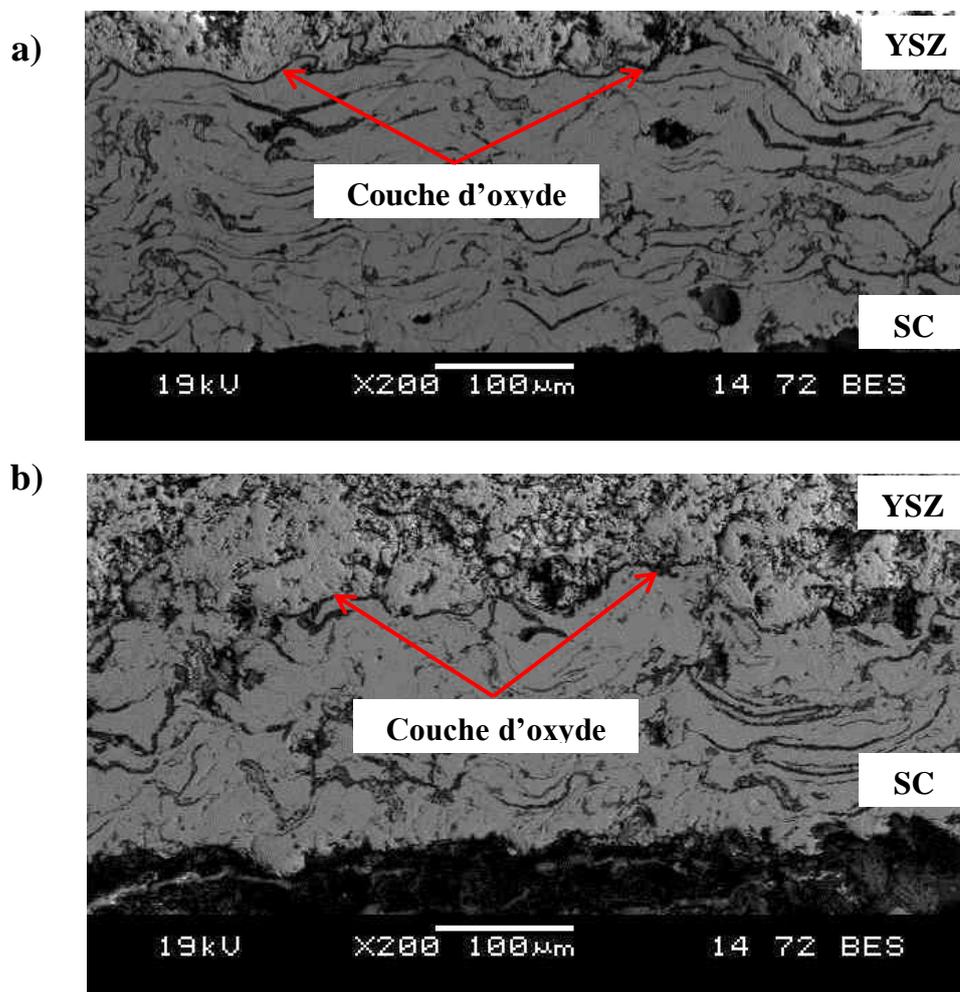


Figure III.36. Microstructures des dépôts vieillis à 1100°C.

Les micrographies acquises par microscopie électronique à balayage (MEB) montrent que dans les trois cas de dépôts APS, le vieillissement thermique à 1100 °C induit une légère diminution de l'adhérence de la céramique (Figure III.37). Ceci est en grande partie dû à la croissance de l'oxyde à l'interface céramique/sous couche. La morphologie de la couche d'oxyde subit de nombreuses évolutions en fonction des cycles des vieillissements appliqués au système barrière thermique.



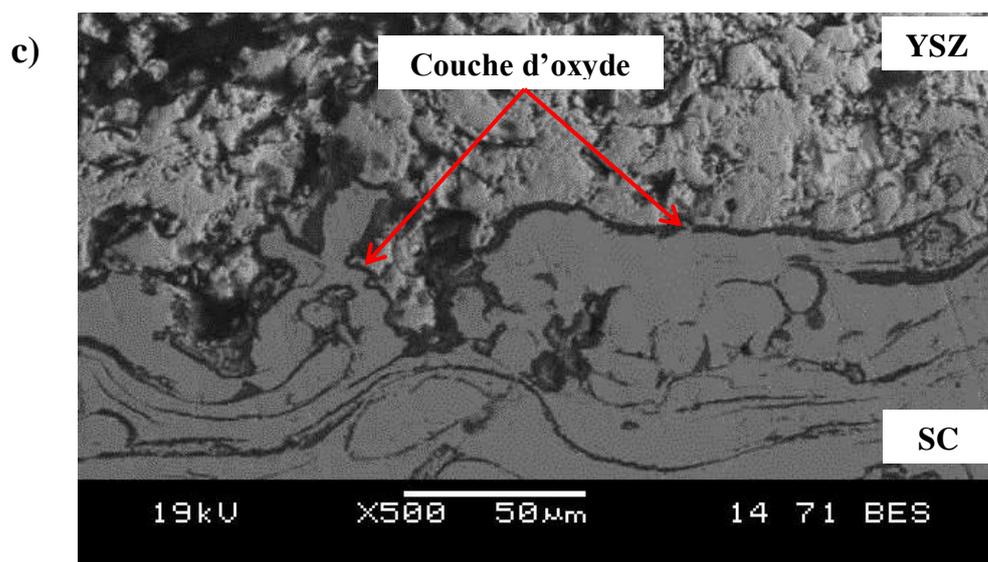
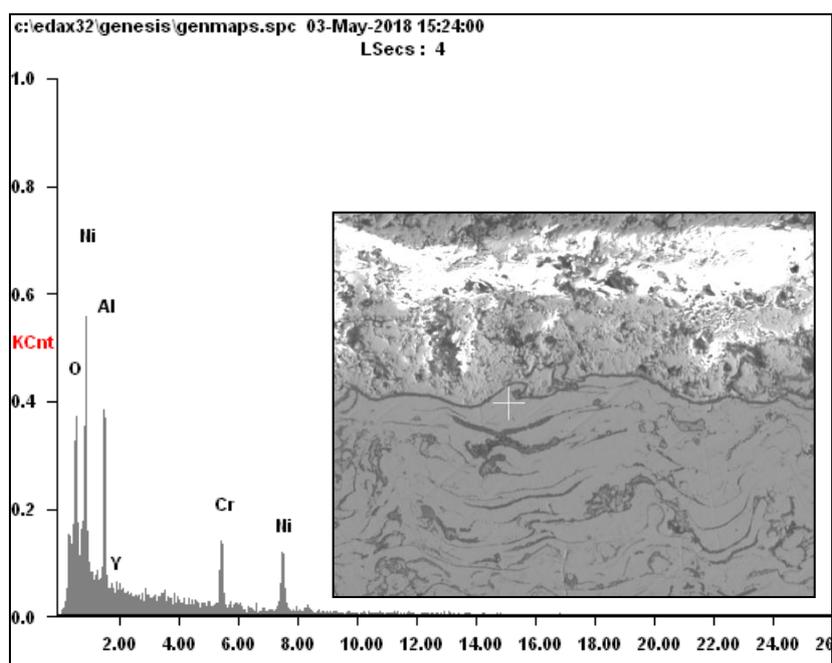


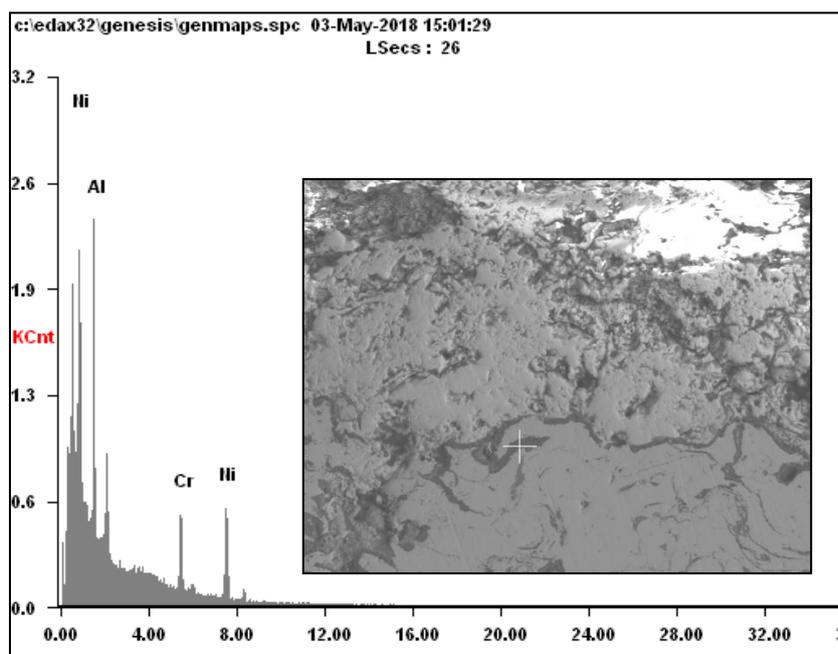
Figure III.37. Morphologies de coupes transversales de la couche d'oxyde régulièrement formée à l'interface après un vieillissement thermique : (a) 10h, (b) 20h et (c) 40h.

L'analyse par EDS au microscope électronique à balayage des dépôts après un vieillissement à 10h, 20h et 40h révèle la présence d'oxydes près de l'interface céramique / sous-couche. Cet oxyde semble principalement constitué d'alumine (Al_2O_3), comme rapporté dans la littérature ¹⁴⁹⁻¹⁵⁴. La formation de cet oxyde provient de la diffusion d'oxygène provenant de la couche de céramique et de la diffusion d'aluminium provenant de la sous-couche.



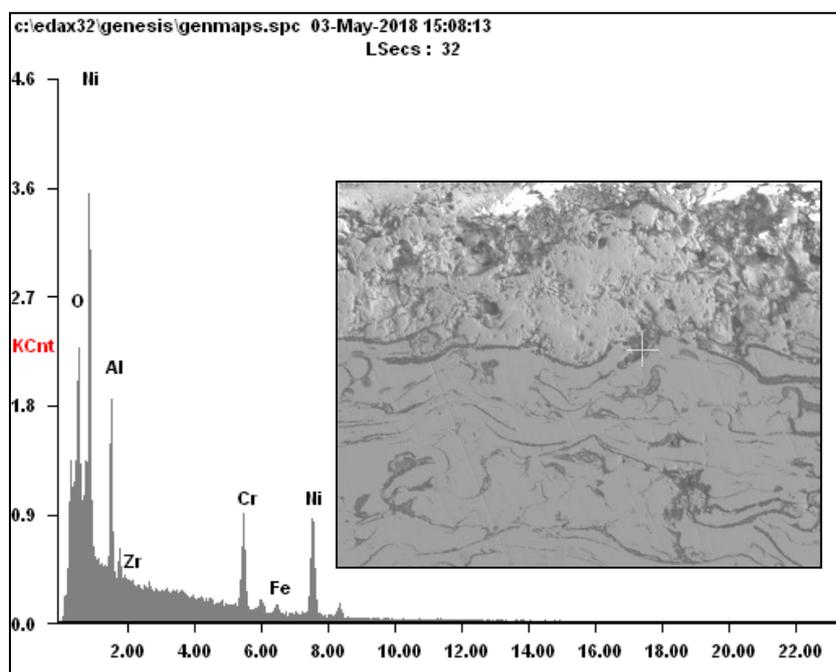
Elément	Wt%
O K	25.15
Al K	23.54
Cr K	16.50
Ni K	33.00
Y L	01.81

Figure III.38. Microanalyse EDS au MEB de la couche d'oxyde TGO formé à 10h.



Elément	Wt%
O K	20.73
Al K	24.51
Cr K	15.51
Ni K	39.25

Figure III.39. Microanalyse EDS au MEB de la couche d'oxyde TGO formé à 20h.



Elément	Wt%
O K	23.00
Al K	16.29
Cr K	16.59
Ni K	42.05
ZrL	00.24
FeK	01.83

Figure III.40. Microanalyse EDS au MEB de la couche d'oxyde TGO formé à 40h.

6.2.3 Analyse des pores et des fissures des dépôts

L'analyse d'images a ainsi permis d'étudier l'évolution du taux de porosité et de l'orientation des fissures en fonction de la durée de vieillissement thermique.

Il est constaté qu'une augmentation du taux de porosité sur les trois types de dépôts barrières thermiques vieilliss à 1100°C. Le taux de porosité est monté de 13 % à 46 % (Figure III.41).

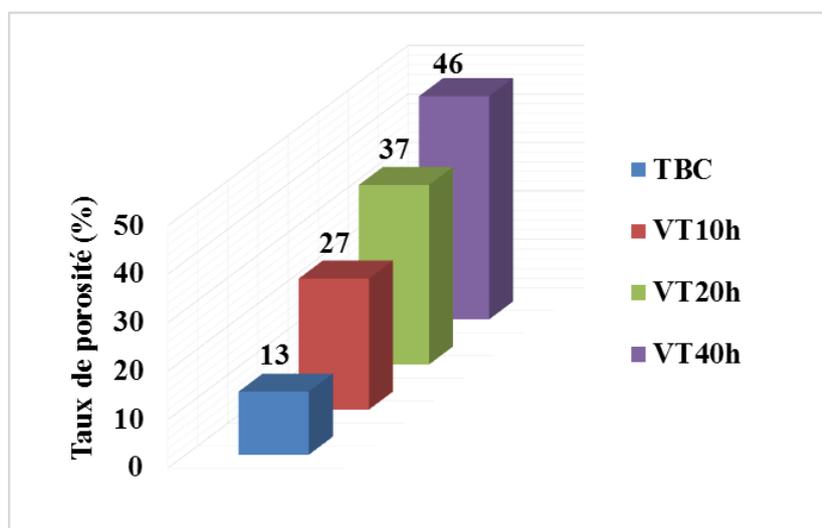


Figure III.41. Evolution du taux de porosité de dépôt vieillis thermiquement à 1100°C.

Les fissures sont les défauts microstructuraux les plus pénalisants pour les dépôts d'YSZ car elles sont susceptibles de se propager sous application d'une contrainte extérieure. De ce fait, le taux de fissure peut apparaître comme un paramètre approprié à l'étude du vieillissement du matériau. Son suivi sera effectué à partir d'image J.

Le réseau de fissures est par conséquent affecté par le traitement de vieillissement thermique. Une augmentation du taux de fissure est observée, avec des valeurs comprises entre 4 % et 10 % selon les conditions de vieillissement. L'interprétation de cette augmentation est délicate car les mécanismes de fissuration identifiés ne font pas toujours référence à la propagation des fissures préexistantes.

Le tableau III.8 montre les résultats d'analyse d'image de taux de fissure après l'essai de vieillissement.

Tableau III.8. Quantification du taux de fissures des dépôts vieillis.

Paramètre	Surface moyenne sélectionnée (μm^2)	Taux des fissures (%)
Système TBC brut de projection	34995	2
Dépôt vieillis à 1100°C -10h	9515	4
Dépôt vieillis à 1100°C -20h	14582	7
Dépôt vieillis à 1100°C -40h	22170	10

4.2.4 Influence du vieillissement sur la dureté du système

La microdureté Vickers est encore ici un outil de choix permettant de quantifier le frittage, en effet, elle permet de suivre l'évolution de la cohésion des dépôts en fonction du temps de maintien.

La figure III.42 représente les évolutions de la dureté Vickers de revêtements bruts de projection vieilli thermiquement à 1100°C. Il ressort que:

Le vieillissement du système TBC engendre une modification de son architecture avec notamment une augmentation du nombre des pores au niveau de la couche de zircone. Cette évolution microstructurale se manifeste également par une chute de la dureté des revêtements mesurée par indentation Vickers qui diminue d'environ 30 % après la phase de vieillissement.

Cette diminution de la rigidité des dépôts est certainement due à une faible densification des dépôts, c'est-à-dire au développement des microfissures et des pores de petite taille.

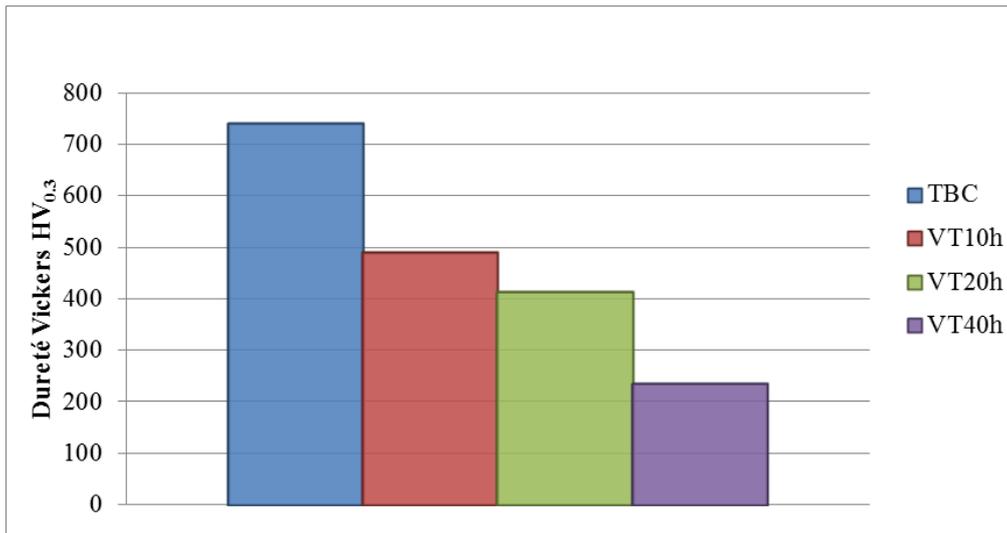


Figure III.42. Evolution de la dureté du système TBC avant et après vieillissement.

Pour conclure, il semble donc que le dépôt élaboré par projection APS soit moins affectés par le phénomène de frittage à haute température. Cela est du très certainement au fait que les fissures présentes dans notre dépôts sont plus larges et sont moins sensibles au frittage que les fissures inter- et intra-lamellaires des dépôts bruts de projection. Après un traitement thermique de vieillissement à 1100°C, il est possible de constater que notre barrière thermique présente une résistances élevé lors des cycles de fonctionnement de la turbine à gaz, autrement dit comportant une architecture poreuse plus résistante au maintien à haute température. soient moins affectés par le frittage

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

Le travail présenté dans ce manuscrit s'inscrit dans le cadre de la réalisation de barrières thermiques pour les moteurs terrestres. Les TBC sont des dépôts généralement bi-couche destinés à protéger les pièces de l'effet d'un environnement agressif à haute température. Elles sont donc constituées d'une sous-couche en alliage de Nickel fournissant la protection contre la corrosion et l'oxydation à chaud, et au-dessus, d'une couche céramique en zirconite partiellement stabilisée à l'yttrine « épais » (de l'ordre de 300 μm) jouant le rôle d'isolant thermique. Les barrières thermiques permettent ainsi d'opérer à des températures encore plus élevées, d'augmenter la durée de vie de la pièce et de réduire les débits d'air de refroidissement, et donc d'améliorer le rendement énergétique des moteurs.

Ce travail de thèse à double objectifs, le premier est d'étudier l'évaluation des caractéristiques morphologiques et structurales des barrières thermiques, différents aspects ont été étudiés, comme la microstructure, la porosité, la fissuration et l'écaillage ainsi que les propriétés mécaniques. En second, des essais thermiques ont été réalisés pour tester la dégradation des revêtements céramiques du type de barrière thermique lorsqu'il subit à des sollicitations thermiques (vieillessement et chocs isothermiques).

Les travaux effectués nous ont amène aux conclusions suivantes :

1. Pour l'élaboration de dépôts de zirconite stabilisée en poids avec 8% d'oxyde d'yttrium par projection plasma atmosphérique un mélange d'azote et d'hydrogène (33/9 L/mn) a été utilisé comme gaz plasmagène. Avant la projection, les substrats en acier inoxydable de type 410S à structure ferritique, préalablement sablés, ont été préchauffés à une température de surface de 200 °C. Les poudres étaient injectées avec un débit massique de 60 g/mn et véhiculées par de l'azote comme gaz porteur. La distance de projection entre la sortie de la tuyère et le substrat était fixée à 100 mm.
2. Le procédé de projection APS a assuré un dépôt TBC d'épaisseur 500 μm à structure lamellaire fine et uniforme avec l'existence d'une zone de liaison de type chimique. Néanmoins, ce revêtement présentant une dureté de l'ordre de 742HV et un module de Young de 94GPa présente une hétérogénéité résultant de la présence des particules d'oxydes durs, des porosités et des particules non fondues. Cependant la bande de liaison est caractérisée par un module de Young plus élevé que le revêtement (111GPa) et une dureté de 338HV. La granulométrie (16-106 μm) et la morphologie creuse de la poudre YSZ semblent influencer la microstructure du revêtement comme sa densité et les propriétés mécaniques comme sa dureté.
3. Outre une structure lamellaire, le dépôt présente une porosité assez importante de l'ordre de 13% due essentiellement à la présence d'infondues venant perturber la cohésion de la couche et donnant naissance à des pores de forte taille. Des micrographies ont été acquises au microscope électronique à balayage (MEB) révèle la présence des fissures existant au sein de TBC provenant essentiellement de la contraction volumique de la particule au refroidissement. La quantification du taux de

fissure de dépôt par traitement d'images a donné une valeur de 2.6%. Les analyses d'images MEB ne permettent pas de fournir avec précision la quantité de fissures réellement existantes dans le matériau en fonction du temps.

4. L'analyse par diffraction des rayons X des phases cristallographiques présentes dans le dépôt montre que la zirconie existe principalement sous la forme tétragonale. L'obtention de cette phase métastable est en accord avec des études précédentes. Cette phase se forme du fait d'une cinétique de solidification très élevée au cours de l'écrasement des gouttelettes fondues. Une faible teneur de phase résiduelle monoclinique est décelée.
5. La morphologie poreuse des dépôts de céramique influe nettement sur le mode de dégradation principal des barrières en cyclage thermique, et donc leur durée de vie. Des chocs isothermiques réalisés à différentes températures, comprises entre 950 et 1050 °C, montre que la structure des revêtements est un facteur plus discriminant que la température du test elle-même. Cependant, plus la température du test est élevée, moins la résistance aux chocs isothermiques est grande, et ceci indépendamment de la structure du revêtement.
6. L'observation en coupe d'un échantillon ayant subi des chocs isothermiques révèle la présence d'oxydes près de l'interface céramique / sous-couche. Cet oxyde semble principalement constitué d'alumine (Al_2O_3). La formation de cet oxyde provient de la diffusion d'oxygène provenant de la couche de céramique et de la diffusion d'aluminium provenant de la sous-couche.
7. Lors des vieillissements thermiques La concentration élevée des fissures dans les dépôts élaborés par projection thermique, se propage très rapidement lors des traitements thermiques et la barrière se termine par la ruine du revêtement.

PERSPECTIVES

Les résultats de cette thèse ouvrent la voie à des nombreuses perspectives de travail qu'il serait intéressant d'explorer;

1. Une étude complémentaire des propriétés thermiques par des mesures expérimentales de la conductivité thermique en fonction de la température et par une étude plus exhaustive de la durée de vie des dépôts pour d'autres cycles de sollicitations (autrement dit d'autres températures pour les traitements de vieillissement thermique et de cyclages thermiques);
2. L'étude de l'adhérence de dépôts par scratch test à donner des résultats qui ne sont pas significatifs de l'adhérence de la couche de céramique sur le substrat métallique. Un essai de traction, pourrait être une solution.

Références bibliographiques

REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] B. Bernard «Barrières thermiques par projection plasma de suspensions : développement et caractérisation de microstructures à faible conductivité thermique», Thèse de doctorat de l'université de Lorraine, 2016.
- [2] H. Dong, G. Yang, H. NengCai, H. Ding, C. Li, C. Lin .The influence of temperature gradient across YSZ on thermal cyclic life time of plasma-sprayed thermal barrier coatings. *Ceramics International*. Vol.41 (9), 2015, 11046–11056.
- [3] G. DiGirolamo, C. Blasib, A. Brentaric, M. Schioppab. Microstructural, mechanical and thermal characteristics of zirconia-based thermal barrier coatings deposited by plasma spraying. *Ceramics International*. Vol.41 (9), 2015, 11776–11785.
- [4] S. Natha, I. Mannaa, J. Majumdara. Nanomechanical behavior of yttria stabilized zirconia (YSZ) based thermal barrier coating. *Ceramics International*. Vol.41(4), 2015, 5247–5256.
- [5] M.R. Loghman-Estarki, R. ShojaRazavi, H. Jamali. Thermal stability and sintering behavior of plasma sprayed nanostructured 7YSZ, 15YSZ and 5.5SYSZ coatings at elevated temperatures. *Ceramics International*. Vol.42 (13), 2016, 14374-14383.
- [6] M.D. Weeks, R. Subramanian, A. Vaidya, D.R. Mumm. Defining optimal morphology of the bond coat–thermal barrier coating interface of air-plasma sprayed thermal barrier coating systems. *Surface and Coatings Technology*. Vol.273 (15), 2015, 50-59.
- [7] H. Dong, G. Yang, H. Cai, C. Li, C. Li. Propagation feature of cracks in plasma-sprayed YSZ coatings under gradient thermal. *Ceramics International*. Vol.41 (3), 2015, 3481-3489.
- [8] S. Karthikeyana, V. Balasubramanianb, R. Rajendranc. Developing empirical relationships to estimate porosity and Young's modulus of plasma sprayed YSZ coatings. *Applied Surface Science*. Vol.296, 2014, 31–46.
- [9] R. Ghasemin, R. Shoja Razavi, R. Mozafarinia, H. Jamali. Comparison of microstructure and mechanical properties of plasma-sprayed nanostructured and conventional yttria stabilized zirconia thermal barrier coatings. *Ceramics International*. Vol (39), 2013, 8805–8813.
- [10] G. Antou, «Améliorations de revêtements barrières thermiques par un procédé de refusion laser in situ utilisant un laser à diodes », Sciences pour L'ingénieur, Strasbourg», thèse de doctorat de l'université Louis Pasteur- Strasbourg1, 2004.
- [11] Karaoglanli A., Doleker K., Ozgurluk Y. State of the Art Thermal Barrier Coating (TBC) Materials and TBC Failure Mechanisms. Properties and Characterization of Modern Materials. Vol.33, 2016, 441-452.
- [12] S. Karthikeyana, V. Balasubramanianb, R. Rajendranc. Developing empirical relationships to estimate porosity and Young's modulus of plasma sprayed YSZ coatings. *Applied Surface Science*. Vol.296, 2014, 31–46.
- [13] Guan-Jun Y., Zheng-Long C., Cheng-Xin L., Chang-Jiu L. Microstructural and Mechanical Property Evolutions of plasma-sprayed YSZ coating during high-temperature exposure: Comparison Study Between 8YSZ and 20YSZ. *Journal of Thermal Spray Technology*. Vol.22 (8), 2013, 1294–1302.
- [14] M. Pytel, M. Góral, A. Nowotnik. The porosity assessment of ceramic topcoat in thermal barrier coatings deposited by APS method. *Advances in manufacturing science and technology*. Vol.40 (2), 2016, 54-65.
- [15] Weeks M.D., Subramanian R., Vaidya A., Mumm D.R. Defining optimal morphology of the bond coat–thermal barrier coating interface of air-plasma sprayed thermal barrier coating systems. *Surface and Coatings Technology*. Vol.273 (15), 2015, 50-59.

- [16] Nejati M., Rahimpour M.R., Mobasherpour I. Evaluation of hot corrosion behavior of CSZ, CSZ/microAl₂O₃ and CSZ/nanoAl₂O₃ plasma sprayed thermal barrier coatings, *Ceramics International*. Vol.40 (3), 2014, 4579-4590.
- [17] Abbas M., Guo H., Shahid M.R. Comparative study on effect of oxide thickness on stress distribution of traditional and nanostructured zirconia coating systems, *Ceramics International*. Vol.39 (1), 2013, 475-481.
- [18] Ghasemi R., Shoja-Razavi R., Mozafarinia R., Jamali H. Comparison of microstructure and mechanical properties of plasma-sprayed nanostructured and conventional yttria stabilized zirconia thermal barrier coatings. *Ceramics International*. Vol.39 (8), 2013, 8805-8813.
- [19] Lima C.R.C., Cinca N., Guilemany J.M. Study of the high temperature oxidation performance of Thermal Barrier Coatings with HVOF sprayed bond coat and incorporating a PVD ceramic interlayer. *Ceramics International*. Vol.38 (8), 2012, 6423-6429.
- [20] Rajendran R. Gas turbine coatings - an overview, *Engineering Failure Analysis*. Vol.26, 2012, 355-369.
- [21] Bai Y., Han Z.H., Li H.Q., Xu C., Xu Y.L. Wang Z., Ding C.H., Yang J.F. High performance nanostructured ZrO₂ based thermal barrier coatings deposited by high efficiency supersonic plasma spraying, *Applied Surface Science*. Vol.257 (16), 2011, 7210-7216.
- [22] Sun L., Guo H., Peng H., Gong S., Xu H. Influence of partial substitution of Sc₂O₃ with Gd₂O₃ on the phase stability and thermal conductivity of Sc₂O₃-doped ZrO₂, *Ceramics International*. Vol.39 (3), 2013, 3447-3451.
- [23] Wang L., Wang Y., Sun X.G., He J.Q., Pan Z.Y., Wang C.H., Thermal shock behavior of 8YSZ and double-ceramic-layer La₂Zr₂O₇/8YSZ thermal barrier coatings fabricated by atmospheric plasma spraying, *Ceramics International*. Vol.35 (5), 2012, 3595-3606.
- [24] Jamali H., Mozafarinia R., Shoja-Razavi R., Ahmadi-Pidani R. Comparison of thermal shock resistances of plasma-sprayed nanostructured and conventional yttria stabilized zirconia thermal barrier coatings, *Ceramics International*. Vol.38 (8), 2012, 6705-6712.
- [25] Holloman L., V.Levy A. Ceramic-coated components for the combustion zone of natural gas engines, *Thermal Spray Technology*. Vol.1 (1), 1992, 27-31.
- [26] M.Ranjbar-Far « simulation numérique du comportement Thermomécanique de systèmes multicouches. Application au cas du système barrière thermique », *Procédés et Matériaux Céramiques*, Limoges. Thèse de doctorat de l'université de Limoges, 2010.
- [27] A. Tricoire, «Barrières thermiques fissurées verticalement par projection plasma pour applications aéronautiques : compréhension des phénomènes, réalisation et caractérisation des dépôts», *Matériaux Céramique et Traitement de Surface*, Limoges. Thèse de doctorat de l'université de Limoges, 2005.
- [28] A.G. Evans, D. R. Mumm, J. W. Hutchinson, G. H. Meier, F. S. Pettit, Mechanisms controlling the durability of thermal barrier coatings. *Progress in Materials Science*. Vol.46 (5), 2001, 505-553.
- [29] S. Ahmaniemi, P. Vuoristo, T. Mäntylä, Mechanical and elastic properties of modified thick thermal barrier coatings, *Materials Science and Engineering*. Vol.366 (1), 2004, 175-182.
- [30] N.Noël « Dépôts partiellement nanostructures par projection plasma conventionnelle et forte puissance de zircone yttrée » *Matériaux Céramique et Traitement de Surface*, thèse de doctorat de l'université de Limoges, 2006.
- [31] F. Crabos, « Caractérisation, évaluation et optimisation de systèmes barrière thermique industriels- applications aux turbines à gaz », thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Toulouse, 1996.
- [32] D. D. Hass, « Thermal barrier coatings via directed vapor deposition », thèse de doctorat de l'université de Virginie (USA), 2001.

- [33] J.Nerz, G.Banke, H.Herman, D.Engleby, In Proceedings of the National Thermal Spray Conferences, (Pub.) ASM Int., Materials Park, OH, USA, 1987, 253-257
- [34] P. Nitin, Padture, G. Maurice, Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications. *Science's Compass*. Vol.296 (5566), 2002, 280-284
- [35] D. B. Choules, K. Kokini, T.A. Taylor, Thermal fracture of ceramic thermal barrier coatings under high heat flux with time-dependent behaviour. *Materials Science and Engineering*. Vol.299 (1-2), 2001, 296–304.
- [36] L. Gremillard « Relation microstructure-durabilité dans une zircone biomédicale », thèse de doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (INSA), 2002.
- [37] O .Ruff, F. Ebert: Ceramics of highly refractory materials:I. *Z.anorg.all.Chem*. Vol.180 (1), 1929, 19-41
- [38] Liang B., Ding C., Liao H. Phase composition and stability of nanostructured 4, 7 wt% yttria stabilized zirconia coating deposited by atmospheric plasma spraying. *Surface and Coatings Technology*. Vol.200 (14-15), 2006, 4549-4556
- [39] Gaëlle Leclercq « Etude du comportement thermomécanique de la YSZ projetée plasma sous vieillissement hydrique », *Matériaux*, thèse de doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (INSA), 2014.
- [40] French R.H., Glass S.J., Ohuchi F.S. Experimental and theoretical determination of the electronic structure and optical properties of the three phases of ZrO_2 . *Physical Review B*. Vol.49 (8), 1994, 5133-5141
- [41] W.E. Lee D Phil, W.M. Rainforth, *Ceramic microstructures – property control by processing*. Edition Chapman et Hall, 1994,318-386.
- [42] M. Poulain « Etude de la conductivité thermique de revêtements céramiques à base de zircone – relation avec la composition, la microstructure et la morphologie » Thèse de doctorat de l'université d'Orsay, 1999.
- [43] L. Lelait « Etude microstructurale fine de revêtements céramiques de type barrière thermique ; incidence sur la résistance thermomécanique de ces revêtements » – 1ère partie. Thèse de doctorat de l'université d'Orsay, 1991.
- [44] F. Crabos « Caractérisation, évaluation et optimisation de systèmes barrière thermique industriels – applications aux turbines à gaz » Thèse de doctorat de l'Institut Polytechnique de Toulouse, 1996.
- [45] M. Rühle, A.H. Heuer « Phase transformations in ZrO_2 – containing ceramics: II- the martensitic reaction in t- ZrO_2 .*Science and Technology II, Adv. In Ceramics*. Vol.3, 1984, 14-32.
- [46] E.C. Subbarao , *Zirconia – an overview Science and Technology, Adv. In Ceramics*.Vol.3, 1981, 1-24.
- [47] H. Ibegazene « Etude microstructurale de la stabilité thermique de phases métastables dans des systèmes à base de ZrO_2 , HfO_2 et d'oxydes de terres rares : applications aux barrières thermiques » Thèse de doctorat de l'Université d'Orsay, 1995.
- [48] I.W. Chen, Y.H. Chao *Science and Technology II, Adv. In Ceramics*. Vol 12, 1984, 33.
- [49] Benzaid R. *Comportement thermomécanique de céramiques nanostructurées*. 2009, INSA de Lyon.
- [50] Sato T, Ohtaki S, Endo T. et al. Improvement to the thermal stability of Yttria doped tetragonal zirconia polycrystal by alloying with various oxides. *Journal of the American Ceramic Society*. Vol. 2 (3), 1986,167-177.
- [51] *Traité des matériaux « céramiques et verres »*.Vol. 16, 2005.

- [52] Sorensen B.F and Kumar A.N. Crystal Fracture resistance of 8 mol% yttria stabilized zirconia. *Bulletin of Materials Science*. Vol.24 (2), 2001, 111-116.
- [53] Scott H.G. Phase relationships in the zirconia-yttria system. *Journal of Materials Science*. Vol.10(9), 1975, 1527-1535.
- [54] Viazzi C « Elaboration par le procédé sol-gel de revêtements de zircone sur substrats métalliques pour l'application barrière thermique », Université Toulouse III-Paul Sabatier. 2007
- [55] Chen D., Gell M., Jordan E.H., et al, Thermal stability of air plasma spray and solution precursor plasma spray thermal barrier coatings. *Journal of the American Ceramic Society*. Vol.90 (10), 2007, 3160-3166.
- [56] Lange F.F., Dunlop G.L., Davis B.I, Degradation during aging transformation-toughened ZrO₂-Y₂O₃ materials at 250°C. *Journal of the American Ceramic Society*. Vol.69 (3), 1986, 237- 240
- [57] Zhu W.Z. and Yan M. Effect of grain size on the kinetics of isothermal tetragonal to monoclinic transformation in ZrO₂ ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*. Vol.17 (14), 1997, 1729-1739.
- [58] Lawson S. Environmental degradation of zirconia ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*. Vol.15 (6), 1995, 485-502.
- [59] Tsukuma K., Kubota Y., Tsukidate T, "Thermal and mechanical properties of Y₂O₃- stabilized zirconia polycrystals", *Advances in Ceramics*. Vol.12, 1984, 382
- [60] C.A. Andersson, T.K. Gupta ,Phase stability and transformation toughening in zirconia *Science and Technology, Adv. In Ceramics*. Vol.3, 1981, 184-201.
- [61] D. Michel, L. Mazerolles, M. Perez, Y. Jorba, Fracture of metastable tetragonal zirconia crystals *Journal of Materials Science* .Vol.18, 1983, 2618-2628.
- [62] S.L. Dole, O. Hunter, F.W. Calderwood Elastic properties of stabilized HfO₂ compositions *Journal of American Ceramic Society*. Vol.63 (3-4), 1980, 136-139.
- [63] R.P. Ingel, D. Lewis, B.A. Bender, R.W. Rice Initial characterization of partially stabilized HfO₂ single crystals *Ceramic Engineering and Science Proceedings*. Vol.3 (9-10), 1982, 577-595.
- [64] Heimann R.B. Applications of plasma sprayed ceramic coatings. *Key Engineering Materials*. Vols.122-124, 1996, 399-442.
- [65] Lelait L., Alperine S., Diot C. Microstructural investigations of EBPVD thermal barrier coatings. *Journal de physique IV*. Vol.3 (C9), 1993, C9-645 - C9-654.
- [66] N. Markocsan, P. Nysten, J. Wigren, X. H. Li, «Low thermal conductivity coatings for gas turbine applications», *Journal of Thermal Spray Technology*. Vol.16 (4), 2007, 498-505.
- [65] J.O. Berghaus, J.G. Legoux, C. Moreau, F. Tarasi, T. Chraska, «Mechanical and thermal transport properties of suspension thermal-sprayed alumina-zirconia composite coatings», *Journal of Thermal Spray Technology*. Vol.17, 2008, 91-104.
- [66] D.P. Schmidt, B.A. Shawa, E. Sikora, W.W. Shaw, L.H. Laliberte, «Corrosion protection assessment of sacrificial coating systems as a function of exposure time in a marine environment», *Progress in Organic Coatings*. Vol.57, 2006, 352-364.
- [67] P. Fauchais "Understanding Plasma Spraying", *Journal of Physics D: Applied Physics*. Vol.37, 2004, R86-R108.
- [68] G. Montavon, C. Berndt, F. L. Trifa, S. Guessama, «Correlating the spray pattern to the coating architecture: exploring the dominant mechanisms and process parameters», *Proceedings of the 2005 International Thermal Spray Conference, Basel (Switzerland), 2005, 798-809.*
- [69] L. Bianchi, D. Guénadou, S. Méthout, « La projection plasma appliquée à la réalisation de microstructures innovantes », *Chocs – revue scientifique et technique de la direction des applications militaires*, 34, Septembre 2007.

- [70] P. Fauchais, A. Vardelle, B. Dussoubs, « Quo vadis thermal spraying ? », *Journal of Thermal Spray Technology*. Vol.13 (3), 2001, 44-66.
- [71] M. Vardelle, A. Vardelle, P. Fauchais, K. Li I., B. Dussoub, N.J. Themelis, « Controlling Particle Injection in Plasma Spraying », *Journal of Thermal Spray Technology*. Vol.10 (2), 2001, 267-284.
- [72] M.P. Planche, R. Bolot, C. Coddet, In-Flight Characteristics of Plasma Sprayed Alumina Particles: Measurements, Modeling, and Comparaison, *Journal of Thermal Spray Technology*. Vol.12, (1), 2003, 101-111.
- [73] B. Dussoubs, «Modélisation tridimensionnelle du procédé de projection plasma : influence des conditions de la poudre et des paramètres de projection sur le traitement et la répartition des particules dans l'écoulement», Thèse de Doctorat de l'université de Limoges, 1998.
- [74] N. Branland, «Projection par plasma de dépôts de dioxyde de titane : contribution à l'étude de leurs microstructures et propriétés électriques», Thèse de doctorat de l'université de Limoges, 2002
- [75] E. Pfender, «Particle behavior in thermal plasma », *Plasma Chem. Plasma Proc.* Vol.11 (4), 1991, pp. 529-543.
- [76] J. A. Lewis, W. H. Gauvin, Motion of Particles entrained in a plasma jet, *AICHE Journal*. Vol.19, 1973, 982-990.
- [77] X.I. Chen, E. Pfender, Effect of the Knudsen number on heat transfer to a particle immersed into a thermal plasma, *Plasma Chem Plasma Process*, Vol.3, 1983, 97-113
- [78] X. Chen, Particles heating in a thermal plasma, *Pure and Applied Chemistry*. Vol.60, 1988, 651-662.
- [79] W. E Ranz, W. R. Marschall, *Chem. Eng. prog.* 1952, pp 48-141
- [80] P. Fauchais, A. Vardelle, « Thermal plasma », *IEEE Transactions on Plasma Science*, Vol.25(6), 1997, 1258-1280.
- [81] A. A. Syed, P. Denoirjean, A. Denoirjean, B. Hannyoyer, J. C. Labbe, P. Fauchais, « Oxidation at Different Stages in Stainless Steel Coatings Developed by Air Plasma Spraying on Plain Carbon Steel», *Proceedings of the 7th European Conference of Thermal Spray*, Juin 2002, Strasbourg (France), P. Fauchais (Ed.), Begel House (Pub.), CDRom.
- [82] G. Espie, A. Denoirjean, P. Fauchais, J. C. Labbe, J. Dubsky, O. Schneeweiss, K. Volenik, «In-Flight Oxidation of Iron Particles Sprayed using Gas and Water Stabilized Plasma Torch», *Surface and Coatings Technology*. Vol.195, 2005, 17-28.
- [83] A. Ohmori A., K. C. Park K. C., M. Inuzuka M., K. Inoue K., N. Iwamoto N., «Electrical Conductivity of Plasma- Sprayed Titanium Oxide (Rutile) Coatings», *Thin Solid Films*. Vol.201, 1991, 1-8.
- [84] J. S. Moya, R. Moreno, J. Requena, «Black Color in Partially Stabilized Zirconia», *Journal of the American Ceramic Society*. Vol.71 (11), 1988, 479-480.
- [85] X. Guo, Y.-Q. Sun, K. Cui, Darkening of Zirconia: a Problem Arising from Oxygen Sensors in Practice, *Sensors and Actuators*. Vol.B31, 1996, 139-145
- [86] Seok H. K, «Characterization of plasma-sprayed Y_2O_3 coating and investigation of its visual aspect change, *Surface & Coatings Technology*. Vol.205, 2011, 3341-3346
- [87] G. M. Ingo, Origin of Darkening in 8wt. % Ytria-Zirconia Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings, *Journal of the American Ceramic Society*. Vol.74 (2), 1991, 381-386.
- [88] R. Brandt, Thermal Diffusivity Measurements on Plasma-Sprayed CaO-Stabilized ZrO_2 , High Temperatures – High Pressures. Vol.13, 1981, 79-88.
- [89] V. Debout, «Contribution à l'Etude des Propriétés Optiques de Dépôts Plasma de Zircone Yttrée : Influences de leurs Caractéristiques Microstructurales et Physico-chimiques», Thèse de doctorat de l'université de Limoges, 2007.

- [90] C. Morea, P. Gougeon, M. Lamontagne, V. Lacasse, G. Vaudreuil, P. Cielo On-Line Control of the Plasma Spraying Process by Monitoring the Temperature, Velocity and Trajectory of In-Flight Particles, Proceedings of the 7th National Thermal Spray Conference, 20-24 Juin, Boston (USA), C.C. Berndt, S. Sampath (Ed.), ASM International (Pub.), 1994, 431-437.
- [91] P. Ferdinand, «Techniques de l'ingénieur», Ref R2801, 2003.
- [92] G. Mauer, R. Vassen, D. Stöver, Comparison and applications of DPV-2000 and Accuraspray g3 diagnostic systems, Journal of Thermal Spray Technology. Vol.16 (3), 2007, 414-424.
- [93] J. Vuttulainen, E. Hämäläinen, R. Hernberg, P. Vuoristo, T. Mäntylä, Novel method for in-flight particle temperature and velocity measurements in plasma spraying using a single CCD camera, J. of Thermal Spray Technology. Vol.10 (1), 2001, 94-104.
- [94] P. Fauchais, G. Montavon, M. Vardelle, J. Cedelle, Developments in direct current plasma spraying, Surface & Coating Technology. Vol.201 (5), 2006, 1908-1921.
- [95] R. Vert, «Réalisation par projection plasma d'un revêtement céramique adhérent sur un substrat métallique mince et de faible rugosité de surface : Approche originale par l'intermédiaire d'une sous-couche nanostructurée», Thèse de doctorat de l'université de Limoges, 2011.
- [96] B. J. Griffiths, D. T. Gawne, G. Dong, The erosion of steel surfaces by grit-blasting as a preparation for plasma spraying, wear. Vol.194, 1996, 95-102.
- [97] C. F. G. Baxter, H. Reiter, The effect of substrate pretreatment on the adhesion of plasma-sprayed coatings to mild steel, Proceeding of Advances in Surface Coating Technology, 13-15 february 1978, London, England, 23-27.
- [98] U. Bardi, L. Carrafiello, R. Groppetti, F. Niccolai, G. Rizzi, A. Scrivani, F. Tedeschi, On the surface preparation of nickel superalloys before CoNiCrAlY deposition by thermal spray, Surface & Coatings Technology. Vol.184, 2004, 156-162.
- [99] S. Kumar, R. Singh, T. P. Singh, B. L. Sethi, Surface modification by Electrical Discharge Machining: A Review, Journal of Materials Processing Technology. Vol.209 (8), 2009, 3675-3687.
- [100] N. M. Abbas, D. G. Solomon, M. F. Bahari, A review on current research trends in electrical discharge machining (EDM), International Journal of Machine Tools and Manufacture. Vol.47 (7-8), 2007, 1214-1228.
- [101] Q. H. Zhang, R. Du, J. H. Zhang, Q. B. Zhang, An investigation of ultrasonic assisted electrical discharge machining in gas, International Journal of Machine Tools and Manufacture». Vol.46 (12-13), 2006, 1582-1588.
- [102] A. Vardelle, C. Moreau, P. Fauchais, The dynamic of deposit formation in thermal spray processes, MRS Bulletin. Vol.25, 2000, 32-37.
- [103] J. Madjeski, Solidification of Droplets on a Cold Surface, International Journal of Heat and Mass Transfer. Vol.19, 1976, 1009-1013.
- [104] S. Sampath, X. Y. Jiang, J. Matejcek, A. C. Leger, A. Vardelle, Substrate temperature effects on splat formation, microstructure development and properties of plasma sprayed coatings. Part I: Case study for partially stabilized zirconia, Materials Science and Engineering A. Vol.272, 1999, 181-188.
- [105] V. V. Kudinov, P. Y. Pekshev, V. A. Safiullin, Forming of the Structure of Plasma-Sprayed Materials, High Temperature Dust Laden Jets, Soloneko and Fedorkenko (Ed.), 1999, 381-418.
- [106] J. Marthe, «Elaboration par projection plasma d'un revêtement bicouche d'alumine réfléchissant et diffusant. Contribution à la compréhension des phénomènes interaction rayonnement/matière», thèse de doctorat de l'Université de de Lorraine, 2013.
- [107] C. Mundo, M. Sommerfeld, C. Tropea Droplet-Wall Collisions: Experimental Studies of the Deformation and Breakup Process, International Journal of Multiphase Flow. Vol.21 (2), 1995, 151-173.

- [108] C. Escure, M. Vardelle, P. Fauchais, A. Grimaud, Visualisation of particle impact in thermal spray, *Thermal Spray Surface : Engineering via Applied Research*, (Ed.) C. C. Berndt, (Pub) ASM Int., OH, USA, 2000, 743-752.
- [109] Z. Wang, A. Kulkarni, S. Seshpande, T. Nakamura, H. Herman, Effects of pores and interfaces on effective properties of plasma sprayed zirconia coatings, *Acta Materialia*. Vol.51, 2003, 5319-5334.
- [110] R. C. Ruhl, Cooling rates in splat cooling, *Material science and engineering*, 1, Elsevier Publishing Company, 1968, 313-320.
- [111] L. Pawlowski, *The science and engineering of thermal spray coating*, (Pub.) John Wiley & Sons, 1995.
- [112] F. Sarret « Simulation numérique de dépôts céramiques plasma », thèse de doctorat de l'université de Bordeaux, 2015.
- [113] Kulkarni, A., Vaidya, A., Goland, A., Sampath, S. et Herman, H. Processing effects on porosity-property correlations in plasma sprayed yttria-stabilized zirconia coatings. *Materials Science and Engineering*. Vol.359 (1), (2003), 100–111.
- [114] C. J Li, Y. He, A. Ohmori, Characterization of structure of thermally sprayed coating. *Proceedings of the 15th International Thermal Spray Conference*, 1998, 717–722.
- [115] Bianchi, L. « Projection par plasma d'arc et plasma inductif de dépôts de céramiques : mécanisme de formation de la première couche et relations avec les propriétés mécaniques des dépôts ». Thèse de doctorat de l'université de Limoges, 1995.
- [116] Patru, J. Modélisation du Développement des Contraintes Résiduelles au Sein de Dépôts Plasma de Zircone et d'Acier. Thèse de doctorat de l'université de Limoges, 2005.
- [117] Bianchi, L., Leger, A., Vardelle, M., Vardelle, A. et Fauchais, P. Splat formation and cooling of plasma-sprayed zirconia. *Thin Solid Films*. Vol.307, 1997, 35–47.
- [118] ASTM D 907, Standard Terminology of Adhesives, September 2015.
- [119] D.S. Rickerby, A review of the methods for measurements of coating-substrate adhesion. *Surface and Coatings Technology*. Vol.36, 1988, 541-557.
- [120] A. Lamure, Adhésion et Adhérence des matériaux. Cours théorique, INP Toulouse, 2016.
- [121] S. Chandra, P. Fauchais, Formation of solid splats during thermal spray deposition. *Journal of Thermal Spray Technology*. Vol.18 (2), 2009, 148-180.
- [122] A. Itoh, K. Takeda, M. Itoh, M. Koga, Pretreatments of substrates by using reversed transferred arc in low pressure plasma spray. *Thermal Spray: Research and Applications*, (Ed.) T. F. Bernicki, (Pub.) ASM International, Ohio, USA, 1991, 245-252.
- [123] T. Chraska, A. H. King. Effect of different substrate conditions upon interface with plasma sprayed zirconia – A TEM study. *Surface and Coatings Technology*. Vol.157, 2002, 238-246.
- [124] M. Mellali, A. Grimaud, A. C. Leger, P. Fauchais, J. Lu. Alumina grit blasting parameters for surface preparation in plasma spraying operation. *Journal of Thermal Spray Technology*. Vol.6 (2), 1997, 217-227.
- [125] F. Bahbou, P. Nylen. Relationship between surface topography parameters and adhesion strength for plasma spraying. *Proceeding of the 2005 ITSC*, Dusseldorf, Germany, (Ed.) E. Lugscheider, (Pub.) DVS, Germany.
- [126] M. Mellali « Influence de la rugosité et de la température de surface du substrat sur l'adhérence et les contraintes résiduelles au sein de dépôts d'alumine projetés par plasma », thèse de doctorat de l'université de limoges, 1994
- [127] P. Fauchais, M. Vardelle, A. Vardelle, L. Bianchi, A.C. Leger, Parameters Controlling the Generation and Properties of Plasma Sprayed Zirconia Coating, *Plasma Chem. Plasma Proc.* Vol.16 (1), 1996, 99-126.

- [128] P.He « Etude du développement de la projection plasma sous très basse pression » thèse de doctorat de l'université de Technologie de Belfort-Montbéliard, 2017.
- [129] B. R. Marple : Processing and Properties of Ytria-Stabilized Zirconia TBCs Produced Using Nitrogen as Primary Plasma Gas, Industrial Materials Institute, National Research Council of Canada, Quebec, Canada Sulzer Metco (US) Inc., Westbury, New York, USA.thermal spray 2007.
- [130] E.Noguès Delbos « Densification de dépôts de zircone yttrée projetés par plasma d'arc Ar-H₂ et N₂-H₂ pour leur utilisation dans l'industrie des semi-conducteurs ». Matériaux Céramique et Procédés, thèse de doctorat de l'université de Limoges, 2007.
- [131] M. Vardelle, A. Vardelle et P. Fauchais, « Spray Parameters and Particle Behavior Relationships During Plasma Spraying », J. Thermal Spray Technol. Vol.2 (1), 79-91, 1993.
- [132] V. V. Kudinov, P. Y. Pekshev et V. A. Safiullin, Forming of the structure of plasma sprayed materials, High Temp. Dust. Laden Jets, (éd.) Solonenko et Fedorchenko, 1989,381-418.
- [133] H. Paqueton, J. Ruste .Microscopie électronique à balayage. Techniques de l'Ingénieur, P865v2, 2006.
- [134] W. S. Rasband .National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, USA, 1997-2009. <http://rsb.info.nih.gov/ij>
- [135]H. Okuda, S. Ochiai .Microstructure analysis using SAXS/USAXS techniques. KeikinzoVol.60 (1), 2010, 36-40.
- [136] M. Di Michiel, P. Cloetens, L. Salvo, E. Maire.Tomographie à rayons X appliquée à l'étude des matériaux. Techniques de l'ingénieur, IN20, 2004.
- [137] S. Valette, G. Trolliard, A. Denoirjean, P. Lefort, Iron/wüstite/magnetite/alumina relationships in plasma coated steel: A TEM study, Solid State Ionics. Vol.178, 2007, 429-437.
- [138] M.D. Weeks, R.Subramanian, A.Vaidya, D.R. Mumm, Defining optimal morphology of the bond coat–thermal barrier coating interface of air-plasma sprayed thermal barrier coating systems. Surface and Coatings Technology. Vol.273 (15), 2015, 50-59.
- [139] H. Dong, G. Yang, H. Cai, C. Li, C. Li, Propagation feature of cracks in plasma-sprayed YSZ coatings under gradient thermal .Ceramics International. Vol.41 (3), 2015, 3481-3489.
- [140] L.Belaid, N.Kouidri « Elaboration et caractérisation d'un système barrière thermique déposé par projection thermique plasma APS. Applications aux turbines à gaz ».Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene, 2012.
- [141] Bernard D. Projection par plasma de la couche céramique de barrière thermiques ZrO₂-Y₂O₃ – Etude des divers mécanismes rentrant en jeu. Matériaux et Procédés, thèse de doctorat de l'université de Limoges, 1990.
- [142] S.Beauvais «Etude de l'influence de la porosité sur les propriétés électriques de dépôts réalisés par projection plasma » sciences et génie des matériaux, thèse de doctorat de l'école nationale supérieure des mines de paris, 2003.
- [143] Foujanet Ste-Catherine M. C « Etude des Couches Zircone-Alumine Obtenues par Projection Plasma », thèse de doctorat de l'université de Limoges, 1990.
- [144] L.ZHU « Etude de la Projection Thermique à la Torche à Plasma sous Très Faible Pression ».Ecole Doctorale Sciences Physiques pour l'Ingénieur et Microtechniques. Thèse de doctorat de l'université de Technologie de Belfort-Montbéliard, 2011.
- [145] Bengtsson P., Johannesson T., Wigren J. Characterization of microstructural defects in plasma-sprayed thermal barrier coatings, Thermal Spray Technology. Vol.4 (3), 1995, 245–251.
- [146] Chwa S.O., Ohmori A. Microstructures of ZrO₂-8wt. %Y₂O₃ coatings prepared by a plasma laser hybrid spraying technique, Surface and Coatings Technology. Vol.153 (2-3), 2002, 304-312.

- [147] Dutton R., Wheeler R., Ravichandran K.S. An Effect of heat treatment on the thermal conductivity of plasma-sprayed thermal barrier coatings .*Thermal Spray Technology*. Vol.9 (2), 2000, 204-209.
- [148] Eaton, H.E, Linsey, J.R,Dinwiddie R.B. The effect of thermal aging on the thermal conductivity of plasma sprayed fully stabilized zirconia .*Thermal Conductivity*, 1994, 289-300.
- [149] A.G. Evans, D.R. Mumm, J.W. Hutchinson, G.H. Meier, F.S. Pettit Mechanisms controlling the durability of thermal barrier coatings *Progress in Materials Science* 46, 2001, 505-553.
- [150] E.P. Busso, J. Lin, S. Sakurai A mechanistic study of oxidation-induced degradation in a plasma-sprayed thermal barrier coating system. Part II: life prediction model *Acta Materialia* 49, 2001, 1529-1536.
- [151] W.O. Soboyejo, C. Mercer, J. Schymanski, S.R. van der Laan Investigation of thermal shock in a high-temperature refractory ceramic: a fracture mechanics approach *Journal of American Ceramic Society*. Vol.84 (6), 2001, 1309-1314.
- [152] A. Nusair Khan, J. Lu Behavior of air plasma sprayed thermal barrier coatings, subject to intense thermal cycling *Surface and Coatings Technology*. Vol.166, 2003, 37-43.
- [153] J. P. Singh, B.G. Nair, D.P. Rensch, M.P. Sutaria, M.H. Grimsditch Damage evolution and stress analysis in zirconia thermal barrier coatings during cyclic and isothermal oxidation *Journal of American Ceramic Society*. Vol.84 (10), 2001, 2385-2393.
- [154] Y.H. Sohn, J.H. Kim, E.H. Jordan, M. Gell Thermal cycling of EBPVD / MCrAlY thermal barrier coatings: Microstructural development and spallation mechanisms *Surface and Coatings Technology*. Vol.146-147, 2001, 70-78.

ANNEXES

Productions scientifiques

ANNEXS - PRODUCTION SCIENTIFIQUE

1. PUBLICATION

- F.Z.BAHROUN, M.Z.TOUHAMI, « Effet des traitements thermiques sur la microstructure et les propriétés mécaniques des dépôts de Zircone stabilisés à l'yttrium obtenus par projection plasma », Rev. Sci. Technol., Synthèse 36: 115-128 (2018)

2. COMMUNICATIONS NATIONALES et INTERNATIONALES

- M. AICHAOUI, F. Z. BAHROUN, A.HADJI, M^{ed}.Z. TOUHAMI, S. MECHACHTI, A. GOUASMI, N. LAZLI, « Etude de la fissuration à chaud des aciers austénitiques réfractaires », 5ème Congrès Maghrébin de Génie des Procédés(COMAGEP). Boumerdès, 2-4 Juin 2013.
- F. Z. BAHROUN, M^{ed}.Z. TOUHAMI, M. AICHAOUI, A.HADJI, A. GOUASMI « Caractérisation microstructurale de l'acier HP- 25 /35 utilisé dans l'industrie chimique, en service à haute température », International Conférence On Corrosion science and engineering(Csae_13). Annaba ,28-29 Octobre 2013.
- F. Z. BAHROUN, M^{ed}.Z.TOUHAMI, A.HADJI, A. GOUASMI « Effet de la température et la pression sur les propriétés de l'acier moulé GX40NiCrSiNb35-25 », Journées d'Etudes sur la Fonderie et l'Environnement (JEFE'2014). Annaba, 7-8 Mai 2014.
- F. Z. BAHROUN, M^{ed} Z.TOUHAMI, A.HADJI, A. GOUASMI « Caractérisation et endommagement à haute température de l'acier GX40NiCrSiNb35-25 », 5ème Séminaire National sur les Matériaux, Procédés et Environnement(SNMPE) .Boumerdès, 11-12 Mai 2014.
- F.Z.BAHROUN, M^{ed} Zine TOUHAMI « Elaboration et caractérisation d'un système barrière thermique réalisés par procédé plasma », 3ème Conférence internationale Sur La Maintenance et la Sécurité Industrielle (CIMSI). Skikda ,9-10 Novembre 2015
- F.Z.BAHROUN, M^{ed}.Z.TOUHAMI « Caractérisation microstructurale de revêtements céramiques. Application au cas du système barrière thermique », first Conference on Mechanical, Energy and Material(CMEME). Biskra, 8-9 December 2015.
- F.Z.BAHROUN, M^{ed}.Z.TOUHAMI « Etude de dépôts YSZ obtenus par projection thermique APS » Journées d'Etudes sur la Fonderie et l'Environnement (JEFE'2016) .Annaba ,10-12 Mai 2016.