



**HAL**  
open science

# Procédé dual de mise en forme de barrières thermiques architecturées (durabilité, résistance aux CMAS) et de réparation de barrières thermiques endommagées

Elodie Delon

► **To cite this version:**

Elodie Delon. Procédé dual de mise en forme de barrières thermiques architecturées (durabilité, résistance aux CMAS) et de réparation de barrières thermiques endommagées. Matériaux. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2017. Français. NNT : 2017TOU30334 . tel-01996013

**HAL Id: tel-01996013**

**<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01996013>**

Submitted on 28 Jan 2019

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



# THÈSE

En vue de l'obtention du

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

---

Présentée et soutenue par :

**Élodie DELON**

Le Vendredi 24 Novembre 2017

**Titre :**

Procédé dual de mise en forme de barrières thermiques architecturées (durabilité, résistance aux CMAS) et de réparation de barrières thermiques endommagées

---

**École doctorale et discipline ou spécialité :**

ED SDM : Sciences et génie des matériaux – CO034

**Unité de recherche :**

CIRIMAT UMR CNRS 5085 Institut Carnot CIRIMAT

**Directeur/trice(s) de Thèse :**

Florence ANSART

Professeur – CIRIMAT, Université de Toulouse

Sandrine DULUARD

Ingénieur de Recherche – CIRIMAT, Université de Toulouse

**Jury :**

Philippe LOURS

Professeur – ICA Albi, Université de Toulouse

Président

Stéphane MATHIEU

Professeur – IJL, Université de Lorraine

Rapporteur

Francis REBILLAT

Professeur – LCTS, Université de Bordeaux

Rapporteur

Marie Hélène VIDAL-SETIF

Ingénieur – ONERA, Châtillon

Examineur

Aurélien JOULIA

Ingénieur – SAFRAN, Gennevilliers

Examineur

Philippe GOMEZ

Ingénieur – DGA-TA, Toulouse

Invité



*Pour ma merveilleuse famille,  
Sans qui je n'aurais rien pu faire,*

*Ne me jugez pas sur mes succès,  
Jugez-moi sur le nombre de fois où je suis tombé  
Et où je me suis relevé à nouveau.  
N. Mandela*

*N'essayez pas de devenir une personne de réussite,  
Mais plutôt une personne de valeur.  
A. Einstein*

*On peut trouver le bonheur même dans les moments les plus sombres,  
Il suffit de se souvenir d'allumer la lumière.  
A. Dumbledore*



## Remerciements

Je souhaiterais remercier mes directrices de thèse Mme Florence Ansart et Mme Sandrine Duluard. Tout d'abord, Florence, je te remercie d'avoir répondu à ce petit mail de l'été 2013 et aux nombreux autres qui ont suivi durant l'année, je ne sais toujours pas pourquoi, mais je te remercie d'avoir cru en moi ! Grâce à toi, j'ai pu accomplir un de mes rêves les plus fous ! Donc merci pour tout ! Ensuite, Sandrine, merci de m'avoir accueillie aussi bien, je suis ta première thésarde, et j'espère que tu as eu autant de plaisir à échanger avec moi que j'en ai eu. Je tenais à vous dédier, quelques lignes, pour vous remercier de tout cœur de ce que vous avez fait pour moi, pas seulement pour le travail mais surtout pour tous les à-côtés, votre gentillesse, votre soutien et votre compassion tous aux longs de ces années ! C'était un réel plaisir de travailler à vos côtés !

Merci aux différents membres du Jury d'avoir accepté de juger de mon travail et d'échanger, avec moi, sur mon travail : Mme Marie-Hélène Vidal-Setif, M. Stéphane Mathieu, M. Francis Rebillat et M. Philippe Louis.

Je souhaiterais remercier également mon encadrant de la Dga, M. Philippe Gomez, et mes encadrants Safran, M. Aurélien Goulia, M. André Malié, de m'avoir accordé leur confiance !

Je remercie le directeur du laboratoire, M. Christophe Laurent, de m'avoir accueillie au sein de ses équipes de recherche. Mais, je le remercie également pour les nombreuses discussions que nous avons eues et pour les conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer.

Je souhaiterais remercier toutes les personnes de la plateforme Castaing qui m'ont aidée et soutenue pendant trois ans !! Cela a été un émerveillement pour moi, de voir cet endroit, de travailler et d'échanger avec des personnes aussi incroyables !! J'ai passé énormément de temps durant ma thèse à vos côtés et c'était un vrai plaisir !! Merci à Stéphane Le-Blond-du-Plouy pour ces incroyables talents au Meb-Feg mais surtout pour sa gentillesse et nos échanges, nos observations pouvaient être très laborieuses et répétitives mais j'ai eu toujours beaucoup de plaisir à travailler avec toi. A Sophie Gouy pour son talent à la microsonde Feg, et surtout pour sa gentillesse et sa compassion !! A Laurent Weingarten pour ses superbes analyses Met et bien entendu pour sa gentillesse et nos échanges !!, Enfin, je remercie Philippe De Parseval et Claudie Josse, même si nous avons travaillé moins longtemps ensemble, je vous remercie de m'avoir aidée et d'avoir été aussi sympathiques avec moi !! Je vous remercie vraiment, sans vous, je n'aurais pas fait grand-chose, mais merci surtout pour votre gentillesse, votre compassion, pour votre humour, merci pour tout !! J'ai eu énormément de plaisir à vous rencontrer et à travailler avec vous !!

Il me faut maintenant remercier Daniel Monceau pour son aide précieuse. Merci à Aurélie Rouaix, une ancienne de l'Ensil, c'était un réel plaisir de te rencontrer et d'échanger avec toi !! Merci à Ronan Mainguy et à Carole Thouron de m'avoir aidée lors des essais d'oxydation cyclique. Merci à Franck Mozahic, c'était un vrai plaisir d'échanger avec toi sur nos petites Bt!!

Merci à Corinne Routabout, du laboratoire Lcc, pour son aide au Raman, mais surtout pour sa gentillesse.

Je voudrais remercier l'équipe administrative du laboratoire sans qui je n'aurais pas fait grand-chose non plus. Mais surtout merci pour votre gentillesse !! Merci à Sandrine Cerny, à Christiane Bonino, à Murielle Soleillant, à Jessie Bagneris, à Maryse Bellanger et à Nabila Smahi-Medjahri. Merci pour toutes nos discussions où vous m'avez souvent remonté le moral !! Merci pour votre compassion, vous avez toutes un cœur énorme !! Merci pour toutes nos discussions chaque matin, c'était super pour commencer ma journée !! J'espère que nous continuerons à échanger par mails ^^ !!

Merci à Guillaume et à Jean-Pierre d'avoir échangé avec moi. Merci pour votre soutien et votre gentillesse.

Maintenant le bureau 113 !! Quel plaisir d'être dans ce bureau !! Beaucoup de gens ont travaillé entre ces 4 murs !! Merci à Noé et à Flo de m'y avoir accueillie, merci à Nicolas qui est arrivé en même temps que moi !! Un vrai pilier !! Merci à Yinghui, heureusement que tu es arrivée Miss, sans toi je déprimais petit-à-petit !! C'était super de partager ce bureau avec toi, tu as été un réel soutien, une véritable amie !! Merci à Assane qui est arrivé, quelques temps après, quels fous rires nous avons eu avec toutes tes bêtises sur les régimes, le chocolat et les décorations de Noël !! Là encore un véritable ami !! Merci à Daria et à Rui, je suis désolée de ne pas parler anglais aussi bien que mes amis, mais c'était un vrai plaisir de « discuter » avec vous ^^ !! (Thanks to Dasha and Rui, I'm sorry for not speaking English too much but it was a real

pleasure to talk with you!!). Yinghui, il me tarde de te voir présenter tes travaux, courage, tu as bientôt fini !! Assane, je te souhaite bon courage pour la suite, accroche toi bien !!

Merci à Jean-François, quel plaisir ces discussions où nous révolutionnions le monde au détour d'un couloir ^^ !! Merci pour ton soutien et pour tes encouragements surtout vers la fin, cela m'a énormément aidée !!

Merci à tous les doctorants, docteurs, ingénieurs, étudiants !! Candida, Marie, Léo, Quentin, Inthuga, Anthony, Loïc, Fanny, Laura, Arnaud, Charles, Pierre, Precious, Kévin, Julien, Esther, Claire, Jessica, Imane, Alexis, Fabien, Dalya, Romain, Garance, Julie, Christelle, Juliana, Zifeng, Franck, Manon !! Merci beaucoup, c'était vraiment super de travailler au sein d'un laboratoire où il y a des gens aussi gentils et incroyables !! Quel plaisir, merci à tous !!

Merci à tous les maîtres de conférences, professeurs et chercheurs du laboratoire !!

Merci à Marie-Claire, à Valérie, à Isabelle, à Benjamin, à Raphael, à Pierre, à Geoffroy, à Vincent et à Abdé !! Sans qui je n'aurais pas pu faire grand-chose non plus, merci pour votre gentillesse et votre bienveillance !! Marie-Claire, je te remercie beaucoup pour tout le réconfort que tu m'as apporté !

Je vous souhaite à tous beaucoup de bonnes choses et que du bonheur pour les années à venir ! Merci encore à vous tous !

Merci à M. Jaoul de m'avoir encouragée et soutenue à distance pendant toutes ces années. Merci à Mme Noqué, vous n'imaginez pas à quel point j'ai été heureuse de vous voir les fameux jours J.

Une petite dédicace à Karim !! Un vrai et véritable ami !! Quelle chance de l'avoir rencontré !! Nous pouvons enfin dire que nous avons réussi malgré toutes les épreuves !! Sans toi, la thèse n'aurait pas eu la même saveur !! Vive les pauses au 3<sup>ème</sup> étage du 2R1 ou dans l'herbe sur le campus ou sur la terrasse du premier étage de 2R1 !! Vraiment j'ai eu beaucoup de chance ! Une nouvelle aventure t'attend et je vous souhaite d'être très heureux !

Merci à Aurélie qui m'a soutenue à distance, merci pour nos franches rigolades et nos fous-rires ! Là encore une véritable amie ! J'espère que tu ne resteras pas trop longtemps là-haut, ton sourire me manque !

Julie, ma meilleure amie !! Merci pour tout !! Je n'y serais pas arrivée sans ton indéfectible soutien !! Combien de fous-rires avons-nous eu pendant ces trois ans ? Combien de plans machiavéliques ou foireux avons-nous projetés ? Heureusement que tu es toujours là pour me faire rire, me rassurer, m'enqueler, m'encourager, me mettre du plomb dans la cervelle et bien d'autres choses essentielles encore !! Merci pour tout !! Tu es bien plus qu'une meilleure amie.

Merci également à ma fabuleuse belle-famille pour leurs encouragements depuis tant d'années, leur indéfectible soutien, leur gentillesse, leur bienveillance et leur présence !!

Le meilleur pour la fin ! Je souhaiterais remercier ma famille pour tout, ma merveilleuse famille sans qui je n'aurais rien fait, à eux qui m'ont toujours encouragée et qui ont cru en moi !! Je n'ai pas les mots pour vous remercier ! À ma Maman, ma première supportrice comme toujours qui me pousse à me dépasser même quand je n'y crois plus !! À mon Papa, mon Chercheur d'Or, sans qui l'envie de faire une thèse ne me serait jamais venue, cette thèse, je l'ai faite pour toi !! À Xavier, mon rayon de Soleil, ma plus grande fierté, qui illumine mes journées et me fait voir la vie différemment !! (Ça y est Xav, je suis une « revêliste » !! 😊) Je vous aime énormément, je n'y serais jamais arrivée sans vous !!

Enfin, Jérémy, mon Amour rencontré depuis huit ans 😊 !! Je n'aurais jamais imaginé t'entraîner dans cette aventure qu'est la thèse, mais je ne le regrette pas. Tu n'imagines pas ma fierté lorsque je t'ai vu présenter la tienne !! Nous avons réussi cette expérience tous les deux ensemble !! Je t'aime mon amoureux. Continuons à avancer ensemble comme nous l'avons toujours fait.





# SOMMAIRE

Introduction générale.....	19
Chapitre 1 : Revue bibliographique.....	23
A) Généralités sur les barrières thermiques.....	26
1) Les barrières thermiques dans les turbomachines.....	26
2) Description du système barrière thermique.....	28
a) Le superalliage base nickel .....	29
b) La couche de liaison.....	30
c) La couche intermédiaire d'oxyde d'aluminium .....	32
d) Le revêtement céramique.....	32
3) Procédés industriels de mise en œuvre du revêtement barrière thermique.....	35
a) Projection plasma sous atmosphère - APS .....	35
b) Dépôt en phase vapeur assisté par faisceau d'électrons - EBPVD.....	36
4) Modes de dégradation en service des barrières thermiques .....	38
a) Le rumpling .....	38
b) Ecaillage des barrières thermiques .....	39
c) Vieillessement .....	42
d) Infiltration des CMAS.....	42
e) L'érosion .....	43
B) Céramiques en zirconite yttrée pour l'application barrière thermique .....	44
1) Structure de la zirconite yttrée pour l'application BT .....	44
2) Renforcement de revêtements céramiques à l'aide de fibres.....	48
C) Systèmes pour la protection anti-CMAS des barrières thermiques.....	51
1) Origine de l'endommagement par les CMAS .....	51
2) Mécanismes d'endommagement des barrières thermiques YSZ .....	52
a) Dégradation thermomécanique .....	52
b) Dégradation thermochimique .....	54
3) Protection des barrières thermiques par un revêtement anti-CMAS.....	55
a) Critères de performances .....	55
b) Revêtements anti-CMAS les plus performants .....	56
c) Les anti-CMAS étudiés : les zirconates $Gd_2Zr_2O_7$ et $Y_2Zr_2O_7$ .....	57
d) Produits de réactions formés lors d'une attaque par les CMAS .....	66
e) Conclusion partielle .....	77
D) Procédés d'élaboration de céramiques par voie humide .....	78
1) Procédé sol-gel.....	78
a) Principe .....	78

b)	Les étapes du procédé sol-gel .....	79
c)	Techniques de dépôt.....	82
d)	Elaboration de revêtements barrière thermique par voie sol-gel.....	84
e)	Elaboration de revêtements anti-CMAS par voie sol-gel.....	86
2)	L'électrophorèse .....	<b>86</b>
a)	Principe .....	87
b)	Mécanismes .....	87
c)	Cinétiques .....	88
d)	Paramètres clés influençant les dépôts électrophorétiques .....	89
e)	Elaboration de revêtements barrière thermique par électrophorèse .....	92
f)	Elaboration de revêtements anti-CMAS par électrophorèse .....	95
E)	Vers mes travaux de thèse .....	<b>96</b>
1)	Résumé des travaux précédents du CIRIMAT sur l'application barrière thermique ....	<b>96</b>
2)	Axe 1 : Barrières thermiques à hautes performances élaborées par voie sol-gel à partir de poudres commerciales (Chapitre 3) .....	<b>97</b>
3)	Axe 2 : Revêtements anti-CMAS élaborés sur des barrières thermiques et compréhension des mécanismes d'action anti-CMAS (Chapitre 4) .....	<b>99</b>
4)	Axe 3 : Réparation des barrières thermiques par électrophorèse (Chapitre 5) .....	<b>99</b>
5)	Axe 4 : Caractérisation d'un système « barrières thermiques » avec des propriétés anti-CMAS en conditions réelles (Chapitre 5).....	<b>99</b>
	Chapitre 2 : Méthodes et techniques expérimentales .....	<b>101</b>
A)	Matériaux.....	<b>103</b>
1)	Matériau utilisé pour l'élaboration de barrières thermiques : la zircone partiellement stabilisée à l'yttrium YSZ.....	<b>103</b>
a)	Contexte.....	103
b)	Détermination des phases des poudres commerciales d'YSZ utilisées .....	103
c)	Choix des poudres commerciales d'YSZ .....	103
2)	Matériaux utilisés pour l'élaboration de revêtements ayant des propriétés anti-CMAS	<b>106</b>
B)	Méthodes d'élaboration.....	<b>107</b>
1)	Préparation des substrats .....	<b>107</b>
2)	Dépôts issus de la voie sol-gel.....	<b>107</b>
a)	Protocole de synthèse du sol standard de zircone partiellement stabilisée à l'yttrium YSZ107	
b)	Elaboration du sol chargé de zircone partiellement stabilisée à l'yttrium YSZ.....	108
c)	Conditions de dépôts.....	108
3)	Dépôts électrophorétiques .....	<b>109</b>
a)	Protocole d'élaboration de la suspension .....	109
b)	Conditions de dépôts électrophorétiques.....	109
4)	Traitements thermiques .....	<b>110</b>
C)	Techniques de caractérisation .....	<b>110</b>

1) Analyses microscopiques .....	<b>110</b>
a) Préparation métallographique des poudres .....	110
b) Préparation des pastilles .....	111
c) Préparation métallographique des revêtements .....	111
d) Microscopie électronique à balayage MEB-FEG .....	112
e) Microscopie électronique en transmission MET.....	112
2) Analyses structurales.....	<b>112</b>
a) Analyse par diffraction des rayons X .....	112
b) Analyse par spectroscopie Raman .....	113
3) Analyses chimiques.....	113
a) Analyse chimique élémentaire par dispersion d'énergie EDS.....	113
b) Analyse chimique élémentaire par microsonde FE Castaing .....	113
4) Caractérisations thermiques .....	<b>114</b>
a) Caractérisation des barrières thermiques lors de l'oxydation cyclique .....	114
b) Caractérisation des systèmes anti-CMAS lors d'attaques par les CMAS.....	116
Chapitre 3 : Barrières thermiques à hautes performances thermomécaniques élaborées à partir de poudres commerciales .....	<b>119</b>
A) Démarche de l'étude.....	<b>121</b>
1. Contexte .....	<b>121</b>
2. Configurations des barrières thermiques réalisées par voie sol-gel.....	<b>121</b>
B) Barrières thermiques élaborées par voie sol-gel à partir de poudre commerciale à morphologie sphérique YSZ et d'agents porogènes .....	<b>122</b>
1. Barrières thermiques à partir de poudre à morphologie sphérique YSZ .....	<b>122</b>
2. Barrières thermiques à partir de poudre à morphologie sphérique YSZ et d'agents porogènes.....	<b>123</b>
3. Caractérisations de ces systèmes en oxydation cyclique.....	<b>123</b>
C) Barrières thermiques élaborées par voie sol-gel à partir de poudre commerciale YSZ ayant des facteurs de forme différents.....	<b>126</b>
1. Étude de la morphologie des barrières thermiques .....	<b>127</b>
a) Influence du taux de fibres .....	127
b) Influence de la température de frittage .....	129
2. Étude du comportement thermomécanique des barrières thermiques à base de fibres lors de l'oxydation cyclique .....	<b>131</b>
a) Influence de la température de traitement thermique de frittage de la barrière thermique .....	133
b) Influence du taux de fibres dans la barrière thermique .....	133
3. Reproductibilité : barrières thermiques à base d'un taux de fibres optimisé .....	<b>134</b>
4. Compréhension du comportement des barrières thermiques à base de fibres .....	<b>137</b>
a) Amélioration des propriétés des barrières thermiques grâce à leur porosité.....	137
b) Amélioration des propriétés mécaniques des barrières thermiques grâce à la déviation des fissures.....	138

c) Étude du mode de dégradation de la couche intermédiaire TGO de la barrière thermique à base de fibres .....	139
5. Estimation de la conductivité thermique du système céramique à base de fibres ....	<b>143</b>
D) Conclusion.....	<b>144</b>
Chapitre 4 : Revêtements anti-CMAS élaborés sur des barrières thermiques et compréhension des mécanismes d'action .....	
<b>147</b>	
A. Contexte .....	<b>149</b>
B. Interactions entre les systèmes anti-CMAS et les CMAS .....	<b>150</b>
1. Démarche de l'étude.....	<b>150</b>
a) Description des essais réalisés .....	151
b) CMAS modèle .....	152
2. Etude des phases obtenues après interaction entre le système anti-CMAS et le CMAS	<b>153</b>
a) Système n° 1 : l'yttrine $Y_2O_3$ .....	153
b) Système n° 2 : le zirconate de gadolinium $Gd_2Zr_2O_7$ .....	158
c) Système n° 3 : le zirconate d'yttrium $Y_2Zr_2O_7$ .....	165
d) Conclusion sur ces systèmes anti-CMAS .....	174
3. Etude de la microstructure des produits de réaction obtenus après interaction entre le système anti-CMAS et le CMAS .....	<b>176</b>
a) Système n° 1 : l'yttrine $Y_2O_3$ .....	176
b) Système n° 2 : le zirconate de gadolinium $Gd_2Zr_2O_7$ .....	182
c) Système n° 3 : le zirconate d'yttrium $Y_2Zr_2O_7$ .....	187
d) Comparaison des proportions de phases fluorite / apatite selon le système .....	191
e) Conclusion sur ces systèmes anti-CMAS .....	193
4. Etude de l'interaction entre le système anti-CMAS et le CMAS dans le cas d'un excès de CMAS .....	<b>193</b>
C. Mécanismes d'interaction CMAS/anti-CMAS .....	<b>197</b>
D. Etude de la diffusion du CMAS dans le système anti-CMAS.....	<b>201</b>
1. Etude de la perméabilité après interaction entre le système anti-CMAS et le CMAS	<b>201</b>
2. Etude de la cinétique de formation des produits de réaction après interaction entre le système anti-CMAS et le CMAS .....	<b>204</b>
E. Conclusion sur ces trois systèmes anti-CMAS .....	<b>208</b>
F. Caractérisations des revêtements anti-CMAS.....	<b>208</b>
1. Démarche .....	<b>208</b>
2. Caractérisations des trois systèmes anti-CMAS.....	<b>209</b>
3. Caractérisation du système prometteur : $Y_2Zr_2O_7$ par une double attaque CMAS ....	<b>212</b>
G. Conclusion.....	<b>214</b>
H. Vers un système dit « réel ».....	<b>216</b>
Chapitre 5 : Vers des systèmes réels .....	
<b>219</b>	
A. Contexte .....	<b>221</b>

B.	L'électrophorèse pour l'application barrière thermique et anti-CMAS .....	<b>221</b>
1.	Elaboration de barrières thermiques par électrophorèse .....	<b>221</b>
a)	Choix des conditions d'élaboration .....	221
b)	Barrière thermique YSZ.....	222
c)	Barrière thermique YSZ composé d'un agent porogène .....	223
d)	Barrière thermique YSZ à base de fibres.....	223
e)	Barrière thermique YSZ à base de poudre à morphologie sphérique et de fibres .....	224
f)	Conclusion .....	224
2.	Elaboration de revêtements anti-CMAS sur des barrières thermiques EBPVD .....	<b>225</b>
a)	Etudes préliminaires.....	225
b)	Elaboration de revêtements anti-CMAS par électrophorèse .....	230
c)	Caractérisation des propriétés anti-CMAS du revêtement réalisé par électrophorèse 230	
d)	Pistes d'optimisation du revêtement anti-CMAS .....	236
3.	Elaboration d'un système bicouche barrière thermique/anti-CMAS par électrophorèse <b>238</b>	
4.	Conclusion.....	<b>238</b>
C.	Conclusion.....	<b>239</b>
	Conclusions générales et perspectives .....	<b>241</b>
	Références bibliographiques .....	<b>245</b>
	Annexes .....	<b>261</b>



## Introduction générale

Ce travail de thèse s'inscrit dans la suite des travaux engagés par le laboratoire CIRIMAT, depuis de nombreuses années, sur le développement de systèmes barrières thermiques de nouvelle génération. Elle a été réalisée en partenariat étroit avec le groupe industriel Safran et la Direction Générale de l'Armement DGA.

Avec le développement toujours croissant du secteur aéronautique (civil ou militaire), lié à l'augmentation régulière du trafic aérien à l'échelle de la planète, les avionneurs doivent intégrer de nouveaux paramètres, tels que la raréfaction des ressources naturelles, l'augmentation des coûts de carburant et l'évolution des normes en vigueur pour la protection de l'environnement. Les motoristes, quant à eux, s'efforcent de trouver des solutions innovantes pour pallier ces coûts supplémentaires et diminuer l'émission de gaz polluants. Une des voies retenues est d'augmenter les rendements du moteur, c'est pourquoi de nouveaux systèmes permettant l'augmentation des températures de fonctionnement des turbomachines ont vu le jour ces dernières années. Parmi ces systèmes, les aubes de turbine haute pression HP ont contribué à ces progrès en améliorant précisément les performances des moteurs ainsi que leur rendement.

Ces aubes, placées en sortie de la chambre de combustion, sont constituées de superalliage base nickel, possédant d'excellentes propriétés mécaniques à haute température. En parallèle, de nouveaux systèmes de refroidissement interne aux pièces sont apparus. Tout ceci a permis effectivement d'augmenter les températures de fonctionnement et d'améliorer les performances des moteurs. Mais, ce sont les barrières thermiques qui ont permis de franchir un palier supplémentaire en termes de gamme de température accessible pour l'utilisation de ces matériaux et d'atteindre de nouveaux gains de performances.

Les barrières thermiques sont des systèmes multicouches composés : **(i)** d'une couche de liaison déposée sur le superalliage à base de nickel, servant de barrière à l'oxydation et à la corrosion de la pièce métallique ; **(ii)** d'une couche d'alumine, en croissance, qui se forme à la surface de la couche de liaison, grâce à la diffusion de l'oxygène et qui permet l'adhérence et l'accommodation des contraintes entre la pièce métallique et le revêtement céramique ; **(iii)** enfin du revêtement céramique, proprement dit, qui isole thermiquement la pièce métallique de l'environnement agressif qui l'entoure. Le revêtement céramique de la barrière thermique est généralement composé de zircone yttrée stabilisée (YSZ). Ce matériau est principalement utilisé du fait de sa faible conductivité thermique, son point de fusion élevé, sa grande stabilité à haute température et son coefficient de dilatation thermique similaire à celui du métal sous-jacent.

Les barrières thermiques sont actuellement élaborées industriellement par des procédés issus de la voie sèche : la projection plasma atmosphérique APS et le dépôt en phase vapeur assisté par faisceau d'électrons EBPVD. En plus de leur coût élevé (consommation électrique, parc des machines utilisées), ces méthodes de dépôts sont directionnelles et génèrent des propriétés fortement anisotropes. Par exemple, une barrière thermique élaborée par EBPVD a une morphologie colonnaire lui assurant une bonne accommodation des contraintes thermomécaniques mais une conductivité thermique élevée ; tandis que celles élaborées par

APS ont une morphologie lamellaire leur conférant une faible conductivité thermique mais une mauvaise accommodation des contraintes. Il est important de noter que les barrières thermiques sont des matériaux critiques au sein des turbomachines, toute dégradation de ces systèmes entraîne, au minimum, une immobilisation de l'ensemble du système.

Depuis plusieurs années, le laboratoire CIRIMAT a cherché à élaborer de nouvelles barrières thermiques par la voie sol-gel. Ce procédé, peu coûteux, permet en particulier de synthétiser des revêtements céramiques de fortes épaisseurs avec une morphologie homogène et isotrope. Dans le cadre de cette étude, des revêtements par voie humide en utilisant les voies sol-gel et électrophorèse, sont réalisés. Plusieurs objectifs sont visés : l'élaboration de barrière thermique en zircone yttrée stabilisée par voie humide à partir de poudres commerciales, l'étude de l'interaction CMAS/anti-CMAS selon la nature du matériau anti-CMAS, et enfin l'élaboration de revêtements anti-CMAS par voie humide.

Ainsi, après une synthèse bibliographique (*cf. Chapitre 1*) et la présentation des principales techniques de caractérisation utilisées dans le cadre de cette thèse (*cf. Chapitre 2*), le premier axe de recherche (*cf. Chapitre 3*) concerne l'élaboration de barrières thermiques par voie sol-gel à partir de poudres commerciales.

Jusqu'à présent, les barrières thermiques par voie sol-gel au laboratoire CIRIMAT étaient réalisées à partir de poudre d'aérogel issue de la voie sol-gel, ce qui avait permis d'élaborer des systèmes ayant une durée de vie de plus de 1000 cycles en oxydation cyclique (1 cycle : 1h à 1100 °C + 15 min de refroidissement). Ces barrières sont donc des systèmes conformes aux normes industrielles (*durée de vie estimée pour une barrière thermique EBPVD : environ 600 cycles*). Néanmoins, la synthèse de l'aérogel est relativement complexe et est surtout associée à de faibles rendements (difficulté au transfert à grande échelle), ainsi, dans le but de développer un procédé transférable et robuste, il a été décidé d'utiliser, pour la mise en œuvre des formulations, des poudres commerciales. Par conséquent, des poudres commerciales avec différents facteurs de forme sont évaluées et utilisées pour élaborer des barrières thermiques par voie sol-gel. Puis, ces systèmes sont caractérisés en oxydation cyclique afin de déterminer leur durée de vie.

Par ailleurs, à cause de l'augmentation des températures de fonctionnement des turbomachines, les barrières thermiques sont soumises à un nouveau type de dégradation à hautes températures : la corrosion par les CMAS. Les CMAS sont des sables issus de poussières, de cendres volcaniques ou même de la pollution ; ils sont composés principalement d'oxydes de calcium, de magnésium, d'aluminium et de silicium. Leur température de fusion étant généralement inférieure aux températures de fonctionnement des turbomachines, ils interagissent chimiquement et mécaniquement avec la barrière thermique menant à sa dégradation partielle voire totale. A cause de ces dégradations, les pièces métalliques sous-jacentes ne sont plus protégées, avec des conséquences pouvant aller jusqu'à l'arrêt des réacteurs. Par exemple, l'éruption du volcan Eyjafjallajökull, en 2010, a conduit à des interdictions de vols pendant plusieurs jours, avec des conséquences économiques évaluées à 1,27 milliards d'euros pour les compagnies aériennes selon l'Association Internationale du Transport Aérien.

Ainsi, un axe de recherches (*cf. Chapitre 4*) lié à cette thématique est étudié dans le cadre de cette thèse. L'objectif est de réaliser des revêtements anti-CMAS performants et durables permettant de protéger les barrières thermiques de l'infiltration des CMAS. Mais, avant d'élaborer ces revêtements, une étude des mécanismes d'interaction CMAS/anti-CMAS est nécessaire afin de choisir le système anti-CMAS le plus prometteur (*cf. Chapitre 4*). Plusieurs systèmes anti-CMAS ont été sélectionnés, dont l'yttrine  $Y_2O_3$ , le zirconate de

gadolinium  $Gd_2Zr_2O_7$  et le zirconate d'yttrium  $Y_2Zr_2O_7$ , et seront caractérisés par des attaques de CMAS modèle synthétisé au laboratoire (*cf. Chapitre 4*).

Enfin, bien que le procédé sol-gel soit innovant et prometteur pour ce type d'applications, il comporte certains inconvénients : par exemple il nécessite, lors de la synthèse, des contrôles réguliers des taux d'humidité et de la température ou encore la mise au point d'un protocole de séchage spécifique pour éviter toute fissuration des revêtements, ainsi que la prise en compte de la présence de zones de rétention du sol sur les pièces de forme complexe. C'est pourquoi, une autre technique, issue elle-aussi de la voie humide, a fait l'objet d'investigations et pourrait être utilisée pour élaborer et réparer des barrières thermiques avec des propriétés anti-CMAS. Il s'agit de l'électrophorèse. Ainsi, le dernier axe de cette thèse (*cf. Chapitre 5*) se penche sur l'élaboration de ces systèmes par électrophorèse en soulignant les avantages du procédé et ses limites.

Au final, les trois chapitres « résultats » (*i.e.* 3, 4 et 5) de la thèse cherchent à couvrir diverses problématiques (à la fois matériaux et procédés) liées à l'application barrière thermique. L'objectif est de proposer des revêtements architecturés multifonctionnels (durée de vie élevée en oxydation cyclique, résistance aux CMAS, ...) élaborés par des procédés modulables et reproductibles, dont les coûts restent compatibles avec une mise en œuvre industrielle.



## Chapitre 1 : Revue bibliographique

Comme précisé dans l'*Introduction générale*, les objectifs de cette thèse sont de balayer divers aspects de l'application « barrière thermique », que ce soit en termes de matériaux et leurs procédés d'élaborations, les propriétés en vieillissement sous l'action de la température, de l'oxydation et de la corrosion en présence de CMAS.

Cette « revue bibliographique » cherche à rassembler le maximum de références sur ces sujets afin de pouvoir étayer le travail réalisé. Cette thèse poursuit les travaux menés depuis plus de dix ans au laboratoire CIRIMAT sur l'application « barrière thermique » par de nombreux docteurs : Céline Viazzi, Justine Fenech, Lisa Pin, Guillaume Pujol, Fabien Blas et bien d'autres ...

Cette revue bibliographique s'attache à décrire les systèmes barrières thermiques utilisés dans les turbomachines, à indiquer leurs modes de dégradations et les solutions développées jusqu'à présent pour limiter ces endommagements. Les différentes techniques d'élaboration utilisées industriellement sont également décrites ainsi que les modes d'élaboration par voie sol-gel et électrophorèse qui sont développés au laboratoire et qui sont utilisés pour ces travaux de thèse. Bien que les principaux modes d'endommagements rencontrés en service soient énoncés, l'accent est mis sur le vieillissement et la corrosion à hautes températures de la barrière thermique. Un focus sera aussi apporté sur le renforcement mécanique des céramiques à base de zircon et sur les systèmes anti-CMAS pour barrières thermiques.

## Sommaire

<b>A) Généralités sur les barrières thermiques.....</b>	<b>26</b>
<b>1) Les barrières thermiques dans les turbomachines.....</b>	<b>26</b>
<b>2) Description du système barrière thermique .....</b>	<b>28</b>
a) Le superalliage base nickel .....	29
b) La couche de liaison.....	30
c) La couche intermédiaire d'oxyde d'aluminium .....	32
d) Le revêtement céramique.....	32
<b>3) Procédés industriels de mise en œuvre du revêtement barrière thermique .....</b>	<b>35</b>
a) Projection plasma sous atmosphère - APS .....	35
b) Dépôt en phase vapeur assisté par faisceau d'électrons - EBPVD.....	36
<b>4) Modes de dégradation en service des barrières thermiques .....</b>	<b>38</b>
a) Le rumpling .....	38
b) Ecaillage des barrières thermiques .....	39
c) Vieillissement .....	42
d) Infiltration des CMAS.....	42
e) L'érosion .....	43
<b>B) Céramiques en zircono yttrée pour l'application barrière thermique.....</b>	<b>44</b>
<b>1) Structure de la zircono yttrée pour l'application BT.....</b>	<b>44</b>
<b>2) Renforcement de revêtements céramiques à l'aide de fibres .....</b>	<b>48</b>
<b>C) Systèmes pour la protection anti-CMAS des barrières thermiques.....</b>	<b>51</b>
<b>1) Origine de l'endommagement par les CMAS .....</b>	<b>51</b>
<b>2) Mécanismes d'endommagement des barrières thermiques YSZ.....</b>	<b>52</b>
a) Dégradation thermomécanique .....	52
b) Dégradation thermochimique .....	54
<b>3) Protection des barrières thermiques par un revêtement anti-CMAS .....</b>	<b>55</b>
a) Critères de performances .....	55
b) Revêtements anti-CMAS les plus performants .....	56
c) Les anti-CMAS étudiés : les zirconates $Gd_2Zr_2O_7$ et $Y_2Zr_2O_7$ .....	57
d) Produits de réactions formés lors d'une attaque par les CMAS .....	66
e) Conclusion partielle .....	77
<b>D) Procédés d'élaboration de céramiques par voie humide.....</b>	<b>78</b>
<b>1) Procédé sol-gel .....</b>	<b>78</b>
a) Principe .....	78
b) Les étapes du procédé sol-gel .....	79
c) Techniques de dépôt.....	82
d) Elaboration de revêtements barrière thermique par voie sol-gel.....	84

e) Elaboration de revêtements anti-CMAS par voie sol-gel.....	86
<b>2) L'électrophorèse.....</b>	<b>86</b>
a) Principe.....	87
b) Mécanismes.....	87
c) Cinétiques.....	88
d) Paramètres clés influençant les dépôts électrophorétiques.....	89
e) Elaboration de revêtements barrière thermique par électrophorèse.....	92
f) Elaboration de revêtements anti-CMAS par électrophorèse.....	95
<b>E) Vers mes travaux de thèse.....</b>	<b>96</b>
<b>1) Résumé des travaux précédents du CIRIMAT sur l'application barrière thermique.....</b>	<b>96</b>
<b>2) Axe 1 : Barrières thermiques à hautes performances élaborées par voie sol-gel à partir de poudres commerciales (Chapitre 3).....</b>	<b>97</b>
<b>3) Axe 2 : Revêtements anti-CMAS élaborés sur des barrières thermiques et compréhension des mécanismes d'action anti-CMAS (Chapitre 4).....</b>	<b>99</b>
<b>4) Axe 3 : Réparation des barrières thermiques par électrophorèse (Chapitre 5)....</b>	<b>99</b>
<b>5) Axe 4 : Caractérisation d'un système « barrières thermiques » avec des propriétés anti-CMAS en conditions réelles (Chapitre 5).....</b>	<b>99</b>

## A) Généralités sur les barrières thermiques

### 1) Les barrières thermiques dans les turbomachines

Les barrières thermiques (BT) permettent de réduire la température en surface des pièces métalliques. Elles sont situées dans les zones les plus chaudes des moteurs d'avions : la chambre de combustion et les aubes de turbines haute pression, haute température (pales HP/HT) (cf. Figure 1).

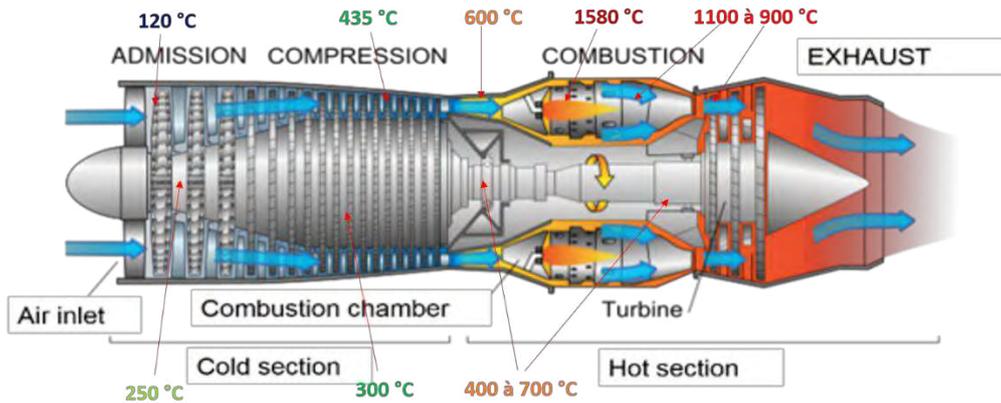


Figure 1 : Schéma d'un turboréacteur [1]

Les aubes de turbine sont composées de superalliages à base de nickel. Ces pièces métalliques ont été largement optimisées en termes de composition chimique et de caractéristiques structurales. Leur design a aussi été amélioré en intégrant des circuits internes de refroidissement (cf. Figure 2) : l'air froid provenant du flux d'air traversant le compresseur est injecté au sein de l'aube pour abaisser la température des parois internes. Ainsi, la tenue en fluage a été améliorée et la température d'utilisation de ces pièces a pu être augmentée.

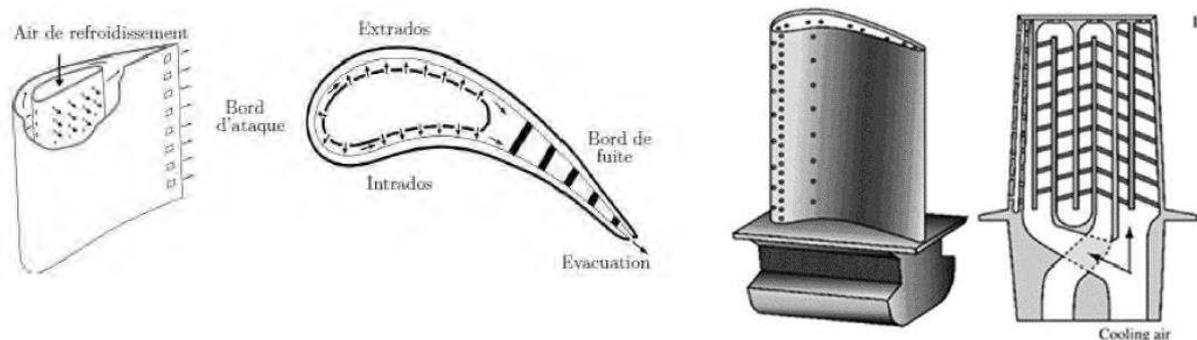


Figure 2 : Refroidissement par impact de jets [2], système de refroidissement interne et externe d'une aube de turbine pour sections HP/HT [3]

Dorénavant, pour continuer à améliorer le rendement de ces pièces et simplifier leur design, il est impératif d'optimiser le système barrière thermique et notamment les revêtements céramiques déposés à la surface des alliages afin de les protéger.

L'intégration des barrières thermiques constitue une avancée majeure dans l'utilisation des superalliages à hautes températures [5]. L'utilisation des barrières thermiques permet d'augmenter les températures de fonctionnement des turbomachines et donc la poussée des

moteurs (« thrust »), de prolonger la durée de vie des pièces métalliques, de simplifier les systèmes de refroidissement et donc de diminuer leurs coûts, et de diminuer la quantité d'air prélevée pour refroidir les pièces. (cf. Figure 3).

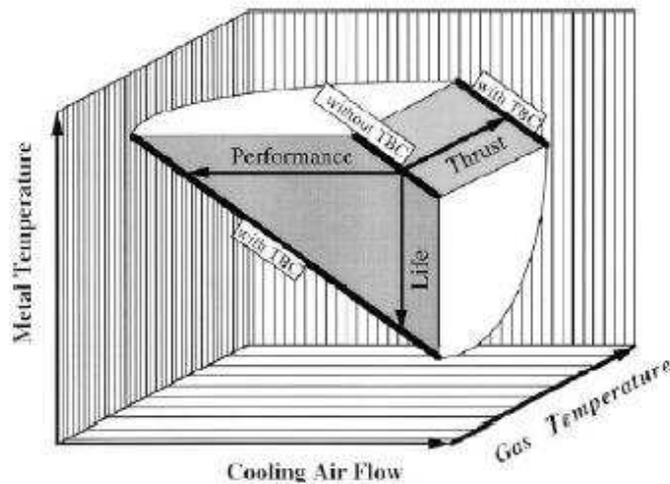


Figure 3 : Gain de performance, durée de vie et fiabilité des systèmes barrières thermiques grâce aux barrières thermiques [4]

L'utilisation de barrières thermiques, a permis d'optimiser les températures de fonctionnement et donc les rendements des turbomachines (cf. Figure 4). Ainsi, les systèmes barrières thermiques ont permis une avancée majeure dans le domaine des matériaux pour turbines à gaz dans les secteurs de la propulsion aéronautique et maritime ou encore pour l'utilisation de turbines terrestres pour la production d'énergie [4]–[16].

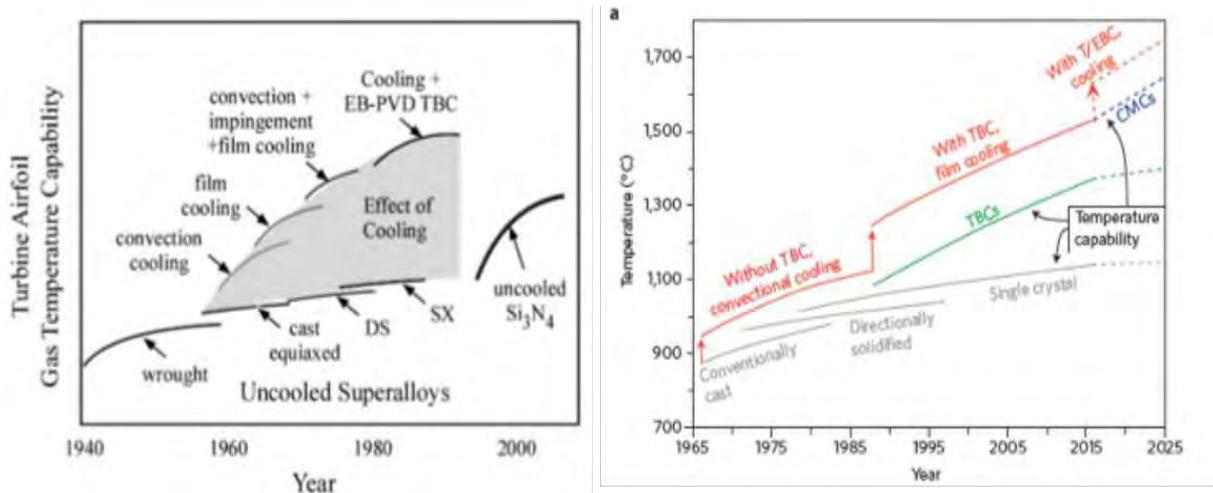


Figure 4 : Optimisation des systèmes barrières thermiques sur pales de turbines pour la propulsion aéronautique [1] [2]

La barrière thermique doit protéger le superalliage pour des durées de service et un nombre de cycles thermiques établis en fonction de l'application désirée. Les turbines à gaz terrestres supportent des températures de 900 à 1100 °C durant des durées de services de l'ordre de plusieurs dizaines, voire centaines de milliers d'heures, mais avec un nombre de cycles limités dépendant des arrêts liés à la maintenance. Pour l'application « turbines aéronautiques » visée dans le cadre de cette thèse, les durées de services sont de l'ordre de quelques milliers à dizaines de milliers d'heures à des températures importantes de l'ordre de 1000 à 1300 °C pour les applications civiles et de l'ordre de 1500 à 1600 °C pour les

applications militaires, mais avec un nombre de cycles élevés correspondant aux séries de décollage-atterrissage [18].

Ainsi, les barrières thermiques sont des composants critiques des moteurs d'avions. En permettant l'augmentation des températures de fonctionnement, les barrières thermiques pourront être intégrées dans des environnements où les gaz de combustion peuvent atteindre des températures supérieures à la température de fusion des pièces métalliques protégées. Par conséquent, il est indispensable de garantir l'intégrité de la barrière thermique au cours de la durée de service de la turbomachine, afin d'éviter que l'ensemble de la turbomachine ne subisse un endommagement critique [19], [20].

## 2) Description du système barrière thermique

Les systèmes barrières thermiques, déposés sur les pales de turbine HP/HT des turbomachines, sont des systèmes multicouches composés de différents matériaux (cf. Figure 5) :

- Un superalliage à base de nickel assurant la bonne tenue mécanique du système à haute température,
- Une couche de liaison, revêtant la surface du superalliage, améliorant la résistance à l'oxydation de l'alliage, et permettant la formation de la couche TGO grâce à la diffusion de l'oxygène,
- Une couche intermédiaire d'oxyde d'alumine de phase  $\alpha$  à croissance lente appelée TGO (Thermally Grown Oxide), formée à partir de la couche de liaison, optimisant l'adhérence et l'accommodation des contraintes thermomécaniques entre le revêtement céramique et le superalliage, et étant une barrière à la diffusion de l'oxygène.
- Un revêtement céramique, constitué généralement de zircone yttrée partiellement stabilisée (YSZ ou YPSZ), ayant une faible conductivité thermique lui conférant un gradient thermique élevé de l'ordre de  $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\mu\text{m}$ , jouant donc le rôle d'isolant thermique et protégeant la pièce métallique des gaz de combustion. Ce revêtement céramique est communément appelé barrière thermique.

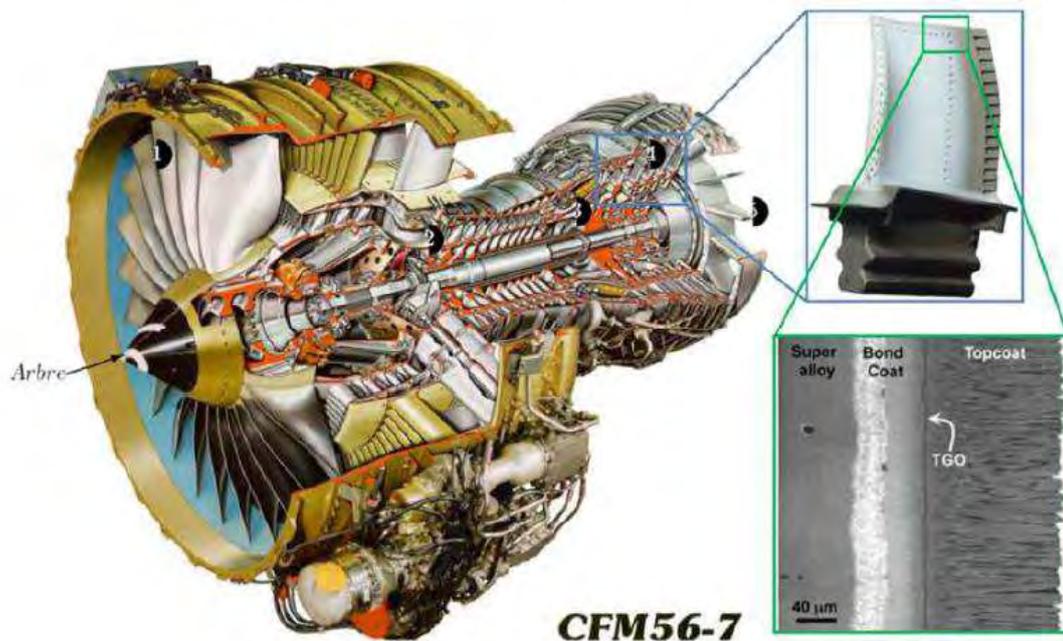


Figure 5 : Ecorché d'un moteur CFM56-7 pour section HP/HT, aube de turbine, observation par microscopie MEB-FEG d'une barrière thermique élaborée par EBPPVD [3]

### a) Le superalliage base nickel

Grâce à l'évolution des procédés d'élaboration, la microstructure des superalliages à base de nickel a pu être optimisée afin de pouvoir supporter l'augmentation des températures de fonctionnement des turbomachines (cf. Figure 6).

Le superalliage à base de nickel se caractérise par un excellent comportement mécanique à haute température et une très bonne résistance à l'oxydation et à la corrosion pour des températures supérieures à 650 °C. Sa résistance mécanique est due à la précipitation de la phase durcissante  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al au sein de la matrice  $\gamma$ -Ni de type austénitique (cf. Figure 7).

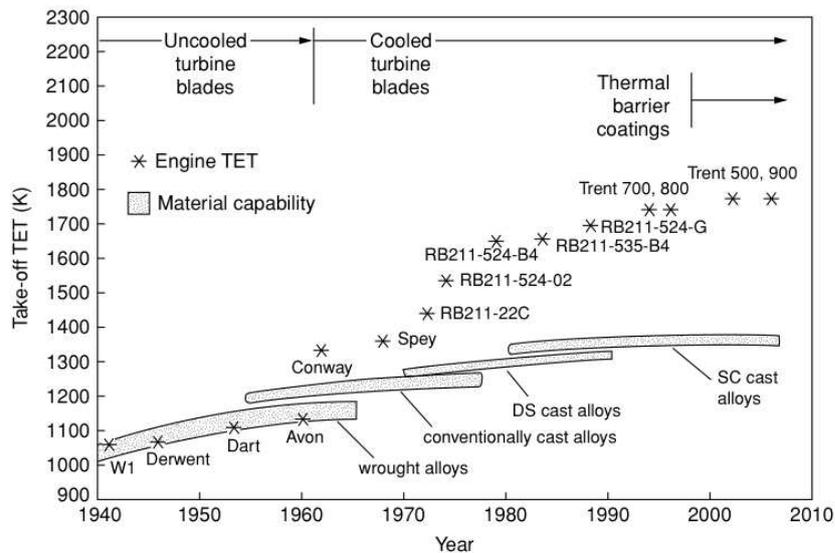


Figure 6 : Evolution de la température d'entrée des turbines des moteurs civils de Rolls Royce de 1940 à nos jours [21]

Dans les années 1960, le procédé de fabrication par coulée pour la solidification dirigée a permis d'obtenir des aubes de turbines possédant une structure colonnaire où les grains étaient orientés selon l'axe de l'aube [22]. L'élimination des joints de grains perpendiculaires à la direction principale de sollicitation permet une meilleure résistance au fluage. Grâce au procédé Bridgman, il est possible de fabriquer des pièces sans joints de grains ou monocristallines dont les propriétés mécaniques sont ainsi optimisées [23]. Un sélecteur de grains est ajouté au procédé de solidification dirigée. Les superalliages obtenus possèdent une précipitation ordonnée et cohérente de la phase cubique  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al au sein de la matrice  $\gamma$ -Ni monocristalline de phase cubique face centrée. Le renforcement du matériau dépend de la fraction volumique, de la taille et de l'espacement des précipités.

Grâce à plusieurs traitements thermiques, le matériau devient uniforme et homogène, les précipités voient ainsi leur taille et leur orientation optimisées. Le superalliage comprend alors une fraction volumique de précipités pouvant atteindre 70 % et une distribution de particules cubiques de taille comprise entre 0.35  $\mu\text{m}$  et 0.6  $\mu\text{m}$  [3], [22].

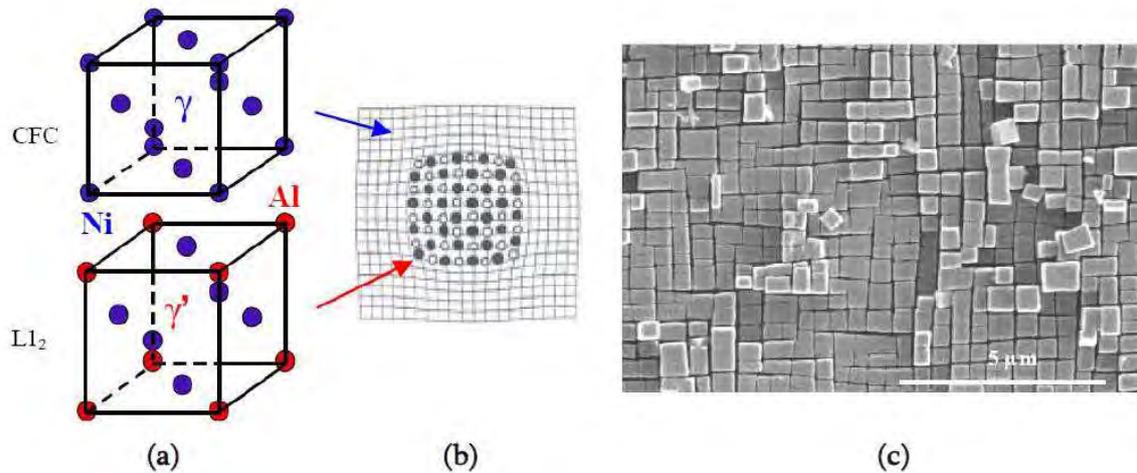


Figure 7 : Microstructure d'un superalliage à base de nickel (a) mailles  $\gamma$  et  $\gamma'$  (b) cohérence avec la matrice (c) observation par microscopie MEB-FEG d'un superalliage monocristallin MC2 après attaque positive qui dissout la phase gamma[24]

La composition des superalliages a elle aussi été optimisée. Ainsi, différents éléments d'addition composent le superalliage à base de nickel comme :

- l'aluminium, le chrome, le cobalt, le tungstène, le molybdène : renforçant mécaniquement la matrice  $\gamma$ -Ni,
- le titane, le tantale : renforçant mécaniquement les précipités  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al.

Le chrome et l'aluminium servent aussi à améliorer la résistance à la corrosion et à l'oxydation. Ces superalliages sont dits de première génération. Les superalliages de deuxième génération sont constitués d'environ 3 %m de rhénium. Le rhénium ralentit la croissance des précipités  $\gamma'$  ce qui permet d'optimiser les propriétés mécaniques du superalliage final. Il existe d'autres superalliages : de 3<sup>ème</sup> et 4<sup>ème</sup> génération, qui sont composés de rhénium, de ruthénium, grâce auxquels les propriétés mécaniques sont encore optimisées [25], [26]. Néanmoins, les compositions des superalliages de première et deuxième générations sont préférées du fait de l'approvisionnement difficile et des coûts élevés du rhénium et du ruthénium.

De nouveaux éléments d'addition sont aussi ajoutés : le hafnium et l'yttrium en faibles quantités permettent un meilleur comportement en oxydation [25]. Du soufre (< ppm atomique) et du carbone (0.05 %m) [25] sont également présents en faibles teneurs pour améliorer la mise en forme des superalliages mais il est impératif de les ajouter en très faible quantité pour limiter leur effet néfaste sur la résistance à l'oxydation [27].

Dans cette étude, les superalliages à base de nickel utilisés sont des superalliages à base de nickel monocristallins de première génération (AM1) fournis par le groupe Safran (*cf. Tableau 1*).

Tableau 1 : Composition chimique du superalliage à base de nickel AM1 de première génération

Éléments	Ni	Co	Cr	Mo	W	Al	Ti	Ta	C	S
%m	Base	6.5	7.5	2.0	5.5	5.3	1.2	8.0	< 0.01	< 0.4 ppm

## b) La couche de liaison

Les superalliages à base de nickel doivent être protégés de l'oxydation. Le revêtement céramique, généralement en zirconne yttrée, déposé en surface n'empêche pas la diffusion de l'oxygène jusqu'au substrat en raison de sa porosité et des propriétés de conduction de

l'oxygène au sein du matériau. Une couche intermédiaire appelée couche de liaison, est donc ajoutée à l'interface entre le substrat métallique et le revêtement céramique.

Cette couche de liaison sert de protection contre l'oxydation et la corrosion à hautes températures. En outre, elle permet une bonne accommodation des contraintes thermomécaniques entre le superalliage à base de nickel et la barrière thermique du fait de valeurs de coefficients de dilatation thermique similaires (cf [Tableau 2](#)) [28]. Le matériau de cette couche est fortement aluminifère, *i.e.* il joue le rôle de réservoir en aluminium. Grâce à la diffusion de l'oxygène au travers du revêtement céramique, une couche d'oxyde intermédiaire d'alumine  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, appelée TGO ou Thermally Grown Oxide, est formée. Cette couche permet l'ancrage de la barrière thermique au substrat [17].

**Tableau 2 : Coefficients de dilatation thermique des différents matériaux du système barrière thermique [28]**

	Coefficient de dilatation thermique ( $10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )
<b>Superalliage à base de nickel</b>	14
<b>Couche de liaison</b>	13 – 16
<b>Couche intermédiaire d'oxyde d'alumine <math>\alpha</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> TGO</b>	8-9
<b>Barrière thermique YSZ</b>	11 - 13

Ainsi, la composition et la microstructure de la couche de liaison sont primordiales, en effet, de leurs qualités dépend la croissance (structure + morphologie) de la couche intermédiaire d'oxyde d'alumine TGO, donc du comportement de la barrière thermique en oxydation cyclique et ainsi de la durée de vie des systèmes [28]. Cette couche voit sa composition évoluer en conditions de services à cause des phénomènes d'oxydation et d'inter-diffusion avec le substrat. Il existe deux principales catégories de couches de liaison : MCrAlY et (Ni,Pt)Al [17].

La première catégorie comprend le système MCrAlY où M correspond aux éléments de nickel (Ni), de cobalt (Co). Ce revêtement est généralement élaboré par projection plasma à basse pression ou par EBPVD. Ce revêtement est donc réalisé avec un apport de matière, il n'y a pas de processus de diffusion. Ainsi, les revêtements peuvent être conçus avec des compositions variées et avec une épaisseur plus élevée que dans le cas des systèmes d'aluminure de nickel modifié au platine. Il est généralement composé de précipités  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al au sein d'une matrice  $\gamma$ -Ni avec une dispersion de précipités de phases  $\beta$ -NiAl de structure cubique simple (solution solide de structure cubique à faces centrées de nickel, chrome, et/ou cobalt). Les précipités permettent le durcissement structural et optimisent les propriétés mécaniques des alliages MCrAlY.

La deuxième catégorie est un système d'aluminure de nickel modifié au platine (Ni, Pt)Al. Une fine couche de platine est déposée en surface du superalliage par électrodéposition (5-10  $\mu\text{m}$ ) suivie par un traitement thermique de diffusion sous vide, ensuite une aluminisation est réalisée par cémentation ou par dépôt chimique en phase vapeur CVD. L'aluminium diffuse vers le superalliage à base de nickel formant des précipités avec les éléments lourds (Ta, Mo, ...) présents initialement et le nickel diffuse vers la surface où il réagit avec l'aluminium et le platine pour former la phase  $\beta$ -(Ni, Pt)Al de structure cubique centrée.

Les couches de liaisons utilisées dans cette étude sont de type  $\beta$ -(Ni,Pt)Al (élaborées par Safran).

### c) La couche intermédiaire d'oxyde d'aluminium

La couche intermédiaire d'oxyde d'aluminium est formée à partir de la diffusion de l'oxygène au travers du revêtement céramique jusqu'à la couche de liaison. Cette couche d'alumine  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  est également nommée couche TGO ou Thermally Grown Oxide. Elle joue le rôle de barrière à la diffusion de l'oxygène vers la pièce métallique et limite ainsi les phénomènes d'oxydation.

Elle est réalisée grâce à un traitement de pré-oxydation du substrat avant élaboration de la barrière thermique. Il est primordial d'obtenir une couche d'alumine de phase  $\alpha$ . En effet, la croissance de cet oxyde est lente et permet donc de conserver l'ancrage de la barrière thermique sur le superalliage à base de nickel [17].

Lors de la pré-oxydation du substrat métallique, différentes alumines métastables peuvent se former à une température inférieure à 1100 °C :  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  et  $\Theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  [29], [30], tandis que l'alumine stable  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  se forme irréversiblement à une température supérieure à 1100 °C. Les alumines métastables ont une croissance plus rapide que celle de l'alumine stable comme le montrent les diagrammes Transformation-Temps-Température [31].

De plus, ils présentent une mauvaise adhérence, une porosité intrinsèque, des changements volumétriques et morphologiques lors de leur transformation vers la phase stable. Ainsi, il est impératif d'éviter la formation de ces phases métastables lors de l'élaboration des systèmes barrières thermiques.

Pour respecter ces critères, la pré-oxydation est généralement réalisée sous air synthétique à 950 °C pendant 2 h sous vide secondaire  $5.10^{-4}$  mbar [32]. Dans cette étude, une pré-oxydation à pression atmosphérique a été réalisée, après validation de la formation exclusive de la phase  $\alpha$  (cf. Chapitre 3).

### d) Le revêtement céramique

Le revêtement céramique, généralement nommé barrière thermique, isole thermiquement la pièce métallique sous-jacente et la protège de la corrosion et de l'oxydation à hautes températures dans un environnement extrêmement agressif. Grâce à cette céramique, les températures de fonctionnement des superalliages peuvent être très élevées dépassant même les températures de fusion des matériaux métalliques.

Pour ce faire, le revêtement céramique doit respecter un certain nombre de critères [33] :

- Faible conductivité thermique
- Inertie chimique vis-à-vis des gaz de combustion
- Coefficient de dilatation thermique proche de celui du superalliage à base de nickel ( $14 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ).

Il existe plusieurs compositions pouvant être utilisées dans l'application barrière thermique : des matériaux à base de zircono yttrio co-dopés avec des lanthanides (Gd, Sm, Yb, Dy, Er), les pyrochlores à base de zircono et des lanthanides comme Sm, Gd, La ou Nd, des magnétoplombites  $\text{LaMAl}_{11}\text{O}_{19}$  ou des pérovskites [34] (cf. Figure 8). Pour tous ces matériaux, le gradient thermique est important, la réduction de la température est estimée à environ 1 °C/ $\mu\text{m}$  au sein de la barrière thermique.

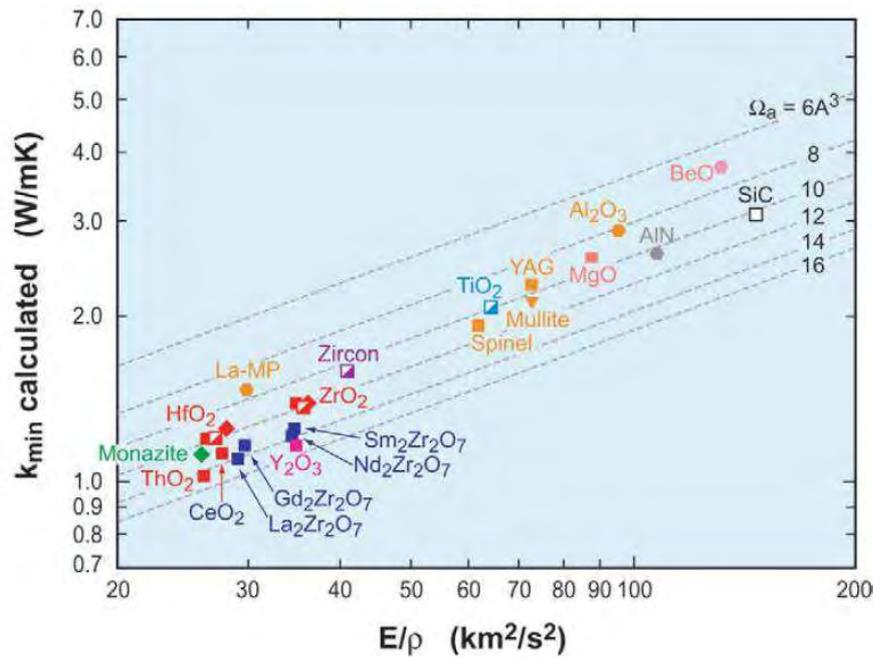


Figure 8 : Conductivités thermiques en fonction du module d'Young et de la densité pour des céramiques utilisées pour élaborer des barrières thermiques [5]

Parmi les céramiques de faible conductivité thermique, la zircone est un excellent candidat puisqu'elle est aussi compatible thermodynamiquement avec l'alumine de la couche intermédiaire TGO. En outre, la zircone yttrée est stable, et inerte physiquement et chimiquement à hautes températures dans un environnement extrêmement agressif et critique, surtout avec des gaz de combustion. Ce matériau est donc un matériau incontournable pour son application dans les systèmes barrières thermiques.

Toutefois il doit être stabilisé par des éléments d'addition pour pouvoir être utilisé comme barrière thermique. En effet, ce matériau possède trois formes cristallographiques : monoclinique (m) depuis les basses températures jusqu'à environ 1170 °C, quadratique (t) entre 1170 °C et 2370 °C et cubique (c) jusqu'au point de fusion vers 2710 °C (cf. Figure 9).



Figure 9 : Equilibre des phases allotropiques de la zircone sous pression atmosphérique

La transition de la phase quadratique en phase monoclinique est une transformation réversible de type martensitique. Cette transformation est athermique, sans diffusion, et elle provoque un changement brutal de la structure cristalline du matériau [35]. La transformation martensitique est quasi-instantanée grâce à l'absence de diffusion. Néanmoins, elle engendre une modification brutale du volume de maille de l'ordre de 4 à 5 % (cf. Figure 10).

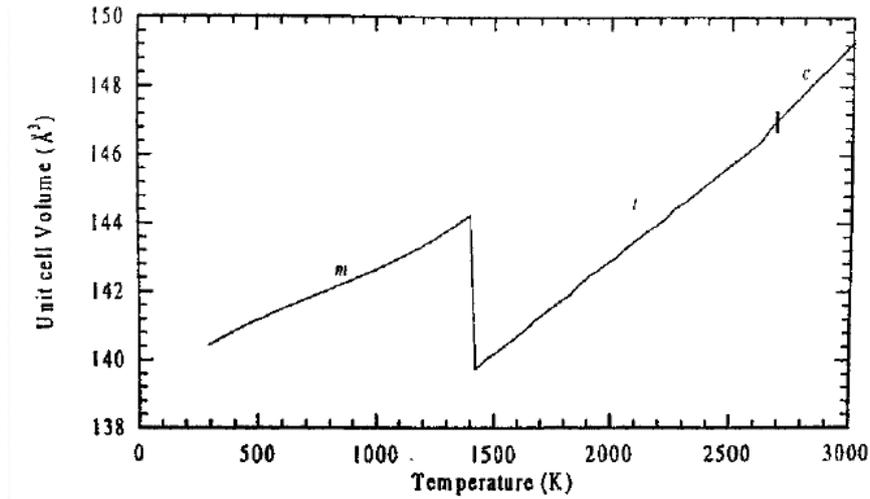


Figure 10 : Evolution du volume de la maille de la zircone lors du chauffage [1]

A cause de ces phénomènes, cette transformation induit des contraintes internes menant à la dégradation de la céramique. Ainsi, la zircone pure ne peut être utilisée pour une application barrière thermique car le système est soumis à de nombreuses sollicitations thermiques à hautes températures de manière cyclique.

Il est donc nécessaire d'ajouter au sein de la structure cristalline de la zircone des dopants pour la stabiliser partiellement ou totalement en structures quadratique t ou cubique c. Pour ce faire, de nombreux oxydes sont utilisés à base de lanthanides et de terres rares comme le gadolinium Gd, le samarium Sm, le scandium Sc, l'yttrium Y, le cérium Ce, ..., menant à la formation de différents matériaux pouvant être utilisés pour une application barrière thermique qui seront décrits ultérieurement. Dans les années 70, les premiers systèmes envisagés pour l'élaboration de barrières thermiques sur les aubes, sont composés de zircone stabilisée partiellement voire totalement par des oxydes de magnésium MgO et de calcium CaO [36]. Mais, ces systèmes ne peuvent être utilisés que jusqu'à 950 °C, au-delà de cette température, le matériau est déstabilisé par une décomposition eutectoïde. Par contre, dans le cas d'une zircone stabilisée à l'yttrine, la température du palier eutectoïde est de l'ordre de 1500 °C donc la décomposition n'a pas lieu, ainsi, les motoristes ont choisi d'utiliser la zircone stabilisée à l'yttrine pour l'application barrière thermique.

Une description plus détaillée de la zircone yttrée stabilisée et de ses transformations de phase en fonction du taux de dopage sera présentée ultérieurement (cf. §.4.c).

Il est primordial de noter que bien que les performances des barrières thermiques dépendent du matériau utilisé et de ses propriétés intrinsèques, la microstructure du revêtement céramique joue tout autant un rôle dans la durée de vie du système final en conditions de services. La microstructure du revêtement céramique est liée au procédé d'élaboration utilisé.

A titre d'exemple la variation de la conductivité des revêtements YSZ obtenus par deux procédés d'élaboration différents est présentée ci-dessous (cf. Figure 11) La conductivité thermique est la plus faible pour les revêtements réalisés par projection plasma (Plasma Sprayed TBC, ou 7YSZ APS coating) alors que la conductivité des revêtements réalisés par EB-PVD (EB-PVD TBC ou 7YSZ PVD Coating) est intermédiaire entre celle de la zircone dense et celle de YSZ APS.

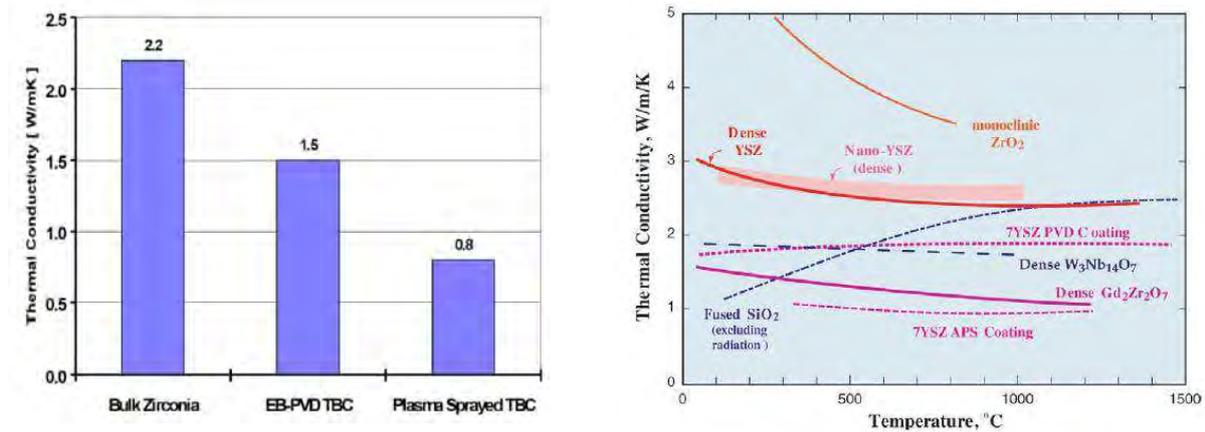


Figure 11 : a) Evolutions de la conductivité thermique de la zircone yttrée stabilisée sous différentes formes et en fonction du procédé [6], b : [5]

Les deux procédés en question sont ceux actuellement industrialisés pour l'élaboration des BT. Le principe de dépôt et les morphologies spécifiques à chacun de ces deux procédés d'élaboration, sont présentés dans le paragraphe suivant.

### 3) Procédés industriels de mise en œuvre du revêtement barrière thermique

A l'heure actuelle, les barrières thermiques sont principalement réalisées industriellement par des procédés issus de la voie sèche : la projection plasma [8] et le dépôt en phase vapeur assisté par un faisceau d'électrons EBPVD [37] conférant aux revêtements céramiques une morphologie directionnelle. Néanmoins, de nouveaux procédés issus de la voie sèche, comme le dépôt chimique en phase vapeur aux organométalliques MOCVD (Metalorganic Chemical Vapour Deposition), ou le frittage flash (Spark Plasma Sintering) SPS peuvent aussi être utilisés pour élaborer des barrières thermiques.

Nous nous limitons dans ce paragraphe aux deux procédés industriels : la projection plasma APS et le dépôt en phase vapeur EBPVD. Cependant, des procédés de la voie humide, comme le procédé sol-gel et l'électrophorèse, sont également mis en œuvre pour fabriquer des barrières thermiques [1], [32], [38]–[40]. Ils seront décrits ultérieurement dans ce chapitre.

#### a) Projection plasma sous atmosphère - APS

La projection plasma, aussi appelée APS (Atmospheric Plasma Spray), est un procédé issu de la voie sèche utilisé industriellement pour réaliser des barrières thermiques de plusieurs centaines de micromètres au sein des chambres de combustion des turbomachines, *i.e.* des pièces peu sollicitées mécaniquement et exposées à de hautes températures.

Le matériau est introduit sous forme pulvérulente dans le jet d'une torche à plasma. Le jet de la torche est généré à partir d'un arc électrique entre l'anode et la cathode d'une torche, cet arc ionise alors le mélange gazeux soufflé au travers de cet arc. Les particules de poudre, ayant une taille comprise entre 1 et 50  $\mu\text{m}$ , sont alors fondues complètement ou partiellement par le jet plasma ayant une température pouvant atteindre une température de 20000 K et une vitesse de l'ordre de 400 à 1000 m/s; puis elles sont projetées sous forme de gouttelettes en direction du substrat à revêtir. Ce dernier est préparé préalablement pour augmenter sa rugosité et donc l'adhérence mécanique du revêtement. Les particules fondues heurtent le substrat sous forme de gouttelettes, s'agglomèrent sur la surface du substrat sous forme de strates ou de lamelles et subissent alors un refroidissement rapide par trempe sur le substrat.

Le dépôt a donc une morphologie lamellaire : les lamelles sont superposées les unes sur les autres et parallèles à la surface du substrat. Certaines lamelles sont composées de particules non complètement fondues et entre ces lamelles, il peut y avoir du vide dû à l'agencement des particules fondues. Ce revêtement comporte des microfissures dues à la trempe ayant lieu lors de l'impact sur le substrat. La porosité de ce type de revêtement est comprise entre 10 % et 20 % et est normale au flux de chaleur (cf. Figure 12 et Figure 13) [14].

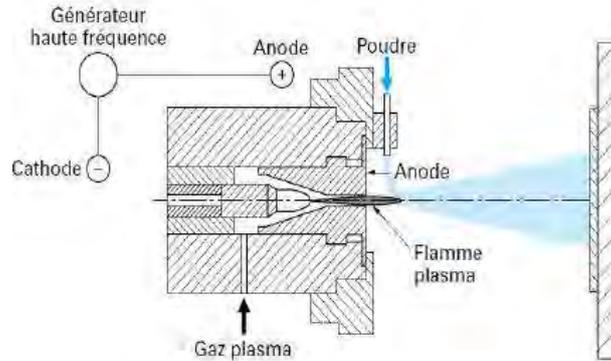


Figure 12 : Principe de la projection plasma APS [32]

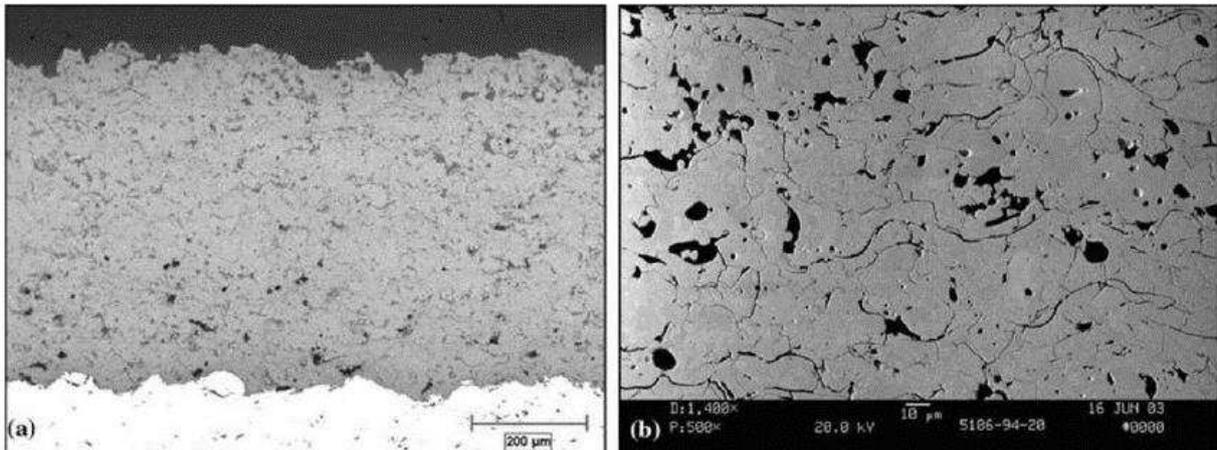


Figure 13 : Morphologie d'une barrière thermique élaborée par APS [41]

De par sa morphologie lamellaire, le revêtement céramique acquiert une faible conductivité thermique comprise entre  $0.8$  et  $1.1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  (cf. Figure 11) [6]. Néanmoins, cette morphologie lamellaire n'est pas favorable à la durée de vie de la barrière thermique à cause de la dilatation thermique du substrat, et des contraintes mécaniques importantes se développant à hautes températures. Ce procédé a l'avantage de présenter des coûts de production relativement bas par rapport à d'autres procédés issus de la voie sèche comme l'EBPVD. En outre, des études sont en cours pour améliorer les performances des revêtements APS, par exemple par l'élaboration de revêtements à microstructure colonnaire grâce à une projection plasma axiale de suspensions.

## b) Dépôt en phase vapeur assisté par faisceau d'électrons - EBPVD

Le procédé de dépôt en phase vapeur assisté par un faisceau d'électrons, également nommé EBPVD (Electron Beam Physical Vapor Deposition) est une technique issue de la voie sèche principalement utilisée industriellement pour réaliser les barrières thermiques sur les aubes de turbines, *i.e.* les pièces sollicitées mécaniquement avec des contraintes de type fatigue-fluage à hautes températures, au sein des turbomachines.

Ces dépôts sont réalisés dans une enceinte sous un vide secondaire où se trouve une cible du matériau à déposer. Ce matériau est vaporisé grâce à un faisceau d'électrons. La vapeur se condense alors sur la pièce à recouvrir. Les espèces vaporisées réagissent avec un gaz pour former le matériau recherché en phase gazeuse ou directement sur le substrat. Contrairement au procédé précédemment décrit, la microstructure du revêtement est colonnaire (cf. Figure 14). Les colonnes sont agencées parallèlement les unes aux autres et sont perpendiculaires au substrat.

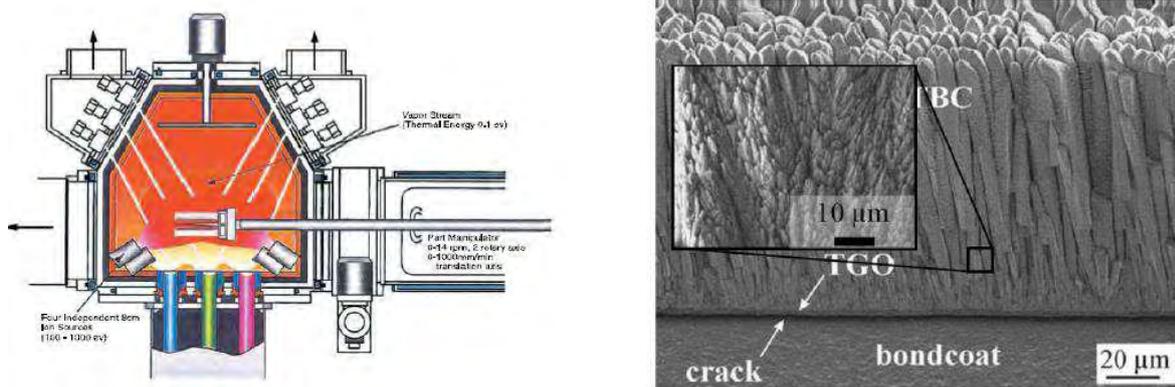


Figure 14 : Principe du dépôt en phase vapeur assisté par un faisceau d'électrons EBPVD et morphologie d'une barrière thermique élaborée par EBPVD [41], [42]

Grâce à cette microstructure, le revêtement acquiert une meilleure accommodation des contraintes thermomécaniques et une meilleure résistance à l'érosion [43]–[45]. Il présente donc une bonne durée de vie. Néanmoins, la porosité inter-colonnaire favorise les transferts de la chaleur jusqu'à la surface du substrat sous-jacent. Ainsi, la conductivité thermique est plus élevée que celle des revêtements réalisés par APS, elle est comprise entre 1.5 et 1.9  $W.m^{-1}.K^{-1}$  (cf. Figure 11).

Afin de réduire la conductivité thermique du revêtement céramique, le procédé EBPVD a été amélioré pour obtenir des barrières thermiques ayant une microstructure en « zigzag » [46] ou même stratifiée [47] (cf. Figure 15).

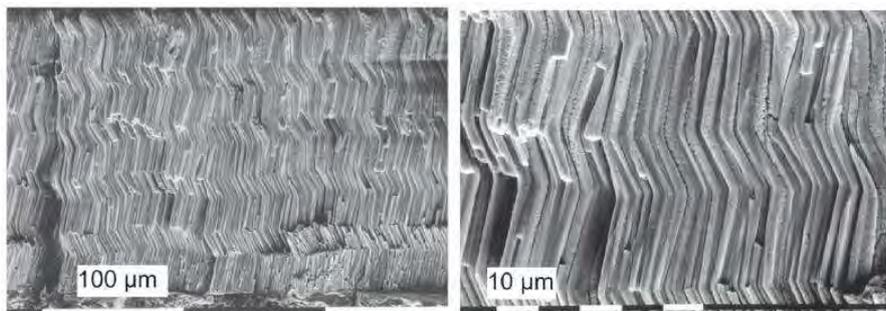


Figure 15 : Micrographies d'une barrière thermique élaborée par EBPVD avec une morphologie en zigzag : vue d'ensemble et zoom [46]

Les barrières thermiques sont donc industriellement élaborées par deux techniques de dépôt issues de la voie sèche : l'EBPVD et l'APS. Ces deux types de procédés permettent de réaliser des barrières thermiques avec des microstructures, respectivement colonnaire et lamellaire, entraînant des propriétés mécaniques et thermiques propres à la technique de revêtement employée. Par exemple, les revêtements EBPVD, avec leur porosité colonnaire, ont une bonne accommodation des contraintes mécaniques mais à cause de cette porosité, les propriétés thermiques sont moins bonnes ; tandis que les revêtements APS, avec leur

microstructure lamellaire, ont de bonnes propriétés thermiques favorisant l'isolation thermique des pièces métalliques, par contre l'accommodation des contraintes est moins bonne. Ainsi, les propriétés des barrières thermiques, et notamment leurs modes de dégradation, sont fortement influencés par la technique de dépôt utilisée. Les différents modes de dégradation des barrières thermiques vont être détaillés dans le paragraphe suivant. De plus, il est important de noter que ces procédés sont coûteux (consommation électrique importante) [41].

Afin de diminuer les coûts tout en ayant plus de latitude sur la morphologie des revêtements (taux et forme de la porosité), le laboratoire CIRIMAT a cherché, depuis plus d'une dizaine d'années, en collaboration avec Safran, à utiliser des procédés alternatifs pour élaborer des barrières thermiques ayant des microstructures non orientées et donc des propriétés « isotropes » [1], [32], [38]–[40], [48]. Ces procédés alternatifs sont issus de la voie humide, il s'agit du procédé sol-gel et de l'électrophorèse, ces deux types de procédés ont été utilisés au cours de la thèse et seront décrits ultérieurement.

Pour terminer la description des systèmes barrières thermiques actuels, les différents modes de dégradation de ces revêtements vont être détaillés dans le paragraphe suivant.

#### 4) Modes de dégradation en service des barrières thermiques

Les barrières thermiques protègent les pièces métalliques des turbomachines dans des environnements agressifs et corrosifs, dans des conditions de températures et de pressions élevées, par conséquent, elles sont sujettes au vieillissement et à l'endommagement. Ces modes de dégradation se classent en deux catégories : les **dégradations intrinsèques** liées à l'évolution du système en lui-même et les **dégradations extrinsèques** générées par des facteurs environnants (*cf. Figure 16*) [49].

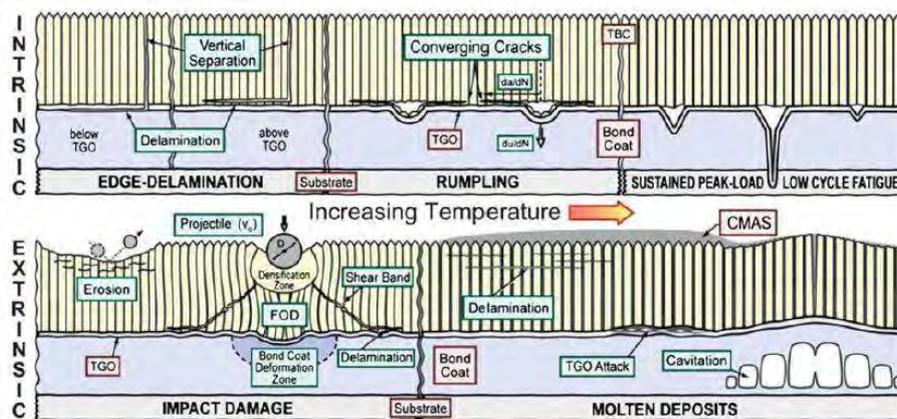


Figure 16 : Schéma des principaux modes de dégradations des barrières thermiques [49]

Les dégradations intrinsèques (rumpling, vieillissement, écaillage) sont liées à l'évolution du système, en effet, le maintien à haute température, en environnement agressif, entraîne des modifications structurales, microstructurales et de composition chimique du système. A ces dégradations s'ajoutent des dégradations extrinsèques (impacts, dépôts de CMAS) liées à l'interaction du système avec l'environnement.

##### a) Le rumpling

Lors du cyclage thermique, le système sous-couche en aluminure de nickel et TGO est soumis à une déformation conjointe nommée « rumpling ». Ce phénomène correspond à

l'augmentation graduelle de la rugosité de la surface au cours du temps à hautes températures (cf. Figure 17). Ainsi, lors de l'oxydation cyclique, la température évolue de manière répétée de la température ambiante à une température de 1100 °C, le rumpling est donc particulièrement actif [38], [50]–[53]. Evans [29] a d'ailleurs démontré que ce mécanisme d'endommagement dépend de la nature, de la morphologie de la couche de liaison élaborée et des conditions de services dans lesquelles sont utilisés ces systèmes (isothermes ou cycles).

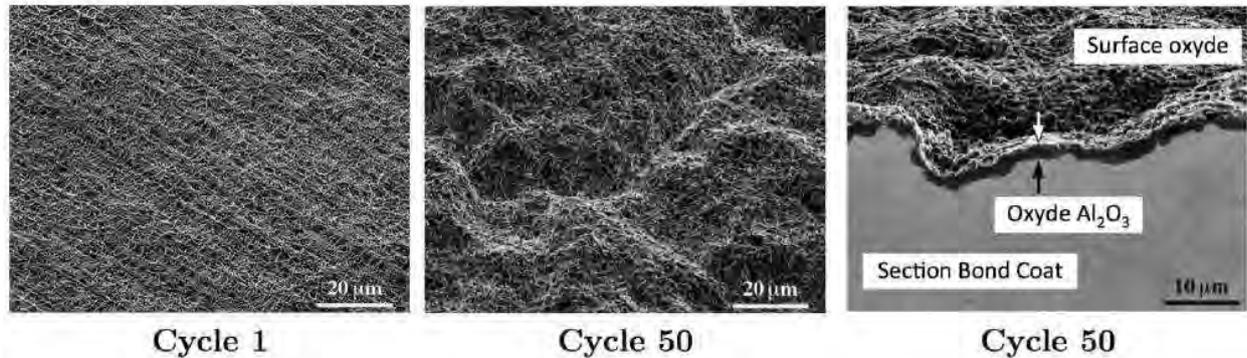


Figure 17 : Microscopies montrant le phénomène de rumpling d'une couche de liaison de type (Ni, Pt)Al entre le 1<sup>er</sup> et le 50<sup>ème</sup> cycle d'une heure à 1200 °C [50]

Le rumpling est provoqué par la déformation plastique de la sous-couche [32], [38], [51]. Il a des origines multiples : la relaxation des contraintes élastiques de compression au sein de la couche d'alumine TGO, la croissance et les différences de coefficients de dilatation thermique entre les couches TGO et sous couche. De plus, l'appauvrissement en aluminium de la couche de liaison pour former la couche d'alumine TGO et la diffusion continue de l'oxygène vers le substrat, entraînent des changements de phases dans la sous-couche et sa déformation. Le rumpling dépend aussi du mode d'oxydation et dans une moindre mesure de l'état de surface initial de la sous-couche  $\beta(\text{Ni, Pt})\text{Al}$ . Finalement, le rumpling génère des ondulations de la surface favorisant la décohésion de la couche d'alumine TGO et la formation de fissures dans la barrière thermique pouvant conduire par la suite à son écaillage.

Le rumpling est le mécanisme principal de dégradation de barrières thermiques EB-PVD sur  $\beta(\text{Ni, Pt})\text{Al}$ .

## b) Ecaillage des barrières thermiques

L'écaillage de la barrière thermique a lieu au cours du refroidissement lors du cyclage thermique [32], [54], [55] : des fissures se propagent généralement rapidement au niveau de la couche d'alumine TGO. Elles mènent ainsi à la délamination partielle voire totale de la barrière thermique (cf. Figure 18).

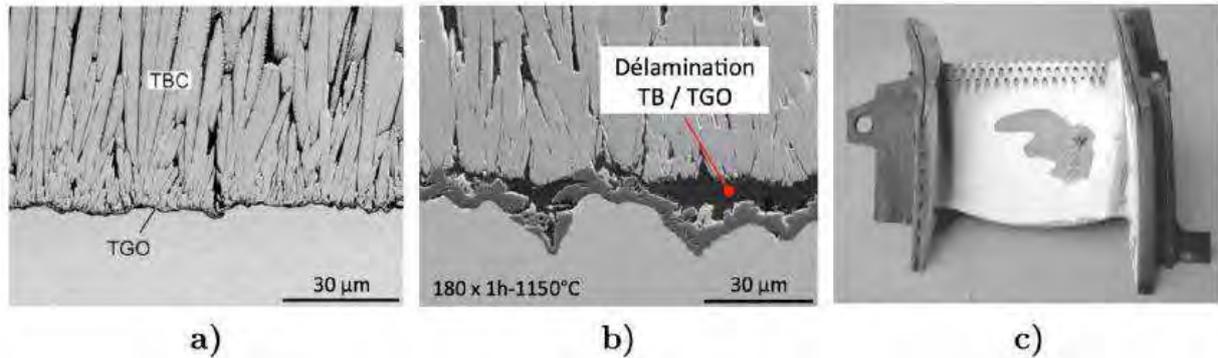


Figure 18 : Illustration du phénomène de l'écaillage de la barrière thermique : a) microscopie de l'interface d'une barrière thermique EBPVD à l'état initial, b) après 180 cycles de 1 h à 1150 °C montrant la propagation de la fissuration à l'interface TGO, c) photographie d'une aube écaillée [48], [56]

La génération et la propagation des fissures sont initiées par des mécanismes complexes faisant intervenir la présence de défauts initiaux, comme de microfissures induites lors du dépôt [57], des phénomènes d'oxydation, des évolutions des champs de contraintes et des problèmes d'adhésion de la barrière thermique. De plus, la couche d'alumine TGO croît et la différence des coefficients de dilatation thermique entre cette couche et la couche de liaison, respectivement  $8-9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  et  $10-16 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [33] provoquent des contraintes de compression importantes d'environ 4 GPa [58], au niveau de la couche d'alumine TGO, lors du refroidissement. Le relâchement de l'énergie élastique emmagasinée constitue la force motrice du processus d'écaillage. Il y a deux mécanismes principaux : le flambage et l'effet de coin. L'action de l'un ou l'autre de ces deux mécanismes dépend du rapport entre énergie d'adhésion du revêtement et son énergie de rupture. Ces mécanismes sont décrits ci-dessous.

#### ✚ Le flambage

Le flambage est le principal mécanisme prépondérant dans les zones de faible adhérence où s'amorce une fissure interfaciale (cf. Figure 19). Ainsi, il se produit par exemple dans les zones fragilisées par le rumpling. Les contraintes de compression de la couche d'alumine TGO mène au flambage de cette couche localement délaminiée et induit la formation d'une cloque. Lorsque l'adhérence de la couche TGO, dans les zones proches de cette cloque, est suffisamment importante, la rupture a lieu dans cette même couche (cf. Figure 19 -5 et -6). A l'inverse, la propagation de la fissuration à l'interface provoque l'augmentation de la surface de la zone de flambage (cf. Figure 19 -3 et -4). Ainsi, ce mécanisme concerne les revêtements fins ou de grande longueur de décohérence comme les barrières thermiques EBPVD. Les zones écaillées sont donc importantes pouvant concerner l'ensemble de la barrière par coalescence des zones de flambage.

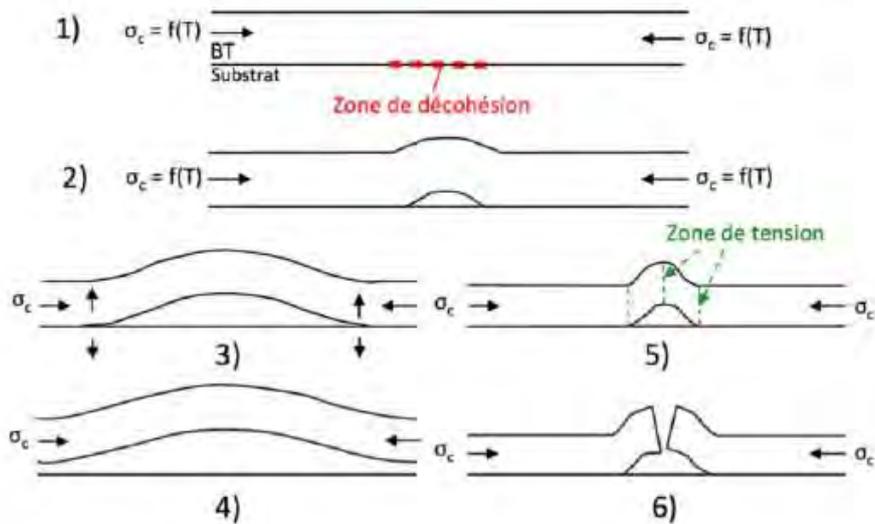


Figure 19 : Schéma de l'écaillage par flambage d'une barrière thermique

### ✚ L'effet de coin

Lorsque l'énergie d'adhésion du revêtement est supérieure à son énergie de rupture, l'écaillage se fait par effet de coin (*cf. Figure 20*). Les contraintes thermiques de compression de la couche d'alumine TGO génèrent la fissuration de cette couche par cisaillement. Ensuite, le développement et la propagation de la fissuration mènent à l'écaillage du revêtement. Ainsi, les zones écaillées par effet de coin sont en général de petite surface et sont donc localisées dans des endroits isolés.

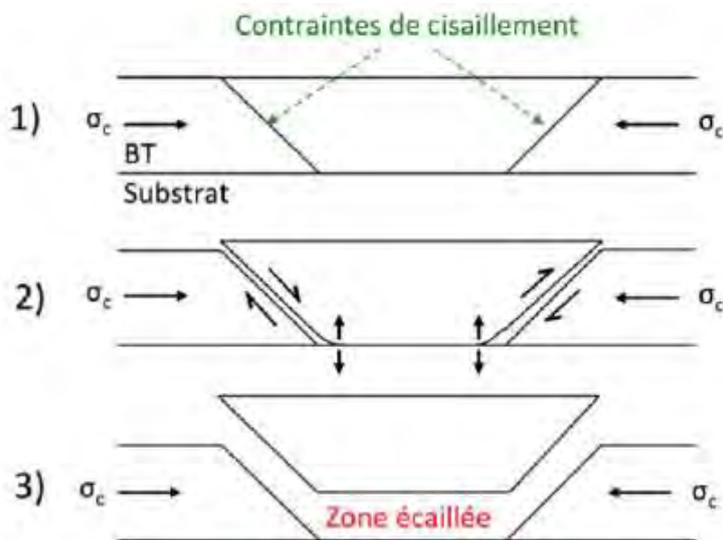


Figure 20 : Schéma de l'écaillage par effet de coin d'une barrière thermique

L'écaillage est un phénomène indésirable car il laisse potentiellement les pièces sous-jacentes à la barrière exposées à un environnement agressif. La propagation de l'écaillage par flambage est difficilement détectable de manière non destructive et intervient souvent de manière soudaine par coalescence des zones endommagées. Pour prévenir ce phénomène d'écaillage, il est nécessaire de mettre en place des marges de sécurité de remplacement des aubes de turbines.

### c) Vieillissement

Lorsque la zircone yttrée stabilisée est soumise durant longues expositions à des températures supérieures à 1300 °C, il y a ségrégation des ions yttrium aux joints de grains. Certaines zones sont alors appauvries en ions yttrium et subissent donc une transformation de phases de la structure quadratique métastable  $t'$  vers un mélange de phases quadratique stable et cubique. Lors du refroidissement, cette phase quadratique stable se transforme en phase monoclinique. Ce phénomène participe au vieillissement de la barrière [59], [60]. Ce vieillissement s'accompagne d'un changement de volume lors du refroidissement (transformation martensitique) conduisant à la formation et au développement de la fissuration au sein de la barrière thermique.

Azzopardi [61] a démontré que le frittage d'une barrière thermique élaborée par EBPVD, provoque une dégradation de la porosité et de la morphologie de cette barrière à 1100 °C (cf. Figure 21).

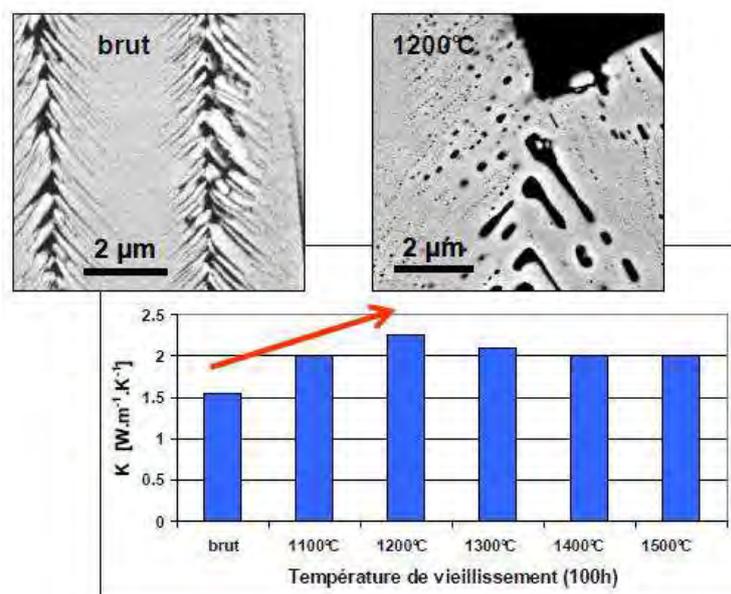


Figure 21 : Evolution de la conductivité thermique d'une barrière thermique EBPVD en zircone yttrée partiellement stabilisée [61]

La tête des colonnes subit un lissage et il y a un frittage des barbules menant à la formation de lignes de pores sphériques en bord de colonnes éliminant la résistance thermique due aux pores inter-barbules présents initialement en périphérie des colonnes qui sont responsables de la faible conductivité de ce type de revêtement. Ceci provoque une augmentation de la conductivité thermique et ces phénomènes sont associés à des mécanismes de diffusion [62], [63] engendrant la création et la croissance de ponts pour minimiser l'énergie de surface. Ainsi, pour éviter cette augmentation de température, il faudrait limiter la diffusion de surface dans le revêtement céramique ou utiliser une céramique avec une diffusion de surface plus lente pour maintenir la morphologie du système.

### d) Infiltration des CMAS

Les barrières thermiques sont soumises à la corrosion à hautes températures par les sables CMAS qui sont des oxydes mixtes de calcium, de magnésium, d'aluminium et de silicium [64], [65]. Le moteur ingère ces particules provenant des poussières, des sables, des cendres volcaniques ou même de la pollution atmosphérique. A cause de l'augmentation des

températures de fonctionnement des turbomachines, les pièces ont une température de surface supérieure à la température de fusion des CMAS, *i.e.* une température dépassant 1250 °C. Les CMAS mouillent la surface et fondent donc dans les barrières thermiques. Ils infiltrent par capillarité la porosité de la barrière. Les CMAS induisent des transformations chimiques et thermomécaniques au sein de la barrière. Lors du refroidissement, il y a solidification des CMAS menant à une densification des régions infiltrées et donc à la rigidification locale du revêtement. Les propriétés thermomécaniques, comme la tolérance à la déformation, sont réduites. Tout ceci va conduire progressivement à la délamination partielle voire totale de la barrière thermique, en effet, les contraintes thermiques générées lors du chauffage et du refroidissement provoquent l'amorçage de fissures parallèles au substrat. Ce mode de dégradation fait l'objet d'une partie de ces travaux de thèse et sera décrit plus précisément ultérieurement.

Dans la littérature, peu d'études portent directement sur les propriétés des CMAS, mais certains travaux sur le sujet peuvent néanmoins être reportés. Par exemple, Wiesner [66] a étudié un sable synthétique de composition suivante : 23.3CaO-6.4MgO-3.1Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-62.5SiO<sub>2</sub>-4.1Na<sub>2</sub>O-0.5K<sub>2</sub>O-0.04Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%mol). A température ambiante, les caractéristiques suivantes ont été déterminées : une densité apparente égale à 2.63 g/cm<sup>3</sup>, un module d'Young de 84.3 GPa, un module de cisaillement de 33.6 GPa, un coefficient de Poisson égal à 0.26, une dureté Vickers moyenne estimée à 6.14 ± 0.1 GPa et une ténacité égale à 0.07 ± 0.05 MPa.M<sup>1/2</sup>. Le coefficient d'expansion thermique CTE est estimé à 9.32 · 10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup> pour une gamme de températures comprise entre 25 et 690 °C. D'après l'auteur, cette valeur est supérieure au CTE des matériaux des barrières, ainsi cela génère des contraintes résiduelles importantes lors du cyclage menant à la délamination totale du revêtement. Concernant la température, le CMAS a une température de transition vitreuse égale à 694 °C, un point de ramollissement de 751 °C et une température de fusion estimée à 1176 °C, ce qui est inférieur à la température de fonctionnement des turbomachines. En raison de ces températures, le verre de CMAS se retrouve à l'état fluide lorsque les températures de fonctionnement sont supérieures à 1200 °C, permettant ainsi l'infiltration du verre au sein du revêtement. Enfin, l'auteur a estimé la viscosité du CMAS à 22.3 Pa.s (modèle de Giordano proche de la réalité) à 1500 °C, il infiltre le revêtement sur une épaisseur de 200 µm.

### e) L'érosion

L'érosion résulte de l'impact de petites particules ayant une grande énergie cinétique [67]. Ces particules sont soit ingérées par la turbine, soit elles proviennent de débris de la turbine. Il y a trois types de mécanismes d'endommagement liés à l'érosion, classés selon la morphologie des particules, leur énergie et le type de dégâts occasionnés (*cf. Figure 22*): l'érosion pure (*cf. Figure 22 a*) qui correspond à l'éjection de fragments générés par l'impact de petites particules ayant une vitesse élevée. Les dommages de compaction (*cf. Figure 22 b*) correspondent à la densification locale de la surface de la barrière thermique sans déformation et sans fissuration. Les impacts de particules plus grosses, aussi nommées « Foreign Object Damage » FOD, au contraire génèrent à la fois une densification et une fissuration par cisaillement. (*cf. Figure 22 c*).

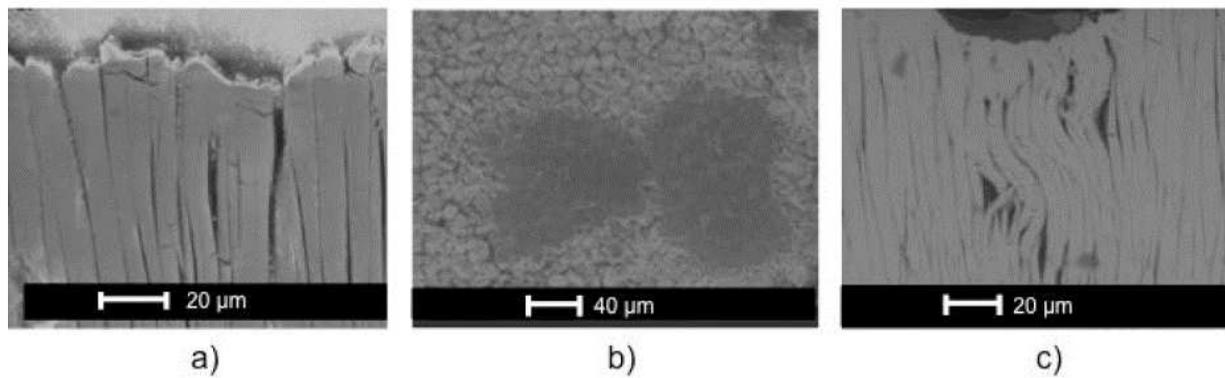


Figure 22 : Microscopies illustrant les différents mécanismes d'érosion d'une barrière thermique EBPVD : a) érosion, b) dommages de compaction, c) Foreign Object Damage [67]

Ces trois types d'érosion génèrent différents degrés d'endommagement dépendant de la morphologie de la barrière thermique. Les barrières thermiques EBPVD ont une morphologie colonnaire empêchant la propagation de la fissuration d'une colonne à l'autre, lui donnant une résistance à l'érosion plus importante que celle des barrières thermiques APS qui ont une morphologie lamellaire favorisant l'éjection des lamelles faiblement liées.

Dans le cadre de ces travaux de thèse, l'écaillage, le rumpling et l'effet de l'infiltration par les CMAS seront les trois modes de dégradations principalement étudiés.

## B) Céramiques en zircono yttrée pour l'application barrière thermique

### 1) Structure de la zircono yttrée pour l'application BT

Pour une application dans les systèmes barrières thermiques, la zircono est généralement stabilisée grâce à l'oxyde d'yttrium ou yttrine  $Y_2O_3$ , elle est nommée alors zircono yttrée (partiellement) stabilisée YSZ ou YPSZ. Lors du dopage par l'yttrine, le cation zirconium  $Zr^{4+}$  est substitué par un cation à valence plus faible  $Y^{3+}$ , des lacunes anioniques sont donc formées. Ces dernières assurent la neutralité électronique du matériau  $Zr_{2-x}Y_xO_{2-\frac{x}{2}}$ .

Le diagramme binaire  $ZrO_2$ - $YO_{1.5}$  le plus utilisé est celui établi par Scott (cf. Figure 23) [68] mais il ne tient compte que des phases stables du système, ainsi pour connaître en détail la totalité des phases formées par ce système, *i.e.* les phases stables et métastables, il faut se référer au diagramme binaire établi par Yashima (cf. Figure 24) [69].

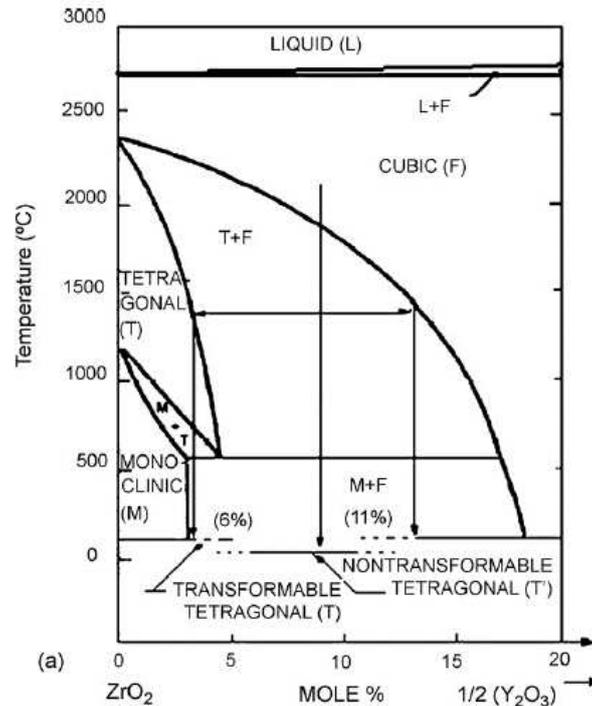


Figure 23 : Diagramme d'équilibre des phases stables du système ZrO<sub>2</sub>-YO<sub>1.5</sub> d'après Scott [68]

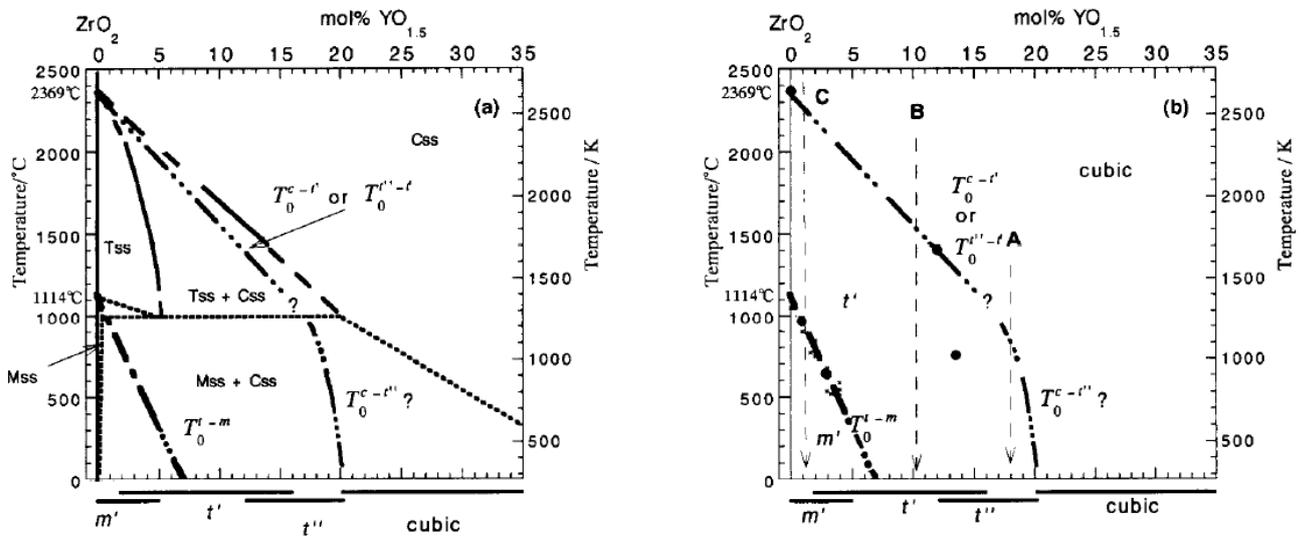


Figure 24 : Diagramme d'équilibre des phases stables (a) et métastables (b) du système ZrO<sub>2</sub>-YO<sub>1.5</sub> [69]

Industriellement, les barrières thermiques sont couramment réalisées à partir de zircone partiellement stabilisée à 6 à 8 %m soit entre 7 et 9 %mol en yttrine YO<sub>1.5</sub>. A cette composition, la zircone yttrée stabilisée correspond à une phase quadratique métastable t' de la température ambiante à environ 1600 °C. Cette structure cristallographique ne subit pas la transformation de phase vers la phase monoclinique, contrairement à la phase quadratique stable au refroidissement, elle est dite non transformable [70]–[72]. Ainsi, la phase quadratique métastable t' est privilégiée pour l'application barrière thermique.

Bien que la zircone totalement stabilisée de phase cubique ait des propriétés intéressantes : faible conductivité thermique, meilleure stabilité structurale à haute température, des analyses de cyclage thermique démontrent que les couches de zircone complètement stabilisée (YFSZ) ont des durées de vie nettement inférieures à la zircone

partiellement stabilisée (YPSZ) où la dégradation est progressive [73], [74]. Evans justifie ce phénomène par la ténacité des deux matériaux. En effet, la ténacité de la phase quadratique partiellement stabilisée  $K_{IC}(t') = 7.7 \text{ MPa.m}^{1/2}$  est nettement plus élevée que celle de la phase cubique totalement stabilisée  $K_{IC}(c) = 2.4 \text{ MPa.m}^{1/2}$  [75], [76]. Ainsi, dans la zircone partiellement stabilisée, la fissuration est interfaciale ; tandis que pour une zircone totalement stabilisée, la fissuration survient au sein de la céramique [76]. La zircone yttrée partiellement stabilisée présente donc une meilleure durée de vie en cyclage thermique [77]. Le coefficient de dilatation thermique du matériau ( $11\text{-}13 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) est proche de celui du superalliage à base de nickel ( $13\text{-}16 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ), ceci permet une meilleure accommodation des contraintes entre les deux systèmes.

Bien que la phase quadratique métastable  $t'$  soit privilégiée pour réaliser les barrières thermiques, il existe une autre phase quadratique métastable  $t''$  comme le montre le diagramme de phase de Yashima [69] (cf. Figure 24). Toutefois, d'après les conclusions de Yashima, la décomposition progressive de la phase quadratique métastable  $t''$  en un mélange de phases quadratique  $t$  et cubique  $c$  ou de phases cubique  $c$  et monoclinique  $m$  est probable même à des températures inférieures à  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ . Ces transformations peuvent être défavorables à la durée de vie de la barrière thermique.

Ainsi, la composition visée pour les barrières thermiques devra être supérieure à la limite de stabilité de la phase monoclinique ( $\text{YO}_{1.5} > 7 \text{ \%mol}$ ) et inférieure à la limite d'existence de la phase quadratique métastable  $t''$  ( $\text{YO}_{1.5} < 11 - 12 \text{ \%mol}$ ). La phase quadratique métastable  $t'$  sera donc privilégiée avec une composition comprise entre 7 et 11 %mol en yttrine  $\text{YO}_{1.5}$ .

Ci-dessous une représentation des phases allotropiques de la zircone yttrée stabilisée (cf. Figure 25) [69] :

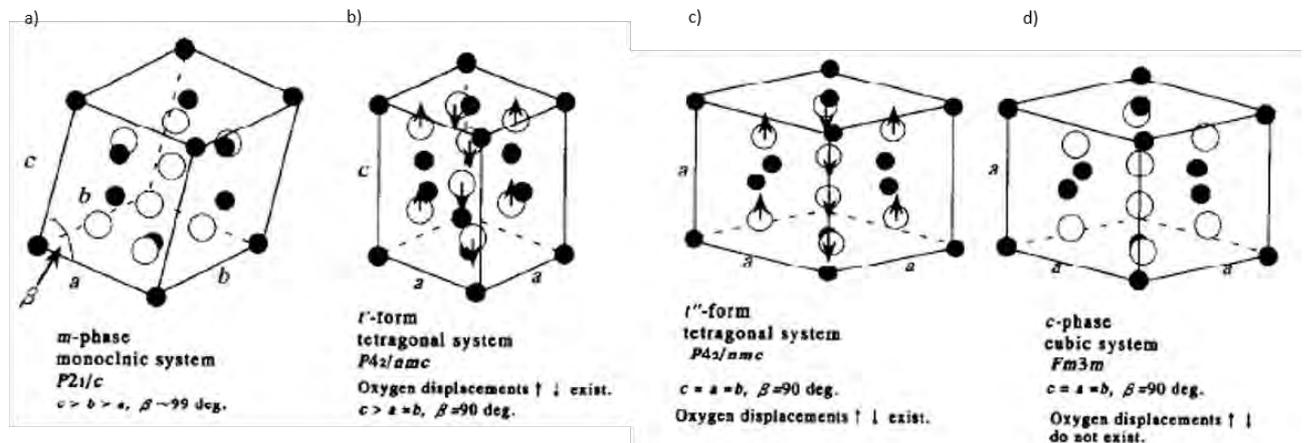


Figure 25 : Variétés allotropiques de la zircone yttrée stabilisée : a) phase monoclinique  $m$ , b) phase quadratique métastable  $t'$ , c) phase quadratique métastable  $t''$ , d) phase cubique  $c$  [69]

Les structures cristallographiques associées aux phases quadratiques (tetragonal en anglais) stable  $t$  et métastables  $t'$  sont décrites par le groupe  $P4_2/nmc$  (137).

**Phase quadratique stable  $t$**  : les atomes respectent une structure fluorine, comme pour la phase cubique, les atomes de zirconium et d'yttrium forment une structure cubique à faces centrées. Cette phase peut également être décrite par le groupe d'espace  $P\bar{4}m2$  (115) : ceci permet de considérer une maille double quasi-cubique où les correspondances d'orientation entre les phases quadratique et cubique sont simplifiées. D'après le diagramme de Scott [68] (cf. Figure 23), cette phase est présente jusqu'à 4.5 %mol d'yttrine  $\text{YO}_{1.5}$  au maximum à  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ . Cette structure se transforme en phase monoclinique sous l'action d'une contrainte, elle est dite « transformable ».

**Phase quadratique métastable  $t'$**  : le retour partiel de cette phase vers l'équilibre entraîne l'apparition de fins précipités de phase cubique dans une matrice quadratique. Les revêtements subissent une évolution structurale et microstructurale entraînant un durcissement du matériau menant à une microstructure tweed. Grâce aux contraintes générées au sein de cette microstructure, il n'y a pas d'évolution et de changements de phases ultérieurs. De plus, les interfaces précipités – matrice dévient les fissures occasionnées par les cyclages thermiques.

**Phase quadratique métastable  $t''$**  : est une structure intermédiaire entre la phase cubique et la phase quadratique. En effet, sa maille est cubique mais les oxygènes peuvent bouger sur l'axe c comme pour une phase quadratique. Elle est mise en évidence par spectroscopie Raman ou par diffraction neutronique. Yashima la met d'ailleurs en lumière grâce à son diagramme [69].

Pour différencier ces trois phases, il est nécessaire de s'intéresser au rapport de leurs paramètres de maille  $c/a\sqrt{2}$  (cf. Figure 26) :

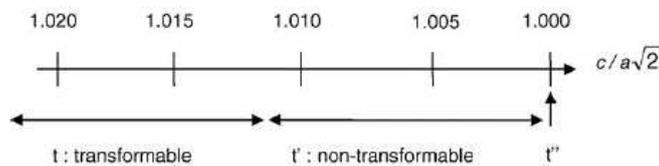


Figure 26 : Identification du type de phase quadratique en fonction du paramètre de maille

Ainsi, la Figure 27 montre l'évolution de ce rapport, le déplacement de l'atome d'oxygène et de l'effet sur l'intensité des pics observés par spectroscopie Raman selon l'axe c de la maille en fonction du taux d'yttrium dans le système  $ZrO_2-YO_{1.5}$ .

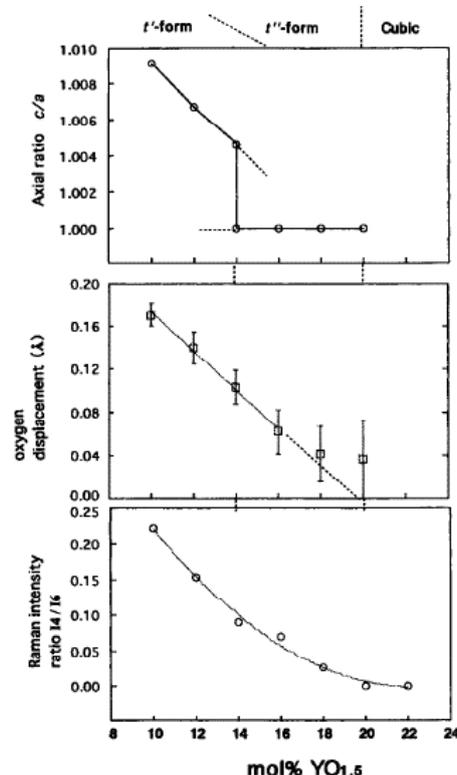


Figure 27 : Dépendance du rapport  $c/a\sqrt{2}$ , du déplacement de l'atome d'oxygène selon l'axe c, du rapport des intensités des pics I4 et I6 observés en spectroscopie Raman en fonction du taux d'yttrium [69]

Comme cité plus haut, la phase quadratique métastable  $t'$  est privilégiée, *i.e.* composée de 7 à 9 %mol en yttrine  $YO_{1.5}$ .

## 2) Renforcement de revêtements céramiques à l'aide de fibres

Les fibres sont utilisées pour optimiser les propriétés mécaniques dans de nombreux secteurs d'activités : l'aérospatial [78], [79], le génie civil [80]- [81], ou dans les turbomachines pour optimiser la résistance à l'oxydation et la durée de vie de composites CMC (aubes de turbine) par exemple [82]–[84], ou même dans le domaine du biomédical [85]. Dans certains cas, elles permettent aussi d'améliorer les propriétés thermiques du matériau.

Abdi [81] a cherché à inclure des fibres dans des sols argileux pour renforcer des barrières environnementales. Pour caractériser les propriétés du sol, des échantillons composés de 75 % de kaolinite et de 25 % de montmorillonite ont été renforcés avec différents taux de fibres ayant des longueurs différentes. Il apparaît que la fissuration due à la consolidation et le gonflement des échantillons renforcés de fibres sont réduits, tandis que les conductivités hydrauliques augmentent en fonction de la teneur en fibres et de leur longueur (*cf. Figure 28*).

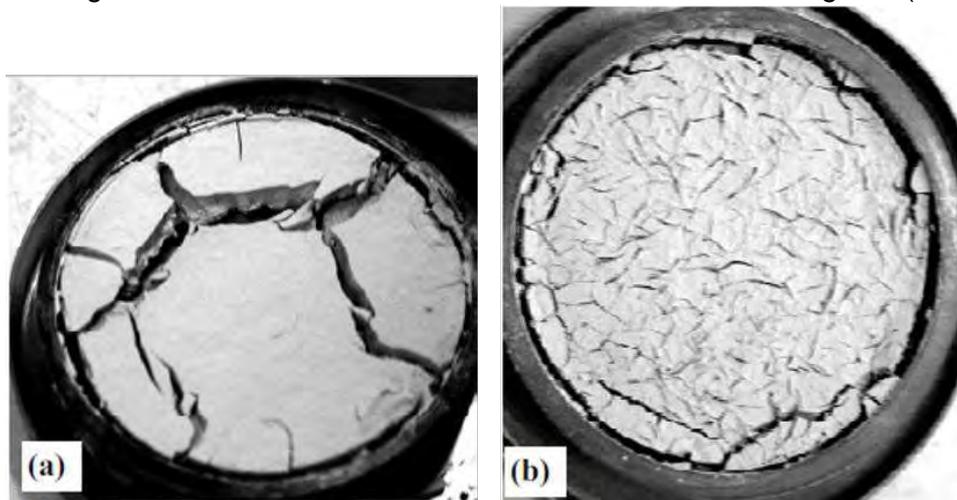


Figure 28 : a) échantillon non renforcé, b) échantillon renforcé avec 8 % de fibres faisant 10 mm [81]

Concernant les céramiques et en particulier la zircone, Sun [86] a ainsi utilisé des fibres de zircone yttrée stabilisée pour réaliser une céramique avec des propriétés thermiques et mécaniques optimisées (*cf. Figure 29*). Il a obtenu une céramique avec une conductivité thermique comprise entre  $0.056$  et  $0.16 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  et une résistance à la compression élevée comprise entre  $0.6$  et  $13.3 \text{ MPa}$ . Ainsi, en plus d'optimiser les propriétés mécaniques de la céramique, les fibres permettent aussi de réduire la conductivité thermique. Ce matériau est donc un bon candidat pour les applications dans le domaine des barrières thermiques.



Figure 29 : Fibres d'YSZ utilisées pour réaliser une céramique [86]

Lang [87] a introduit des fibres de zircone yttrée stabilisée pour renforcer des céramiques poreuses (*cf. Figure 30*). Il a étudié l'influence de la température de frittage sur les microstructures et les propriétés du matériau. La porosité du matériau diminue lors de l'augmentation de la température de frittage, tandis que la résistance à la compression augmente significativement avec l'ajout de fibres (10 %) et atteint un optimum à 1500 °C. Par rapport aux systèmes sans fibres, la résistance à la compression est deux fois supérieure et atteint 45.0 MPa avec 58.5 % de porosité. En parallèle, la conductivité thermique diminue avec l'ajout des fibres.

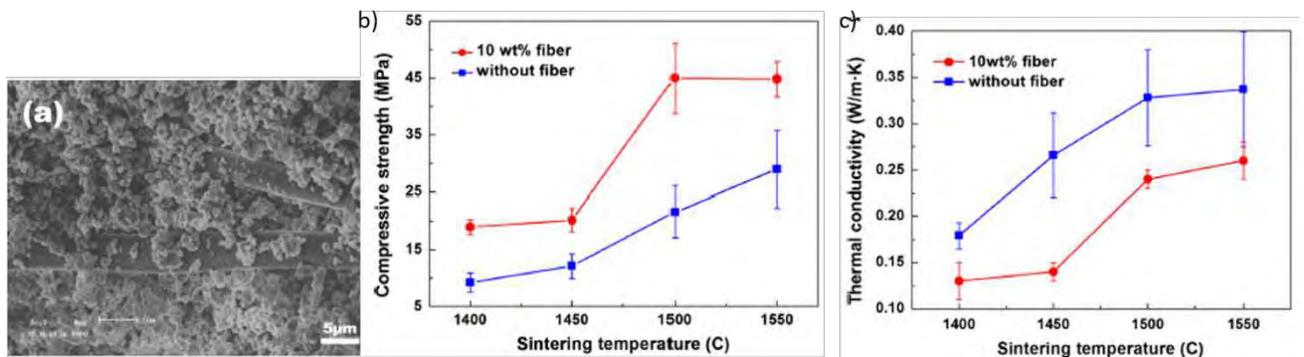


Figure 30 : a) Fibres d'YSZ dispersées dans la matrice poudreuse, b) influence des fibres sur la résistance à la compression par rapport à la température de frittage, c) influence des fibres sur la conductivité thermique par rapport à la température de frittage [87]

Le même effet est observé par Zhang [88]. Il s'est concentré sur l'élaboration d'un composite composé de fibres de zircone et d'un aérogel d'oxydes d'aluminium et de silicium afin d'optimiser la résistance à la compression et de diminuer la conductivité thermique (*cf. Figure 31*). Ce matériau peut lui aussi être utilisé pour une application dans le domaine de l'isolation thermique.

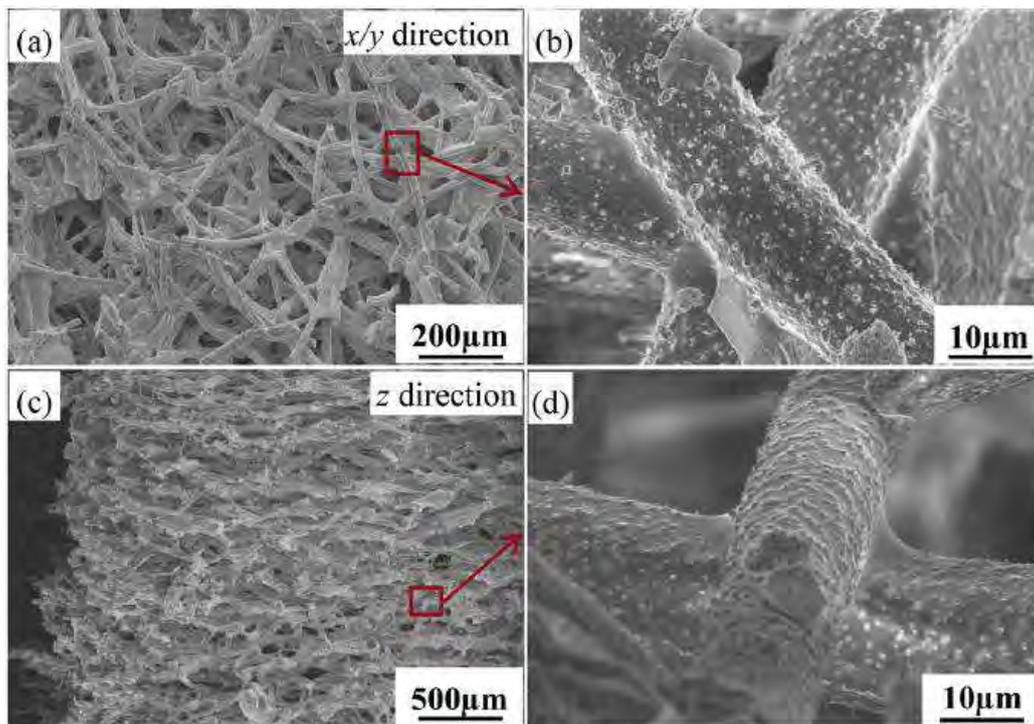


Figure 31 : Composites de fibres de zircone et d'aérogel d'oxydes d'aluminium et de silicium [88]

Lang [89] a élaboré des céramiques poreuses de zircone yttrée stabilisée renforcées par des fibres d'alumine. Les effets de la température de frittage et du taux de fibres sur la porosité, la microstructure, la résistance à la compression et la ténacité ont été étudiés. Ainsi, de la même manière que dans les deux études précédentes, la résistance à la compression augmente tandis que la porosité diminue quand la température de frittage augmente. Pour 10 %vol de fibres, les propriétés mécaniques sont optimales : la résistance à la compression est égale à 100.2 MPa et la résistance à la flexion est d'environ 61.5 MPa. La ténacité augmente avec le taux de fibres d'alumine. Les fibres agissent comme une barrière à la propagation des fissures (*cf. Figure 32*).

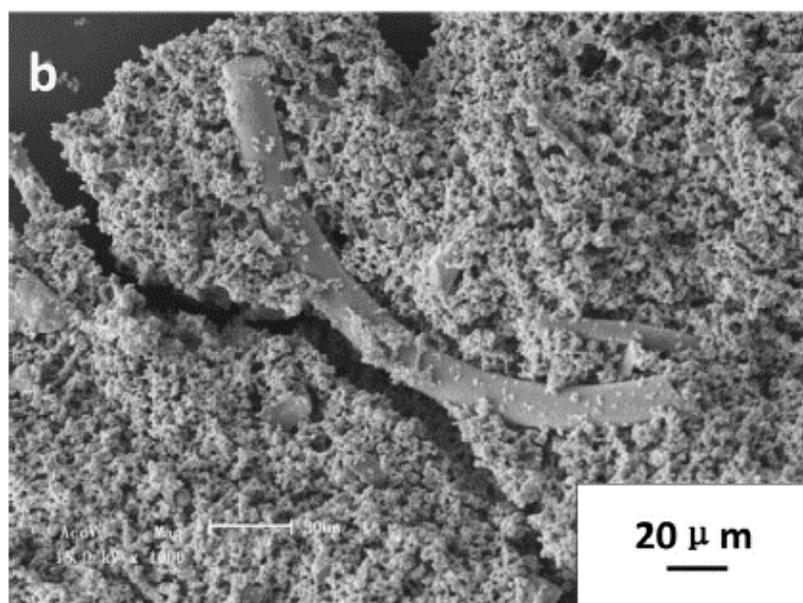


Figure 32 : Déviation de la fissure au sein de la céramique grâce à une fibre d'alumine [89]

Dong [90] a amélioré les propriétés mécaniques et thermiques d'une céramique constituée de fibres de zircono yttrée stabilisée. Grâce à leur enchevêtrement, les fibres permettent d'obtenir une très faible conductivité thermique ( $0.018-0.027 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) et un mode de rupture ductile (cf. Figure 33).

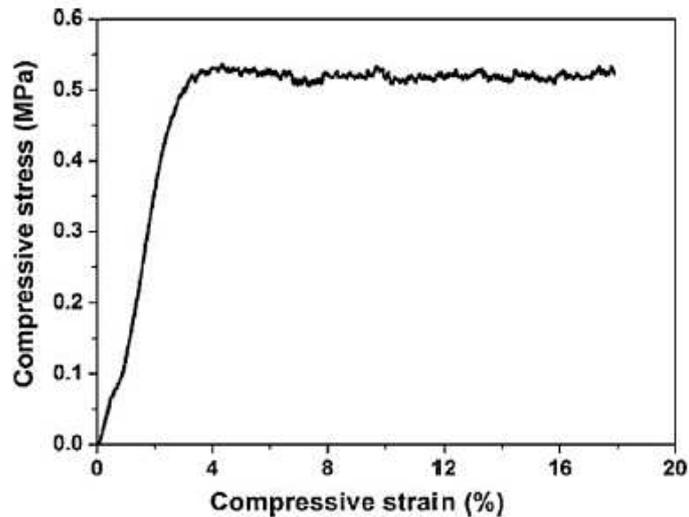


Figure 33 : Mode de rupture ductile d'une céramique constituée de fibres d'YSZ [90]

Une des problématiques de la thèse sera l'étude de l'introduction de fibres dans les barrières thermiques en vue de l'optimisation de leur résistance aux contraintes thermomécaniques et de la diminution de leur conductivité thermique (cf. Chapitre 3).

## C) Systèmes pour la protection anti-CMAS des barrières thermiques

### 1) Origine de l'endommagement par les CMAS

Comme indiqué précédemment, grâce aux améliorations apportées aux pièces métalliques et aux barrières thermiques, les turbomachines ont vu leur température de fonctionnement augmenter ainsi que leur rendement. Cependant, à cause de cette élévation de température, les barrières thermiques sont soumises à un nouveau type de dégradation : l'endommagement à hautes températures par les CMAS.

Les CMAS sont des oxydes de calcium, de magnésium, d'aluminium et de silicium, naturellement présents sur terre dans les cendres volcaniques, le sable, les poussières ou même la pollution. Il est à noter que les CMAS n'ont pas partout la même composition, cela dépendra de l'endroit du globe duquel ils proviennent. Certains sont plus riches en silicium, d'autres peuvent contenir du nickel ou du fer ainsi que des éléments tels que du vanadium. Lors du fonctionnement des turbomachines, les moteurs ingèrent ces CMAS qui sont transportés grâce au flux d'air jusqu'aux régions les plus chaudes du moteur. Les températures de fonctionnement étant très élevées et supérieures à  $1250 \text{ }^\circ\text{C}$  avec quelquefois des pics de températures dépassant les  $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ , les CMAS fondent à la surface des barrières thermiques car leurs températures de fusion sont généralement inférieures à  $1250 \text{ }^\circ\text{C}$ . Grâce à leur forte mouillabilité et leur faible viscosité [91], les CMAS fondus s'infiltrent au sein de la porosité de la céramique et cette infiltration provoque des dégradations thermo-chimiques et thermomécaniques (cf. Figure 34).



Figure 34 : Aube de turbine M-88 après attaque en service par les CMAS

Ce type d'endommagement est préjudiciable à l'intégrité des barrières thermiques puisqu'il conduit à la délamination partielle voire totale du revêtement et les pièces métalliques ne sont donc plus protégées. Les CMAS oxydent prématurément les pièces, les vitrifient et obstruent les canaux de refroidissement.

Les CMAS sont principalement constitués de silicates fondus [92], [93]. Borom [94] a démontré que des pièces réelles en fonctionnement dans le désert d'Arabie Saoudite, au Sud-Ouest des Etats-Unis et en Extrême Orient, sont principalement constitués de dépôts vitreux d'oxydes de calcium, magnésium, aluminium et silicium. Généralement, ces composés ont une température de fusion avoisinant 1200 °C. Certaines études menées sur pièces réelles [95]–[98] démontrent la présence d'oxydes de fer, de nickel et de titane, ces éléments peuvent provenir de l'érosion des pièces situées en amont ou de l'environnement lui-même. Ces éléments entraînent généralement la diminution de la température de fusion du CMAS et provoquent ainsi une dégradation à plus basse température. Ainsi les cendres du volcan islandais Eyjafjallajökull fondaient dès 800 °C conduisant à une longue interruption du trafic en 2010 [20], [99]–[101].

C'est pourquoi, il est impératif de comprendre les mécanismes d'endommagement par les CMAS afin de trouver des solutions pour protéger les barrières thermiques.

## 2) Mécanismes d'endommagement des barrières thermiques YSZ

Cet endommagement se fait selon deux types de dégradations : la dégradation thermomécanique et la dégradation thermochimique.

### a) Dégradation thermomécanique

Les CMAS s'infiltrent par capillarité au sein de la barrière thermique lorsque la température en surface de la barrière thermique est supérieure à la température de fusion du CMAS, par exemple pour les barrières thermiques EBPVD, l'infiltration jusqu'au substrat est facilitée par la porosité inter-colonnaire. Grâce au gradient de température induit par la céramique, les CMAS s'infiltrent jusqu'à une certaine profondeur où la température est suffisamment basse pour augmenter leur viscosité et arrêter l'infiltration. Lors du refroidissement, les CMAS infiltrés se solidifient et rigidifient la barrière thermique. Les propriétés mécaniques de la barrière thermique sont alors modifiées. Cette modification génère d'importantes contraintes thermomécaniques et des fissures apparaissent au sein du revêtement pouvant mener jusqu'à la délamination partielle voire totale de la barrière thermique (*cf. Figure 35*).

Mercer [65] a observé l'apparition de nombreuses fissures parallèles à la surface sur des aubes. Au cours de la mise en service, le frittage conduit à l'élargissement des espaces inter-colonnaires des BT EB PVD et les CMAS fondus infiltrèrent ces espaces inter-colonnaires. Ce phénomène est lié au refroidissement rapide du moteur qui provoque un choc thermique au sein de la barrière thermique [65], [102], [103]. La barrière thermique infiltrée par les CMAS atteint un module d'Young similaire à celui d'une céramique dense de zirconite yttrée (de l'ordre de 200 GPa) conduisant à sa délamination. Lors du refroidissement rapide du moteur, un gradient thermique est établi normalement à la surface de la barrière induisant ainsi des contraintes de traction importantes près de la surface et des contraintes de compression élevées au sein de la barrière. Ces contraintes provoquent l'apparition de fissures parallèles à la surface, celles-ci vont se propager et coalescer. La répétition des cycles thermiques et donc des chocs thermiques conduit à la délamination totale de la barrière thermique.

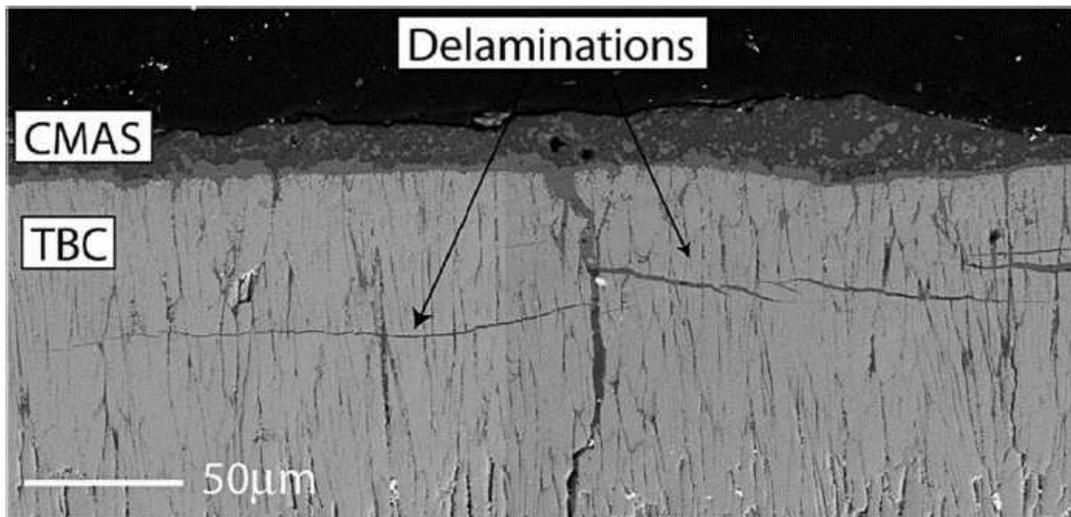


Figure 35 : Microscopie d'une barrière thermique EBPVD après attaque par les CMAS [65]

Il est important de noter que les barrières thermiques APS qui ont une morphologie lamellaire, sont elles aussi soumises à l'endommagement thermomécanique par les CMAS [64] (cf. Figure 36).

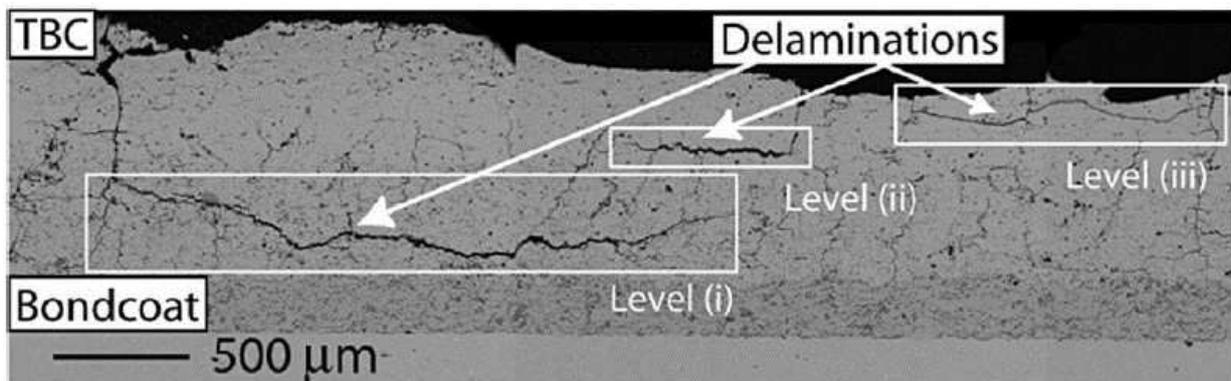


Figure 36 : Microscopie d'une barrière thermique APS après infiltration par les CMAS [64]

Ainsi, l'infiltration des CMAS au sein de la barrière thermique se fait quelle que soit la porosité du revêtement, elle modifie ses propriétés thermiques : son coefficient de dilatation [104], sa conductivité thermique [105], [106] et sa tenue à l'érosion [67], [107].

En parallèle, les barrières thermiques subissent une dégradation thermo-chimique menant à la dissolution de la zircone yttrée au sein du CMAS fondu.

### b) Dégradation thermo-chimique

Ce mécanisme a été observé dans de nombreuses études [19], [65], [67], [95], [97], [98], [98], [106]–[129] quelle que soit la morphologie du revêtement céramique élaboré par EBPVD, MOCVD, APS ou SPS. La zircone yttrée stabilisée de phase quadratique métastable subit une dissolution dans le CMAS fondu. Puis, en température, lorsque la limite de solubilité de la zircone est atteinte, il y a alors précipitation de la zircone yttrée stabilisée sous forme de grains globulaires avec une composition et une structure dépendant de la chimie locale (*cf. Figure 37*).

Dans les endroits où une importante quantité de CMAS est présente (par exemple en surface de la barrière), il y a une migration importante des espèces dissoutes au sein du CMAS fondu autorisant la dissolution de la zircone yttrée. Celle-ci s'appauvrit en yttrium jusqu'à former, lors de la précipitation, une phase de zircone quadratique stable en température, puis lors du refroidissement par le biais d'une transformation martensitique, une phase monoclinique. Pour rappel, cette transformation entraîne une variation importante du volume induisant de fortes contraintes thermomécaniques menant à la formation de microfissures dans la barrière. A l'inverse, dans les zones où il y a peu de CMAS, comme par exemple au sein des espaces inter-colonnaires d'une barrière thermique EBPVD, la dissolution de la zircone yttrée est faible, ainsi les colonnes de la barrière conservent leur morphologie initiale et leur structure. Au niveau du substrat, il y a dissolution de l'alumine de la couche TGO dans le CMAS menant ainsi à la précipitation d'une phase anorthite  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  et de grains globulaires de zircone yttrée enrichie en yttrium de phase cubique.

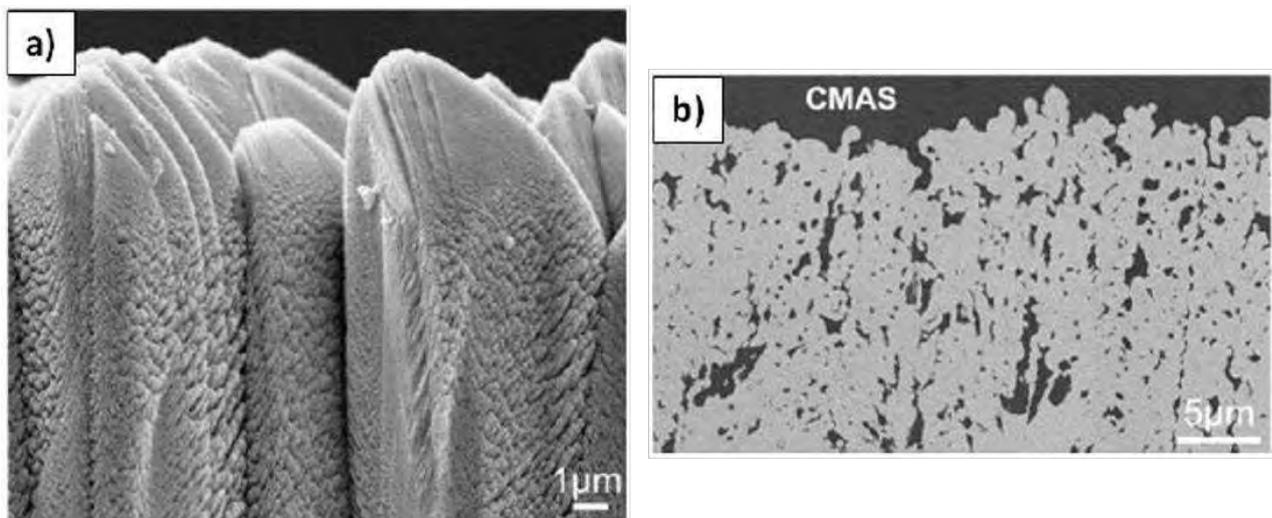


Figure 37 : Microscopies a) du haut des colonnes d'une barrière thermique EBPVD avant l'exposition aux CMAS, b) après exposition aux CMAS à 1300 °C durant 4h [91]

Il existe un seuil critique de concentration surfacique en CMAS pour lequel le revêtement céramique de zircone yttrée ne peut plus protéger la pièce sous-jacente [107]. A partir de 4.8 mg/cm<sup>2</sup> de CMAS, ayant la composition suivante : 48 %mol SiO<sub>2</sub>, 35 %mol CaO, 10 %mol MgO et 7 %mol Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, présents à la surface, la barrière thermique EBPVD voit sa morphologie fortement dégradée après seulement 4h à 1300 °C.

Ce seuil critique dépend des conditions opératoires et de la composition chimique des CMAS.

Ainsi, il est primordial de trouver des solutions efficaces pour protéger les barrières thermiques de l'infiltration des CMAS.

### 3) Protection des barrières thermiques par un revêtement anti-CMAS

#### a) Critères de performances

Un revêtement anti-CMAS doit respecter certains critères : **(1)** avoir une forte réactivité, *i.e.* la cinétique de réaction entre lui et les CMAS doit être rapide ; **(2)** être stable, *i.e.* les produits de réactions doivent être solides et stables à hautes températures, ils doivent colmater la porosité de la barrière thermique, dans certains cas, ce phénomène est appelé « cicatrization », **(3)** enfin il doit limiter l'infiltration des CMAS lors d'une attaque future, *i.e.* avoir un effet barrière aux CMAS ; le ratio (Ca : RE) dans la phase formée doit être le plus important possible ([130]–[133]).

La réactivité des systèmes anti-CMAS peut-être quantifiée par la valeur de basicité optique. La basicité optique ([119], [131], [132], [134], [135]), notée OB ou  $\Delta$ , est un critère quantifiant la réactivité chimique dans les verres. Elle est basée sur le même principe que la théorie de Lewis pour les acides et les bases. Elle traduit la capacité de l'oxygène à donner des électrons aux cations métalliques du système. Ainsi, un cation de forte polarisabilité éloignera les électrons de l'oxygène et les oxydes auront une faible basicité ; tandis que pour un cation ayant une faible polarisabilité, l'oxygène donnera plus facilement ses électrons et les oxydes auront donc une forte basicité optique. Plus concrètement, si l'on compare deux systèmes pour contrôler leur réactivité, plus les basicités optiques de chaque système seront différentes, plus la réaction entre les deux espèces sera rapide. La basicité optique est néanmoins un critère indicatif, la réactivité de l'anti-CMAS dépend aussi des propriétés du milieu (température, ...) et des systèmes étudiés (microstructures, ...) mais il s'agit d'un critère comparatif. La basicité se mesure par spectroscopie U.V. ainsi que par XPS, elle peut aussi être calculée par des relations mathématiques en fonction de tables établies à des températures données.

Quelques exemples de basicité optique sont donnés dans le [Tableau 3](#) [131], [134]–[136].

Tableau 3 : Basicité optique

CMAS	$\text{Ca}_4\text{Y}_6(\text{SiO}_4)_6\text{O}$	$\text{Ca}_2\text{Y}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$	$\text{Ca}_2\text{Gd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$	7YSZ
0.64	0.75	0.76	0.84	0.87
$\text{ZrO}_2$	$\text{Y}_2\text{O}_3$	$\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	$\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	$\text{Gd}_2\text{O}_3$
0.98	1	1.08	1.16	1.18

Par exemple, si nous comparons les basicités optiques : entre le CMAS et la phase apatite  $\text{Ca}_4\text{Y}_6(\text{SiO}_4)_6\text{O}$ , nous obtenons une différence  $\Delta\text{OB}$  égale à 0.11, ainsi cette phase est non réactive vis-à-vis des CMAS et elle reste stable ; entre le CMAS et 7YSZ, la différence  $\Delta\text{OB}$  est égale à 0.23, la réaction entre ces deux systèmes est rapide, néanmoins 7YSZ ne parvient pas à limiter l'infiltration des CMAS car le taux de cations  $\text{Y}^{3+}$  n'est pas suffisant pour générer la cristallisation de la phase apatite ; entre le CMAS et la phase pyrochlore  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , la différence  $\Delta\text{OB}$  est égale à 0.52, les systèmes pyrochlores sont donc très réactifs vis-à-vis des CMAS.

À noter que les systèmes pyrochlores et l'yttrine sont effectivement très réactifs envers les CMAS et leurs produits de réaction, *i.e.* les phases apatite et fluorite, sont solides et stables à

hautes températures. Ainsi, ces systèmes respectent les critères d'un anti-CMAS « performant ».

### b) Revêtements anti-CMAS les plus performants

Les revêtements anti-CMAS les plus performants sont donc généralement constitués de terres rares et de lanthanides comme l'yttrine  $Y_2O_3$  [1], [117], [132] ou les structures pyrochlores  $A_2B_2O_7$  ( $Gd_2Zr_2O_7$ ,  $La_2Zr_2O_7$ ,  $Sm_2Zr_2O_7$ ,  $La_2Ce_2O_7$ , ...) [130], [137]–[148].

Eils [127] a étudié l'interaction entre des revêtements céramiques de  $ZrO_2$ , d'un mélange de  $Y_2O_3$  et  $ZrO_2$ , et de  $Y_2O_3$ , réalisés par MOCVD et d'un CMAS pendant 1h à 1250 °C avec un taux de contamination en CMAS de 30 mg/cm<sup>2</sup>. Le revêtement de zircon est complètement infiltré après attaque, tandis que les revêtements constitués d'yttrine démontrent une bonne résistance à l'infiltration des CMAS en formant la phase apatite  $Ca_2Y_8(SiO_4)_6O_2$ . Pour ces derniers, il conclut que le système composé de zircon et d'yttrine est plus efficace que celui constitué seulement d'yttrine. En effet, dans cette étude, le revêtement issu du mélange  $ZrO_2.Y_2O_3$  présente une infiltration moins importante que celui d'yttrine. Néanmoins, il révèle que la morphologie entre les deux revêtements n'est pas exactement identique et que celui d'yttrine présente des espaces inter-colonnaires plus larges et donc favorables à l'infiltration des CMAS. Ils en déduisent que pour  $Y_2O_3$ , une cristallisation complète n'est pas un gage d'une bonne résistance à l'infiltration, la microstructure du revêtement devant être optimisée elle-aussi. Alors que dans le système  $ZrO_2.Y_2O_3$ , la phase apatite coexiste avec des grains qui peuvent continuer à croître. Il observe la formation de phases anorthite  $CaAl_2Si_2O_8$  contenant une faible quantité de Mg et melilite  $(Ca_2(Al,Mg)[(Al,Si)SiO_7])$  pour les systèmes à base de zircon et d'yttrine seulement.

Li [122] se concentre sur l'interaction entre des barrières thermiques d'yttrine, de zircon ytriié stabilisée avec 8 %m et 20 %m d'yttrine, élaborées par APS, avec une exposition aux CMAS à 1300 °C pendant 24h et un taux de contamination de 80 mg/cm<sup>2</sup>. Il démontre que les barrières constituées d'une quantité élevée d'yttrine ont une meilleure résistance à la corrosion en formant la phase apatite dont la gamme de composition se situe entre  $Ca_4Y_6(SiO_4)_6O$  et  $Y_{4.67}(SiO_4)_3O$ . La barrière thermique YSZ contenant un taux de dopage important d'yttrine subit une moindre attaque par les CMAS. Il prouve que l'yttrine constitue une barrière thermique prometteuse car elle empêche l'infiltration des CMAS grâce à la phase apatite.

Kramer [149] s'est intéressé à l'interaction entre une barrière thermique EBPVD de  $Gd_2Zr_2O_7$  et un CMAS à 1300 °C pendant 4h avec un taux de contamination de 8 mg/cm<sup>2</sup>. La phase apatite substituée par du zirconium  $Gd_{6-y}Zr_y[Gd_{2-(2z+y)/3}Ca_{2+z}](SiO_4)_6O_2$  avec  $y \geq z$  et de la phase fluorite  $ZrO_2$  avec du Gd et du Ca sous forme de solution solide et de spinelles sont formées. Il démontre la dissolution du zirconate dans le verre fondu et la formation de phases cristallines remplissant la porosité inter-colonnaire évitant ainsi une future infiltration. La profondeur de pénétration dépend de la compétition de plusieurs phénomènes entre l'infiltration, la dissolution et des cinétiques de cristallisation, qui dépendent tous de la température, des compositions du CMAS et de la barrière thermique. Il suggère que ce mode de dégradation est équivalent quelle que soit la terre rare utilisée pour le zirconate.

Deng [150] a étudié l'attaque par un CMAS de pastilles denses de  $Gd_2Zr_2O_7$ , à 1200 °C et à 1300 °C pendant 20 h avec un taux de contamination de 20 mg/cm<sup>2</sup>. Il observe la formation de la phase apatite  $Ca_2Gd_8(SiO_4)_6O_2$  et de la phase cubique fluorite.

Schulz [151] a étudié l'attaque par des CMAS, durant 2h à 1260 °C, de barrières thermiques EBPVD composées de 14YSZ, HfSZ, 29DySZ, CeZS,  $La_2Zr_2O_7$  et  $Gd_2Zr_2O_7$ . Ces deux derniers systèmes ont également subi une attaque par des cendres volcaniques artificielles. Les taux de contamination dépendent de l'épaisseur de la barrière thermique afin d'avoir une infiltration complète : 12 mg/cm<sup>2</sup> pour des BT de 220 µm ou moins, et 20 mg/cm<sup>2</sup> pour les autres. Il en conclut que les systèmes zirconates ont les meilleures propriétés anti-

CMAS grâce à la formation de leurs produits de réaction : des phases métastables, des phases stables comme les phases apatites telles que  $\text{Ca}_2\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ , et des phases secondaires comme la gehlenite  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  ou des silicates comme  $\text{Ca}_3\text{ZrSi}_2\text{O}_9$ .

Perrudin [152] a étudié la solubilité de l'oxyde de gadolinium  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  au sein d'un CAS fondu à 1200 °C, avec de forte proportion de CAS par rapport à l'anti-CMAS (ratio Ca : Gd = 6.9). Il montre la formation des phases apatite  $\text{Ca}_2\text{Gd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  et cyclosilicate  $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{Si}_3\text{O}_9)_2$ . L'oxyde de gadolinium se dissout dans le CAS en formant instantanément la phase apatite autour des grains de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , qui se dissolvent progressivement et ceci conduit à la précipitation de la phase cyclosilicate. La formation de la phase apatite intermédiaire est cinétiquement favorisée et localement assurée par la présence des grains de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ . Elle coexiste avec le verre de CAS sursaturé en  $\text{Gd}^{3+}$  dans un équilibre métastable. La phase cyclosilicate précipite au bout de 4h et reste dans un équilibre stable avec le CAS jusqu'à 160h. Il semblerait que la solubilité du gadolinium est moindre pour le cyclosilicate ( $\approx 0.9$  %at) que pour la phase apatite ( $\approx 1.3$  %at). La précipitation de ces deux phases modifie l'équilibre chimique de l'eutectique  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  et provoque la formation de la phase anorthite  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ .

Gok [153] se concentre sur la caractérisation de barrières thermiques composées de  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  et de zircone co-dopée à l'yttrine et à la cérine après un choc thermique et une corrosion par les CMAS.

Gao [154] s'est intéressé à l'infiltration d'un CMAS au sein d'une barrière thermique de  $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$  à 1250 °C. Ce système forme une phase apatite de type  $\text{Ca}_2(\text{La}_x\text{Ce}_{1-x})_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{6-4x}$  et de la cérine  $\text{CeO}_2$  qui prévient une future infiltration.

Chellah [136] a étudié différents systèmes comme  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  attaqués par un CAS, elle a démontré la formation de la phase apatite  $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ .

Drexler [118], [125] a démontré l'intérêt du zirconate d'yttrium  $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  par rapport à d'autres systèmes comme le zirconate de gadolinium  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  et le zirconate d'ytterbium  $\text{Yb}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ . En effet, ce système forme la phase apatite  $\text{Ca}_4\text{Y}_6(\text{SiO}_4)_6\text{O}$  et la phase fluorite riche en zirconium et en yttrium qui parviennent à limiter l'infiltration des CMAS.

Certaines compositions, moins courantes, contiennent de l'alumine et du magnésium [108], [155]–[157]. Bien qu'elles ne soient pas étudiées dans cette thèse, ces compositions sont intéressantes car elles permettent de former la phase anorthite et des spinelles lors de l'infiltration des CMAS.

Comme dit précédemment, Pujol a démontré au cours de sa thèse l'intérêt de l'**yttrine**  $\text{Y}_2\text{O}_3$  comme barrière anti-CMAS [1]. Le **zirconate de gadolinium**  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  est une composition largement brevetée et utilisée actuellement pour ses propriétés anti-CMAS, elle sera étudiée comme référence. Ainsi, il a été décidé que l'étude des mécanismes d'actions anti-CMAS se feraient autour de ces deux systèmes Gd/Y afin de pouvoir les comparer et de pouvoir déduire lequel entre les deux auraient un meilleur pouvoir anti-CMAS. En parallèle, nous avons décidé d'étudier un troisième système : le **zirconate d'yttrium**  $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  qui allie l'yttrium de l'yttrine et la structure pyrochlore du zirconate de gadolinium, afin de savoir si ce système pourrait avoir de meilleures propriétés anti-CMAS.

### c) Les anti-CMAS étudiés : les zirconates $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ et $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

Avant de commencer à décrire les produits de réaction qui se forment après une attaque par les CMAS, les structures du zirconate de gadolinium et du zirconate d'yttrium et leurs transformations en fonction de la température et de la substitution ionique sont présentées.

Les systèmes pyrochlores [107], [119], [129], [129], [130], [130]–[145], [145]–[157] sont utilisés dans de nombreuses applications comme le stockage de déchets nucléaires ( $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ), la catalyse photo-électrochimique ( $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ), l'élaboration de barrières thermiques,  $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  est aussi utilisé comme source génératrice magnétohydrodynamique,

la super-conductivité, la luminescence, le ferromagnétisme, ... Ces matériaux sont utilisés dans des environnements extrêmement agressifs sous des conditions extrêmes : irradiation, hautes températures et hautes pressions. Les pyrochlores ont des propriétés physiques très variées selon la nature des ions qui participent à leur formation.

La structure pyrochlore est cubique de groupe d'espace  $Fd\bar{3}m$  et 8 molécules par maille ( $Z=8$ ,  $a \approx 10 \text{ \AA}$ ). Sa formule idéale est  $^{VII}A_2^{VI}B_2^{IV}X_6^{IV}Y$  (les chiffres romains représentent le nombre de coordination CN), par exemple  $(\text{NaCa})(\text{NbTa})\text{O}_6\text{F}/(\text{OH})$  est un pyrochlore minéral. Pour la plupart des pyrochlores, les anions X et Y sont identiques, il s'agit de l'oxygène [167]. A est un ion trivalent de terre rare ou de lanthane (rare earth RE) mais il peut aussi être un cation monovalent ou divalent ; B est un élément de transition 3d, 4d ou 5d ayant le degré d'oxydation requis pour former la structure  $A_2B_2O_7$  [174], [187]. Cette structure cristallographique autorise la formation de lacunes sur les sites A et O dans une certaine mesure, par exemple le composé  $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_8$  est un composé de type pyrochlore riche en anion. La description la plus commune consiste à assigner :

- Le petit cation B est sur le site : 16c de coordonnées  $(0, 0, 0)$ ,
- Le grand cation A est sur le site : 16d de coordonnées  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ ,
- Deux sites d'anions occupés : par l'oxygène ou l'anion X sur le site 48f  $(x, \frac{1}{8}, \frac{1}{8})$  et par l'oxygène ou l'anion Y sur le site 8b  $(\frac{3}{8}, \frac{3}{8}, \frac{3}{8})$

Dans cette structure, le paramètre de maille  $a$  et le paramètre de position  $x$  pour l'anion d'oxygène situé sur le site 48f sont les seules variables structurales [167], [176].

La structure pyrochlore [137], [167], [187], [188] (*cf. Figure 38*) est une variante ordonnée et une superstructure  $2 \times 2 \times 2$  de la structure fluorite (ou fluorine ou fluorite désordonnée ou defect fluorite ou disordered fluorite) de formule  $\text{AX}_2$  où les sites de 2 cations et les sites de  $\frac{1}{8}$  des anions sont absents, *i.e.* les sites 8a de coordonnées  $(\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8})$  sont vacants (*cf. Figure 39*). La lacune du site 8a permet aux anions environnants de relaxer leur position de la position idéale de la fluorite. Le paramètre de cellule de la maille pyrochlore est le double de celui de la maille fluorite. La fluorite a un groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$  avec un paramètre de maille  $a \approx 5 \text{ \AA}$ , où les cations et anions occupent des positions spécifiques et la seule variable de paramètre structural est la longueur de la maille [167], [174], [176], [187]. Ces deux structures cristallines sont isométriques à symétrie cubique. A titre d'exemple, le zirconate de néodyme de structure pyrochlore a un groupe d'espace  $Fd\bar{3}m$  et un paramètre de maille  $a$  égal à  $10.666 \text{ \AA}$ , tandis que le zirconate d'yttrium, de structure fluorite désordonnée, a un groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$  avec un paramètre de maille  $a$  égal à  $5.212 \text{ \AA}$  [174].

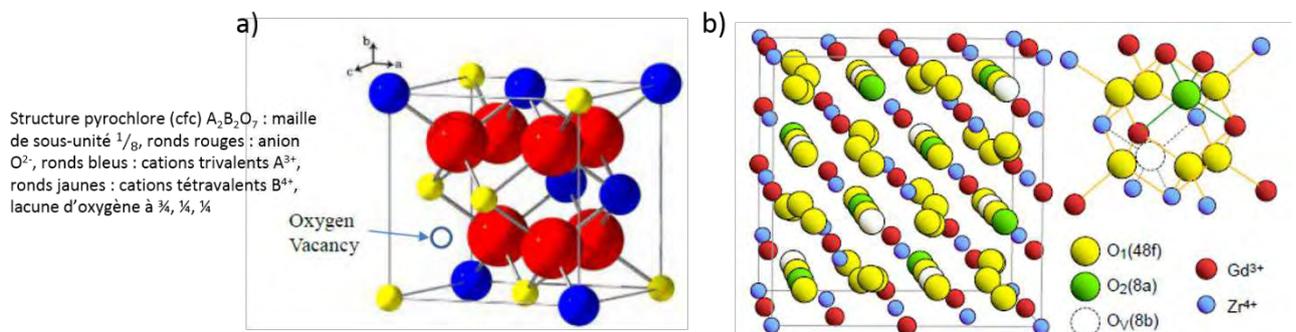


Figure 38 : a) Structure cristallographique pyrochlore  $A_2B_2O_7$  [137], b) Structure cristallographique pyrochlore de  $Gd_2Zr_2O_7$  [129], [189]

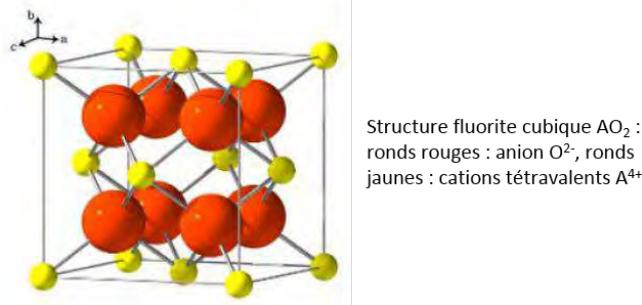


Figure 39 : Structure cristallographique fluorite  $AX_2$  [137]

La pyrochlore ordonnée  $A_2B_2O_7$  est une superstructure dont la stabilité dépend des ratios des rayons cationiques des sites A et B :  $\frac{r_A}{r_B}$  [174], [176], [187]. Lorsque les rayons ioniques des cations sont proches,  $A_2B_2O_7$  cristallise en fluorite désordonnée (disordered fluorite ou defect fluorite) au lieu de la pyrochlore ordonnée.

La structure pyrochlore ordonnée est stable quand le ratio  $r_A/r_B$  est compris entre 1.46 ( $Gd_2Zr_2O_7$ ) et 1.58 ( $Sm_2Zr_2O_7$ ) [137], [187], [188]. Les rayons cationiques doivent être compris entre :

- $0.87 \text{ \AA} < r_A < 1.51 \text{ \AA}$
- $0.40 \text{ \AA} < r_B < 0.78 \text{ \AA}$

D'après la littérature, nos systèmes sont de phases :

- $Gd_2Zr_2O_7$  :  $\frac{r_A}{r_B} \sim 1.46$  donc de structure pyrochlore ordonnée [187],
- $Y_2Zr_2O_7$  :  $\frac{r_A}{r_B} \sim 1.41$  est à la frontière entre une pyrochlore et une phase fluorite désordonnée [174],

Dans la littérature, le zirconate d'yttrium  $Y_2Zr_2O_7$  est soit classé comme une phase fluorite désordonnée [164], [190], soit comme un état intermédiaire entre la pyrochlore désordonnée et la fluorite désordonnée [174].

En dehors de cet intervalle, les composés  $A_2B_2O_7$  peuvent adopter d'autres structures cristallographiques comme la phase monoclinique voire la pérovskite (cf. Figure 40) [174], [188]. D'après Mandal [174], le composé  $Nd_2Ti_2O_7$  est de structure monoclinique (layered monoclinic).

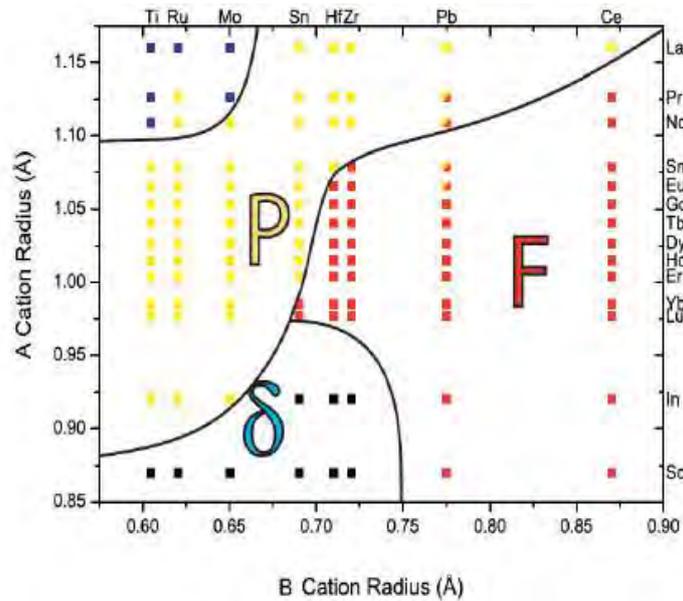


Figure 40 : Diagramme de stabilités des oxydes  $A_2B_2O_7$  : en bleu structure non cubique (possibilité d'une structure monoclinique), P structure pyrochlore, F structure fluorite, phase  $\delta$   $A_4B_3O_{12}$  [188]

Par contre, les structures pyrochlores peuvent être déstabilisées par une pression élevée, une température trop importante ou même une irradiation trop grande mais aussi par les CMAS [137] ; cette déstabilisation provoque un changement structural ou une transition ordre - désordre comme une transformation de phases de la pyrochlore ordonnée vers la fluorite désordonnée [167], [174], [176], [187]. Par exemple, dans le cas d'une irradiation, l'énergie emmagasinée est dissipée en échangeant les cations A et B et la structure se transforme donc en fluorite désordonnée (formation de défaut). Par contre, si les rayons cationiques de A et B sont très différents, les cations ne peuvent pas changer de sites et donc les pyrochlores s'amorphisent sous une dose importante de radiation pour dissiper l'énergie supplémentaire. Ainsi, le zirconate de gadolinium est largement utilisé pour les applications de stockage de déchets nucléaires car la différence entre ces rayons cationiques est suffisamment importante pour former des défauts donnant au matériau une stabilité exceptionnelle aux hautes radiations [187]. Il est également possible qu'il y ait coexistence des deux phases pyrochlore et fluorite désordonnée provoquée par le désordre de l'ensemble des cations et des anions lors de la transition ordre-désordre [167]. Ces phases peuvent se différencier en diffraction des rayons X, par analyses XANES (X-Ray absorption near edge structure) et par analyses S-XRD (Synchrotron X-ray powder diffraction) [167].

Il existe une phase intermédiaire entre la pyrochlore ordonnée et la fluorite désordonnée, il s'agit de la pyrochlore désordonnée [176], [187]. En effet, dans la structure pyrochlore, tous les oxygènes ne sont pas équivalents. L'oxygène O(1) positionné sur le site 48f est entouré de deux cations A et de deux cations B, l'oxygène O(2) sur le site 8a a quatre atomes B voisins et l'oxygène O(3) sur le site 8b est entouré par quatre cations A. Les coordonnées de l'oxygène O(1) 48f sont : (x, 0.125, 0.125) or le paramètre x est un indicateur du degré de désordre dans le système :

- x = 0.3125 pyrochlore ordonnée
- x = 0.375 pyrochlore hautement désordonnée

Dans une pyrochlore désordonnée, une partie des atomes d'oxygènes des sites O(1) et O(2) se déplacent vers le site O(3).

Dans certains cas, cette structure n'est pas prise en compte, par exemple, Huo [188] considère qu'il n'y a pas de phase intermédiaire entre la pyrochlore ordonnée et la fluorite désordonnée,

ainsi lorsque  $x$  est égal à 0.3125, la pyrochlore est ordonnée, tandis que pour  $x=0.375$ , la structure est fluorite désordonnée [137].

Les études en diffraction des rayons X sont très sensibles au désordre du sous-réseau cationique par rapport au sous réseau anionique et donc peuvent servir à différencier les phases pyrochlore et fluorite désordonnée. Par exemple, Wang [137], [140] a montré la déstabilisation du zirconate de gadolinium après une attaque par les CMAS, il montre que la structure pyrochlore se transforme en phase fluorite désordonnée (cf. Figure 41). En effet, la structure pyrochlore a plusieurs pics caractéristiques de la superstructure : (111), (311), (331), (511) (et (531)). Ces pics vont disparaître lors d'une transformation de phase vers la fluorite, les autres pics vont s'élargir et se déplacer vers les hauts angles car le système s'appauvrit en terre rare et a une concentration en zirconium plus importante.

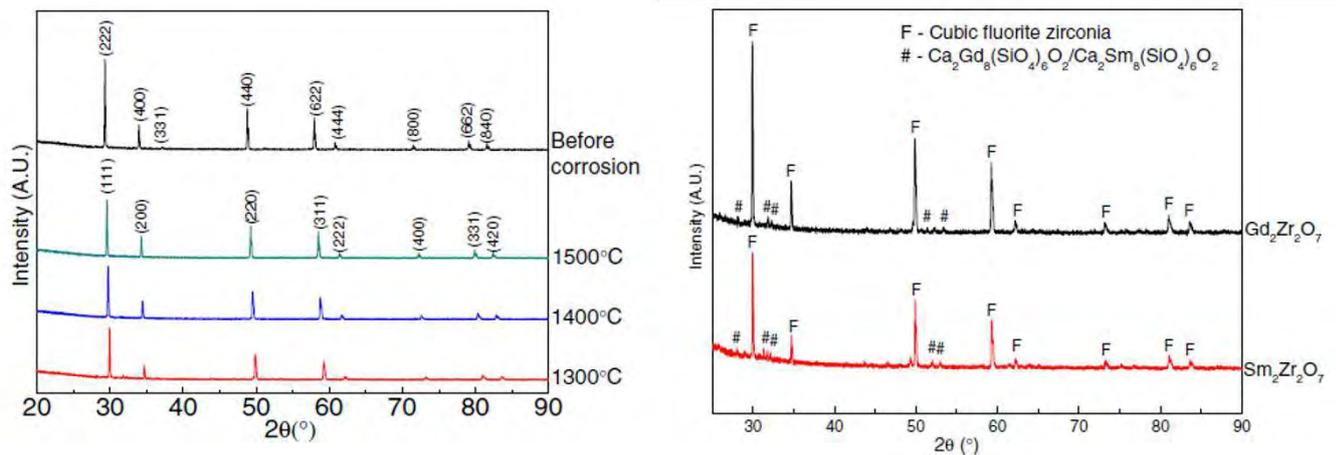


Figure 41 : Analyses par DRX du  $Gd_2Zr_2O_7$  a) après corrosion à 1300 °C, 1400 °C et 1500 °C, b) après attaque par les CMAS (JCPDS 01-080-0471 pour la phase fluorite, 00-028-0212 pour la phase apatite  $Ca_2Gd_8(SiO_4)_6O_2$ , 00-029-0365 pour la phase apatite  $Ca_2Sm_8(SiO_4)_6O_2$ ) [140]

Mandal [187] démontre aussi ce phénomène dans le cas de l'irradiation du zirconate de gadolinium (cf. Figure 42). Les pics de la superstructure disparaissent à cause de l'irradiation et les autres pics s'élargissent et se déplacent vers les hauts angles traduisant la transformation de phase de la pyrochlore vers la fluorite désordonnée.

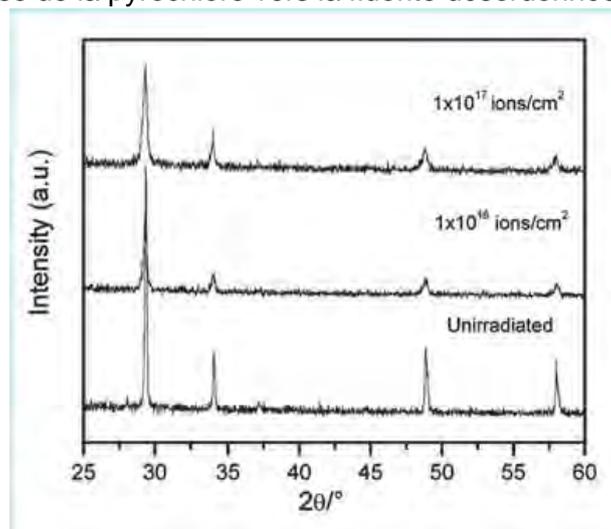


Figure 42 : Irradiation de  $Gd_2Zr_2O_7$  [187]

Lorsque le ratio des rayons cationiques augmente, la structure pyrochlore est stable et devient de plus en plus ordonnée, ceci se traduit par une augmentation de l'intensité des pics de la superstructure (111, 311, 331, 511, 531) en diffraction des rayons X.

Les analyses par spectroscopie Raman sont sensibles aux vibrations entre oxygène – cation et sont une excellente sonde pour détecter le désordre local, *i.e.* pour différencier la pyrochlore ordonnée, la pyrochlore désordonnée (disordered pyrochlore) et la fluorite désordonnée (defect fluorite ou disordered fluorite ou fluorine). En Raman, la théorie des groupes prévoit six modes actifs pour une structure pyrochlore :  $A_{1g} + E_g + 4F_{2g}$  entre 200 et 800  $\text{cm}^{-1}$  et un seul mode  $F_{2g}$  pour la fluorite désordonnée. Par exemple, Huo [188] observe que le zirconate de lanthane est de structure pyrochlore (*cf.* Figure 43).

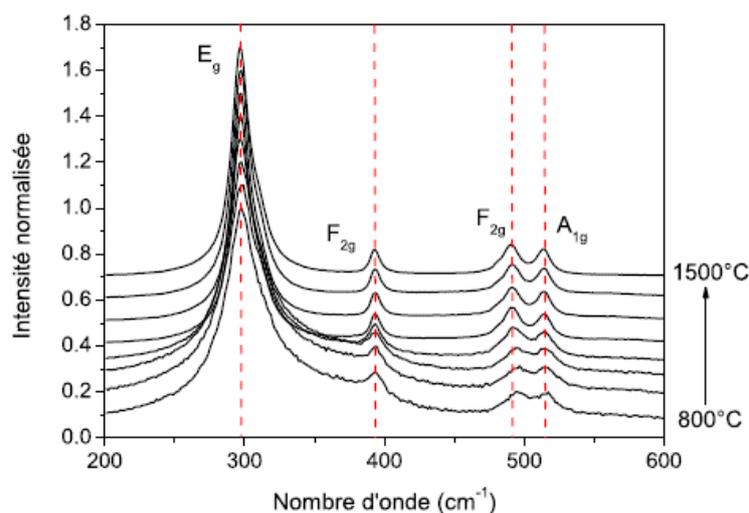


Figure 43 : Analyses Raman de poudres de  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  traitées à différentes températures [188]

Scheetz [164] s'est concentré sur l'analyse Raman de différentes structures pyrochlores et fluorite désordonnée (*cf.* Figure 44). D'après son analyse, le zirconate de gadolinium  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  est de structure pyrochlore.

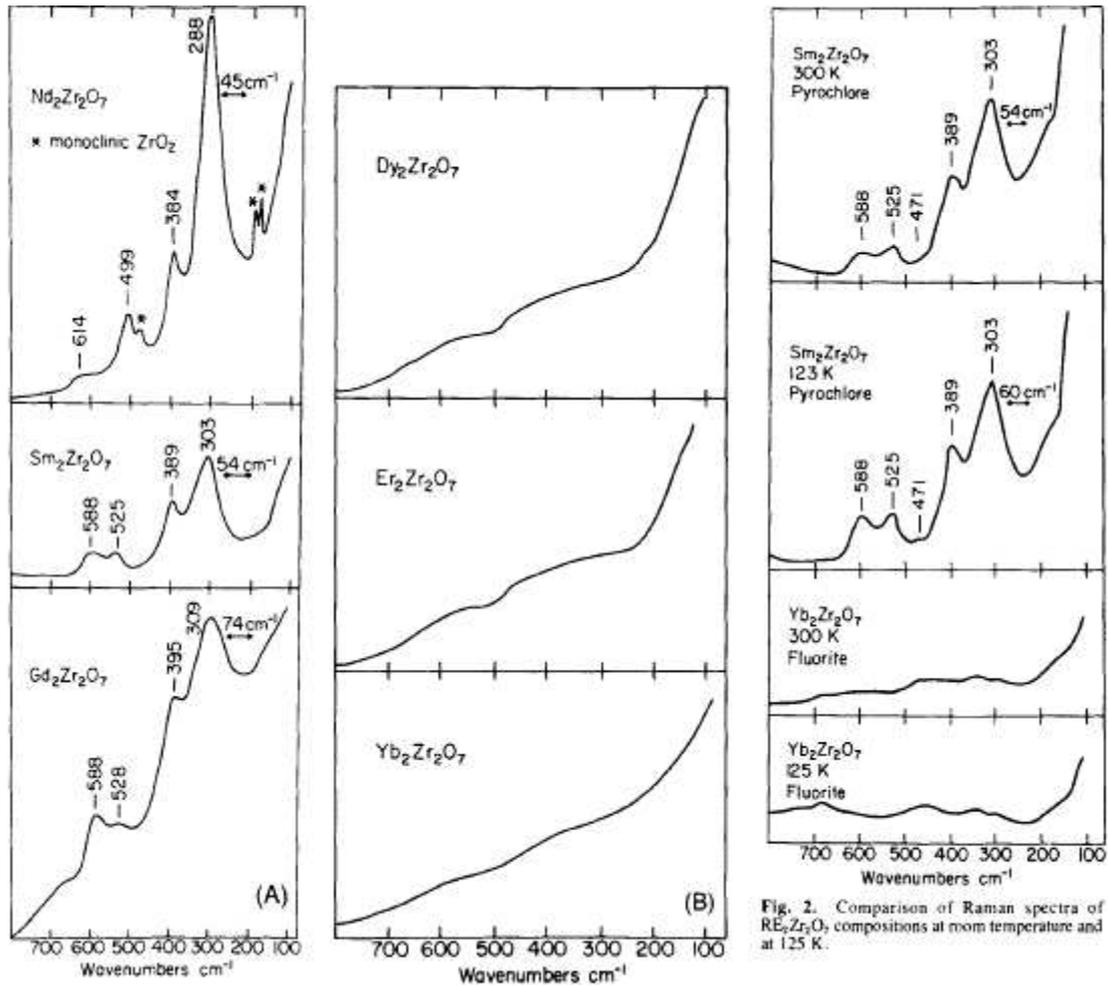


Figure 44 : Analyses Raman de composés  $A_2B_2O_7$  [164]

Mandal [173] parvient à démontrer le désordre présent dans le composé  $Nd_{2-y}Gd_yZr_2O_7$  au fur et à mesure qu'il ajoute du gadolinium (cf. Figure 45). Le composé  $Nd_2Zr_2O_7$  est de structure pyrochlore ordonnée mais en y incorporant du gadolinium, la structure est déstabilisée, il y a une transition ordre-désordre jusqu'à obtenir finalement le zirconate de gadolinium qui est de structure pyrochlore désordonnée.

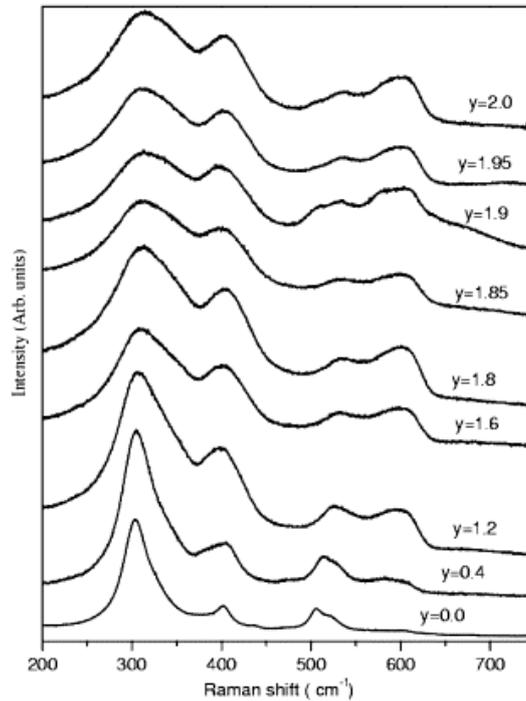


Figure 45 : Analyses Raman du composé  $\text{Nd}_{2-y}\text{Gd}_y\text{Zr}_2\text{O}_7$  avec augmentation de la quantité de gadolinium : a)  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , b)  $\text{Nd}_{1.2}\text{Gd}_{0.8}\text{Zr}_2\text{O}_7$ , c)  $\text{Nd}_{0.8}\text{Gd}_{1.2}\text{Zr}_2\text{O}_7$ , d)  $\text{Nd}_{0.4}\text{Gd}_{1.6}\text{Zr}_2\text{O}_7$ , e)  $\text{Nd}_{0.2}\text{Gd}_{1.8}\text{Zr}_2\text{O}_7$ , f)  $\text{Nd}_{0.15}\text{Gd}_{1.85}\text{Zr}_2\text{O}_7$ , g)  $\text{Nd}_{0.1}\text{Gd}_{1.9}\text{Zr}_2\text{O}_7$ , h)  $\text{Nd}_{0.05}\text{Gd}_{1.95}\text{Zr}_2\text{O}_7$  et i)  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  [173]

Mandal [174] a aussi étudié le désordre présent dans le composé  $\text{Nd}_{2-y}\text{Y}_y\text{Zr}_2\text{O}_7$  au fur et à mesure qu'il ajoute de l'yttrium (*cf. Figure 46*). Ainsi, au départ le composé  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  est de structure pyrochlore ordonnée, avec l'ajout de l'yttrium il y a une transition ordre-désordre menant à la formation de la phase fluorite désordonnée : pour  $y=1.2$  et  $y=1.6$ , il y a un mélange de phases pyrochlore désordonnée et de fluorite désordonnée, jusqu'à finalement former le zirconate d'yttrium  $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  qui est de phase fluorite désordonnée.

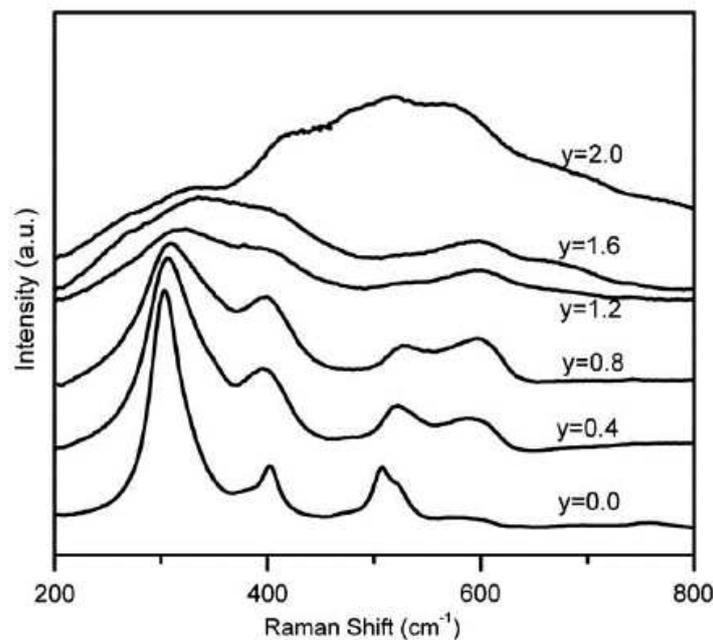


Figure 46 : Analyses Raman du composé  $\text{Nd}_{2-y}\text{Y}_y\text{Zr}_2\text{O}_7$  avec augmentation de la quantité d'yttrium : a)  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , b)  $\text{Nd}_{1.6}\text{Y}_{0.4}\text{Zr}_2\text{O}_7$ , c)  $\text{Nd}_{1.2}\text{Y}_{0.8}\text{Zr}_2\text{O}_7$ , d)  $\text{Nd}_{0.8}\text{Y}_{1.2}\text{Zr}_2\text{O}_7$ , e)  $\text{Nd}_{0.4}\text{Y}_{1.6}\text{Zr}_2\text{O}_7$ , f)  $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  [174]

Ainsi, le zirconate de gadolinium est de structure pyrochlore désordonnée et le zirconate d'yttrium est de structure fluorite désordonnée [173]-[174].

Une autre transformation de phase est possible, en effet, sous certaines conditions (pression, température, irradiation), la phase fluorite désordonnée peut, elle aussi, être déstabilisée pour mener à la formation de la phase cotunnelike. Par exemple, les systèmes  $\text{Er}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  et  $\text{Ho}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , de phase initiale fluorite désordonnée, se transforme sous haute pression en phase cotunnelike [190]. Dans le cas d'une phase pyrochlore ordonnée de groupe d'espace  $Fd\bar{3}m$ , les cations A et B sont placés sur les sites 16d et 16c ; pour une phase fluorite désordonnée de groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$ , les cations et les anions sont distribués aléatoirement sur les sites 4a et 8c respectivement ; tandis que pour une phase cotunnelike désordonnée de groupe d'espace  $Pnma$ , l'ensemble des cations et anions est disposé aléatoirement sur le site 4c et  $1/8$  des anions est absent. Par exemple,  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  subit également sous haute pression une transformation de phase de la structure fluorite désordonnée vers la cotunnelike désordonnée [190] (amorphisation possible également) (cf. Figure 47 et Figure 48).

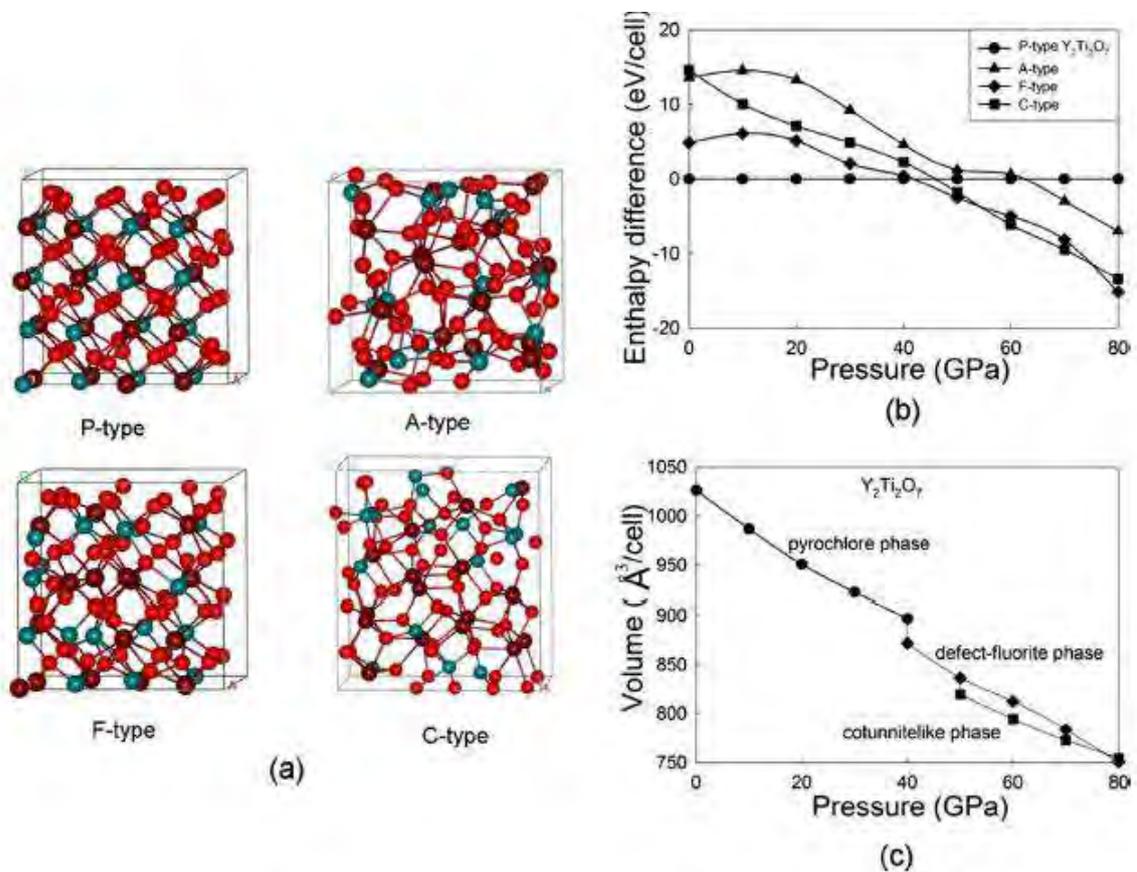


Figure 47 : a) Schéma de configurations optimisées pour les structures P pyrochlore, A amorphe, F fluorite et C cotunnelike de  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , b) variation de la différence d'enthalpie entre toutes les phases et la structure pyrochlore en fonction de la pression, c) variation du volume de toutes les structures avec la pression [190]

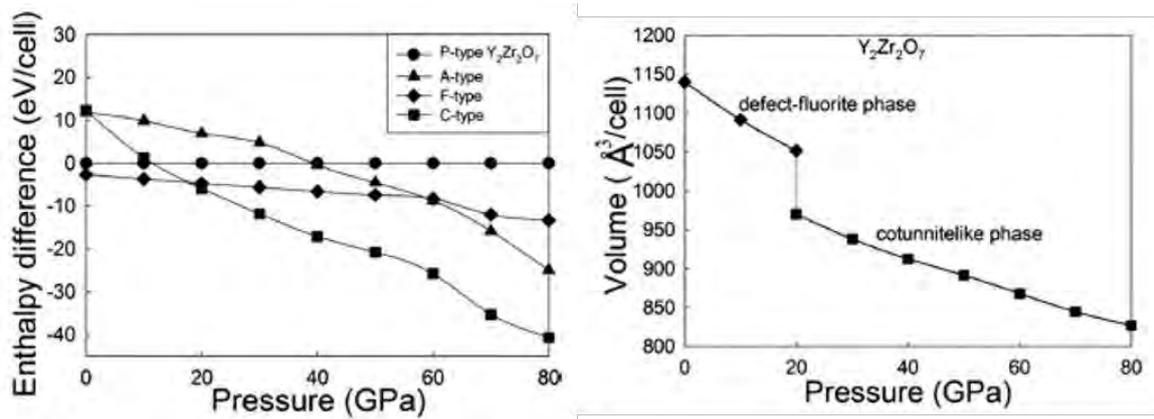


Figure 48 : a) Variation de la différence d'enthalpie entre toutes les phases et la structure pyrochlore en fonction de la pression, b) variation du volume de toutes les structures avec la pression [190]

D'après Xiao [190], le zirconate d'yttrium  $Y_2Zr_2O_7$  aurait les paramètres de mailles suivant pour respecter les structures associées :

- Pyrochlore :  $a = 10.499 \text{ \AA}$ ,  $x = 0.3417$  (or d'après Mandal [187],  $x = 0.3125$  pour une pyrochlore parfaite, donc ici il s'agit d'une pyrochlore désordonnée),
- Fluorite désordonnée :  $a' = 10.44 \text{ \AA}$  (avec  $a' = 2 * a$ ),
- Cotunnitelike désordonnée :  $a = 11.66 \text{ \AA}$ ,  $b = 6.78 \text{ \AA}$ ,  $c = 13.18 \text{ \AA}$ .

### Conclusion :

Les systèmes  $A_2B_2O_7$  dits pyrochlores peuvent être déstabilisés sous certaines conditions (hautes températures, hautes pressions, irradiation importante) et subir l'une des transformations de phases suivantes sous l'action d'une transition ordre-désordre :

Pyrochlore ordonnée  $\rightarrow$  pyrochlore désordonnée  
 Pyrochlore désordonnée  $\rightarrow$  fluorite désordonnée  
 Fluorite désordonnée  $\rightarrow$  cotunnitelike désordonnée

D'après la littérature le zirconate de gadolinium est de structure pyrochlore désordonnée et le zirconate d'yttrium est de structure fluorite désordonnée. Des caractérisations structurales seront réalisées dans le cadre de cette étude pour déterminer les phases en présence.

Nous nous sommes intéressés à ces analyses pour pouvoir comprendre les modifications se produisant sur le matériau initial (matériau anti-CMAS), en plus de l'étude sur la formation des nouvelles phases lors d'une attaque de matériau anti-CMAS par les CMAS (description ci-dessous).

### d) Produits de réactions formés lors d'une attaque par les CMAS

#### 🔧 Diagrammes de phases

Dans ce chapitre, nous allons uniquement présenter les produits de réaction formés lors d'une attaque CMAS sur les systèmes que nous utiliserons : l'yttrine  $Y_2O_3$ , le zirconate de gadolinium  $Gd_2Zr_2O_7$  et le zirconate d'yttrium  $Y_2Zr_2O_7$  [1], [117]–[119], [124], [125], [127], [130], [137], [140]–[142], [149], [152], [191]–[195], [195], [196].

Ces systèmes sont composés de terre rare : l'yttrium et d'un lanthanide : le gadolinium. Pour étudier la formation de phases d'un point de vue thermodynamique, il nous faut analyser les

diagrammes ternaires ou quaternaires de ces éléments en présence de CMAS (cf. Figure 49, Figure 50, Figure 51, Figure 52) [116], [195], [196].

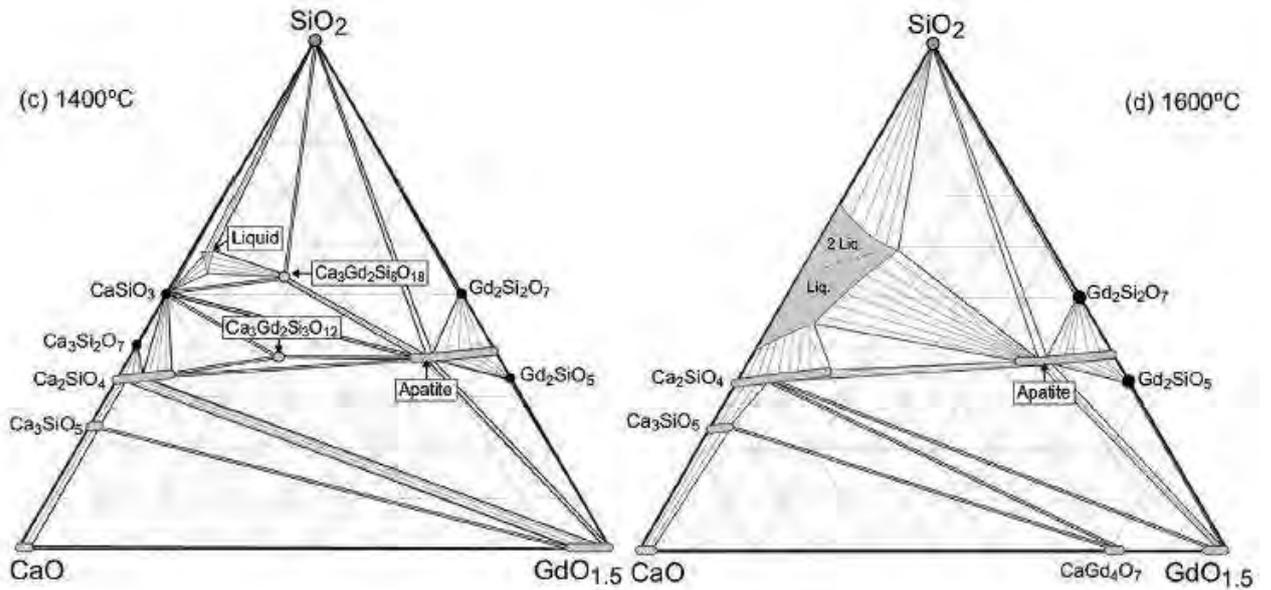


Figure 49 : Diagramme ternaire du système  $GdO_{1.5}$ -CaO-SiO<sub>2</sub> à 1400 °C et à 1600 °C [196]

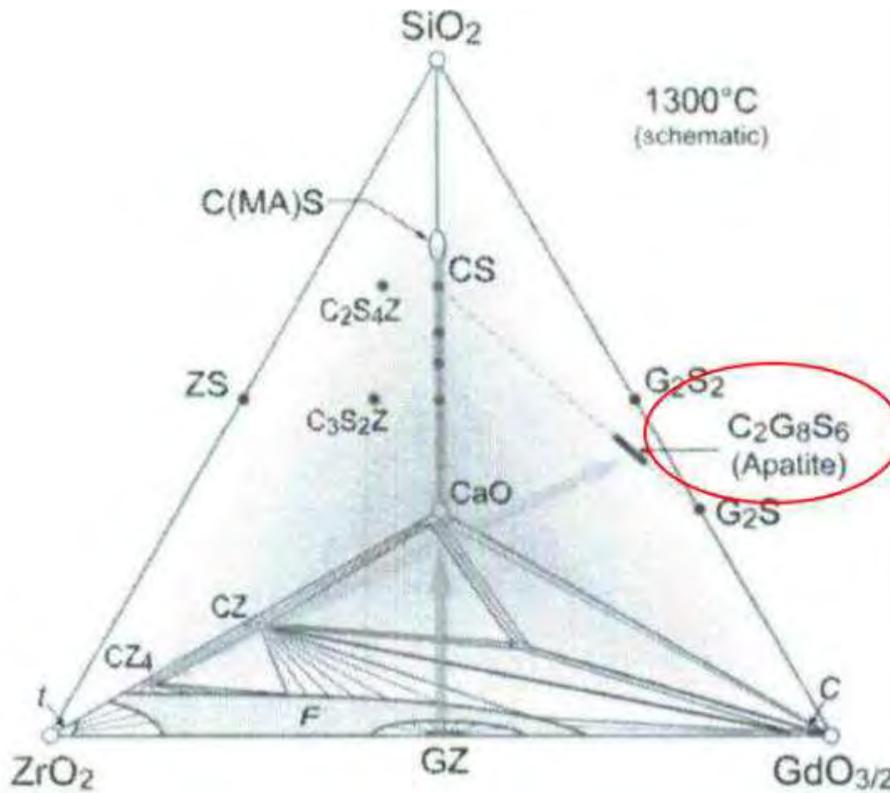


Figure 50 : Diagramme quaternaire du système  $ZrO_2$ - $GdO_{1.5}$ -CaO-SiO<sub>2</sub> à 1300 °C [116]

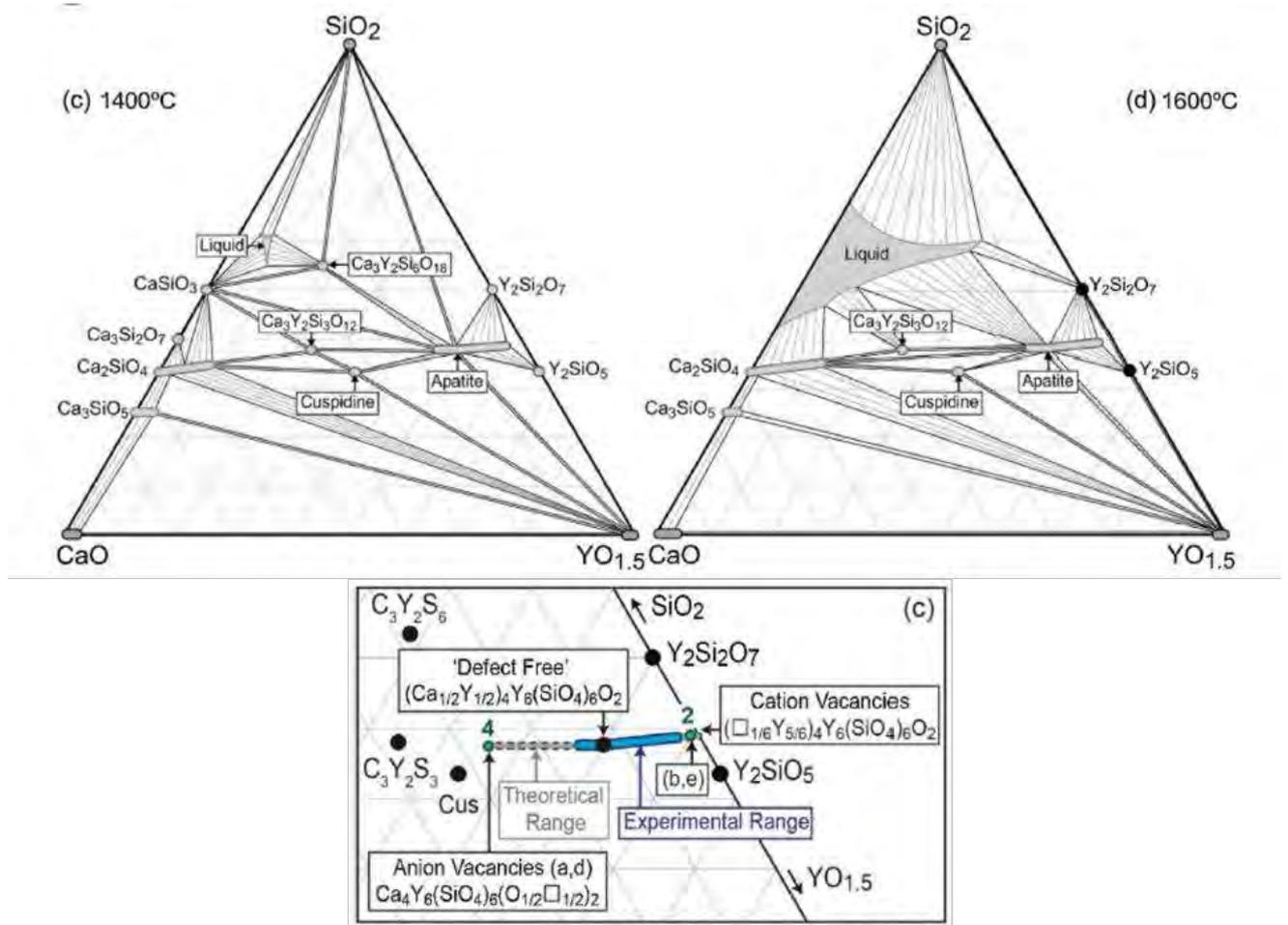


Figure 51 : Diagramme ternaire du système  $YdO_{1.5}$ -CaO-SiO<sub>2</sub> à 1400 °C et à 1600 °C [195]

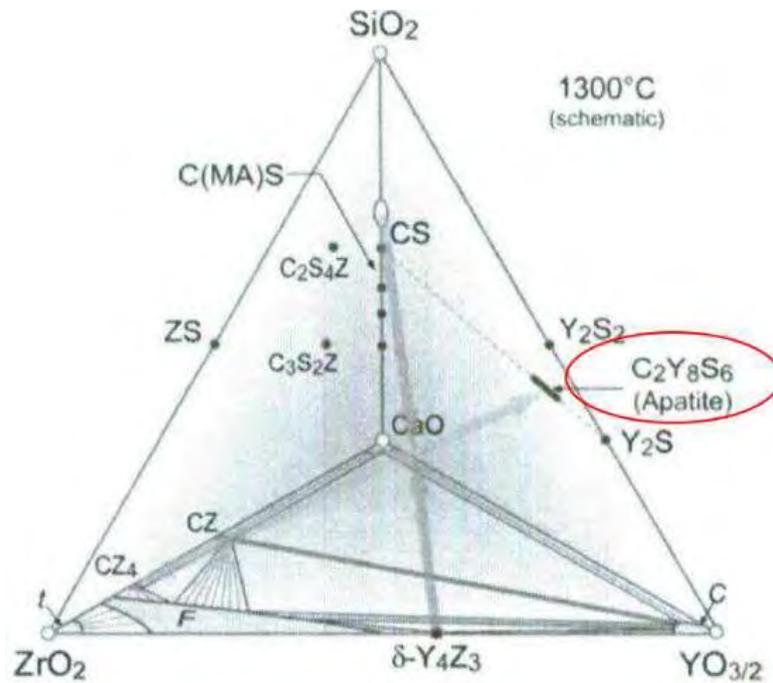


Figure 52 : Diagramme quaternaire du système  $ZrO_2$ - $YO_{1.5}$ -CaO-SiO<sub>2</sub> à 1300 °C [116]

Poerschke [195] (*cf. Figure 51*) a étudié le diagramme ternaire CaO-SiO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 1400 °C et à 1600 °C (on note C=CaO, S=SiO<sub>2</sub> et Y=Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Il a identifié quatre phases : le cyclosilicate Ca<sub>3</sub>Y<sub>2</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>26</sub> (C<sub>3</sub>Y<sub>2</sub>S<sub>6</sub>), le silico-carnotite Ca<sub>3</sub>Y<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub> (C<sub>3</sub>Y<sub>2</sub>S<sub>3</sub>), la cuspidine Ca<sub>2</sub>Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (C<sub>2</sub>Y<sub>2</sub>S<sub>2</sub>) et la phase apatite (solution solide basée sur Ca<sub>2</sub>Y<sub>8</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub>). La phase apatite s'étend, théoriquement, dans la gamme suivante : Ca<sub>4</sub>Y<sub>6</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(O□) et Y<sub>9.33</sub>□<sub>0.67</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub> à 1400 °C et à 1600 °C, et il démontre la formation de cette phase dans une gamme plus faible : de Ca<sub>0.5</sub>□<sub>0.5</sub>Y<sub>9</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub> à Ca<sub>2.5</sub>Y<sub>7.5</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(O<sub>1.75</sub>□<sub>0.25</sub>). La cuspidine a des ratios (Ca : Y) égaux à 0.96 %at et à 0.85 %at à 1400 °C et à 1600 °C. A 1600 °C, plusieurs phases coexistent : SiO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, la phase apatite, C<sub>3</sub>Y<sub>2</sub>S<sub>3</sub> et C<sub>2</sub>Y<sub>2</sub>S. L'eutectique ternaire le plus bas a lieu dans le domaine du sub-solidus CS+C<sub>3</sub>Y<sub>2</sub>S<sub>6</sub>+SiO<sub>2</sub> à 1381 °C. Les phases apatite, cuspidine, C<sub>3</sub>Y<sub>2</sub>S<sub>3</sub> et C<sub>3</sub>Y<sub>2</sub>S<sub>6</sub> fondent à 2016 °C, 1766 °C, 1732 °C et 1501 °C respectivement.

Ensuite, il s'est intéressé au diagramme ternaire CaO-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> à 1400 °C et à 1600 °C (on note C=CaO, S=SiO<sub>2</sub> et G=GdO<sub>1.5</sub>) [196] (*cf. Figure 49*). Les phases stables à 1400 °C sont le silico-carnotite Ca<sub>3</sub>Gd<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>, le cyclosilicate Ca<sub>3</sub>Gd<sub>2</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>26</sub> et la solution solide apatite dont le domaine s'étend de Gd<sub>9.33</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub> à Ca<sub>2.75</sub>Gd<sub>7.25</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>1.625</sub>. Sur ces phases, seule la phase apatite reste stable à 1600 °C. La phase apatite est notée, comme pour l'yttrium, Ca<sub>2+y</sub>Gd<sub>8+x</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2+3x/2+y</sub>. A 1400 °C, les phases de silicocarnotite C<sub>3</sub>G<sub>2</sub>S<sub>3</sub> et de cyclosilicate C<sub>3</sub>G<sub>2</sub>S<sub>6</sub> sont stables mais seule la phase apatite reste stable également à 1600 °C. Bien que, théoriquement, la phase apatite puisse prendre forme dans la gamme comprise entre Ca<sub>4</sub>Gd<sub>6</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O et Gd<sub>9.33</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub>, elle précipite entre Ca<sub>2.75</sub>Gd<sub>7.25</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>1.625</sub> et Gd<sub>9.33</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub> car les autres phases riches en CaO ne sont pas stables et en équilibre avec les autres structures. A 1600 °C, le liquide peut coexister avec les phases cristallines suivantes : SiO<sub>2</sub>, apatite et C<sub>2</sub>G<sub>2</sub>S. La large gamme de compositions liquides stables en contact avec la phase apatite, indique que cette phase est prédominante dans les produits de cristallisation formés pour les réactions entre les barrières thermiques constituées de GdO<sub>1.5</sub> et les oxydes CaO et SiO<sub>2</sub>.

Bien qu'il y ait de nombreuses similarités entre les deux diagrammes, et du fait du changement d'ions Y<sup>3+</sup> pour Gd<sup>3+</sup> (avec environ 4% d'augmentation du rayon ionique), la stabilité et l'homogénéité des gammes des phases sont modifiées (*cf. Figure 53*). En effet, cette figure montre les domaines où s'étendent les différentes phases apatites de type **RE<sub>8+x</sub>Ca<sub>2+y</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2+3x/2+y</sub> avec x = -y en fonction du cation choisi : Y<sup>3+</sup> (en bleu) et Gd<sup>3+</sup> (en rouge).**

Dans la littérature et dans notre étude, la phase apatite **RE<sub>8+x</sub>Ca<sub>2+y</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2+3x/2+y</sub> avec x = -y** est la plus généralement formée lors de l'interaction avec les CMAS [1], [118], [122], [124], [127], [129], [137], [142], [151]. Sa structure est détaillée dans le paragraphe suivant.

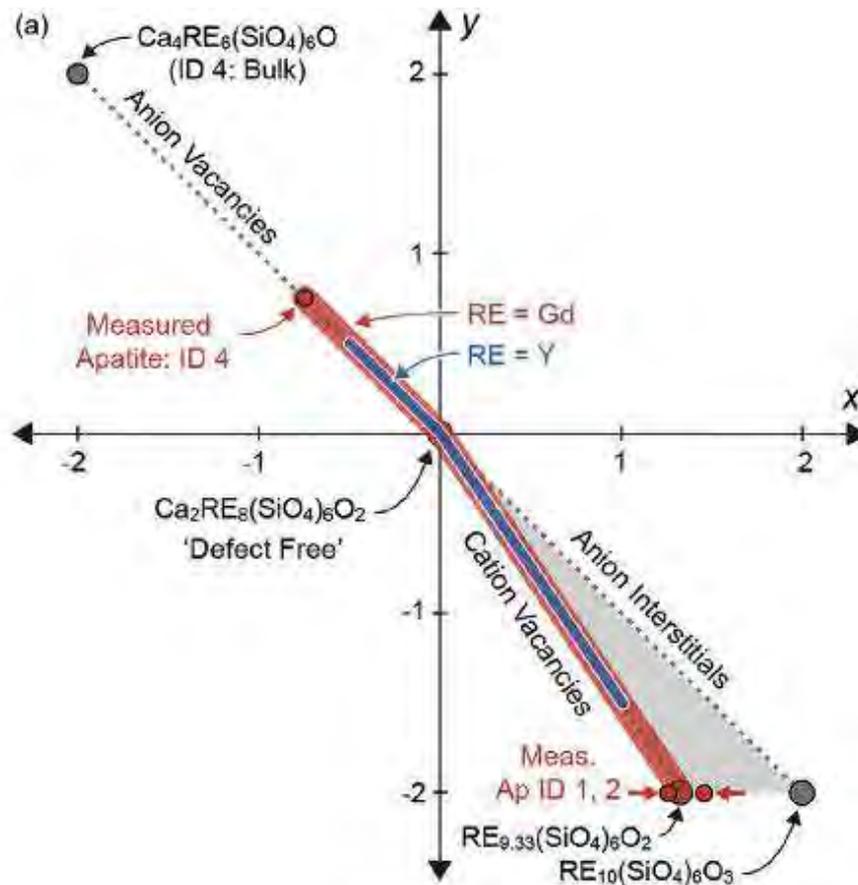


Figure 53 : Gamme théorique des substitutions ioniques possibles dans la phase apatite pour le composé  $RE_{8+x}Ca_{2+y}(SiO_4)_6O_{2+3x/2+y}$  [196]

#### ✚ Structure apatite

La phase apatite [116], [195]–[197] de type  $M^I_4M^{II}_6(SiO_4)_6X_2$  est de structure cristallographique hexagonale dans le groupe d'espace  $P6_3/m$  (cf. Figure 54). L'ion  $M^I$  est positionné sur des petits canaux occupés par une colonne simple de sites pouvant être coordonnés avec 9 oxygènes, ces sites sont donc appelés  $CN_9$ . De par leurs tailles, les ions de calcium  $Ca^{2+}$  (118 ppm) ou de lanthanides  $Y^{3+}$  (108 ppm) ou  $Gd^{3+}$  (111 ppm) peuvent remplir ces sites. L'ion  $M^{II}$  est disposé sur un grand canal occupé par 6 colonnes de petits sites pouvant être coordonnés avec 7 oxygènes, ces sites sont nommés  $CN_7$ . Sur ces sites, seuls les ions ayant une « petite » taille peuvent s'y loger, il s'agit des ions d'yttrium  $Y^{3+}$  et de gadolinium  $Gd^{3+}$  qui ont un rayon ionique largement inférieur à celui du calcium. Ainsi, le site de  $M^I$  a une taille inférieure à celui du site  $M^{II}$ . Les anions X sont localisés au centre du grand canal  $M^{II}$ . Enfin, le groupement  $SiO_4^{4-}$  forment un tétraèdre sur l'axe c. Cette phase croît selon l'axe (001).

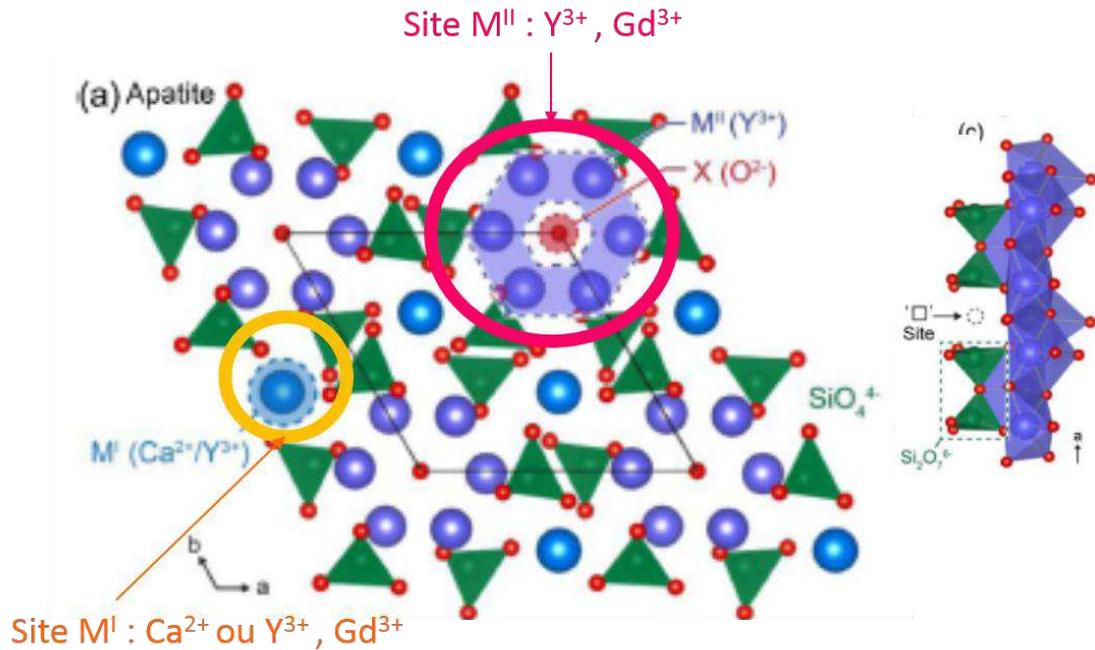


Figure 54 : Schéma de la structure cristallographique de la phase apatite [195]

Pour chaque système, il existe plusieurs types de phases apatites (cf. Figure 49, Figure 50, Figure 51, Figure 52). La phase la plus stable, sans défauts structuraux (lacunes ou espaces interstitiels), est la phase apatite  $(Ca_2RE_2)RE_6(SiO_4)_6O_2$  avec sur le site M<sup>I</sup> : le groupement  $Ca_2RE_2$  et sur le site M<sup>II</sup> : le groupement  $RE_6$ , plus simplement il s'agit de la phase apatite  $Ca_2RE_8(SiO_4)_6O_2$ . Par exemple, pour nos systèmes, les phases apatites sont :  **$Ca_2Y_8(SiO_4)_6O_2$  et  $Ca_2Gd_8(SiO_4)_6O_2$** .

En augmentant au maximum le ratio (Ca : RE) et donc le nombre associé de lacunes anioniques, la phase apatite limite formée est de type  $Ca_4RE_6(SiO_4)_6(O_{1/2}\square_{1/2})_2$  ( $\square$  : lacune), l'ion  $Ca^{2+}$  occupe chaque site M<sup>I</sup> et la moitié des sites X est vacante. Les phases apatites sont donc  **$Ca_4Y_6(SiO_4)_6O$  et  $Ca_4Gd_6(SiO_4)_6O$** .

*A contrario* dans le cas de lacunes cationiques, la phase apatite formée est de type  $\square_{4/6}RE_{56/6}(SiO_4)_6O_2$ .

Ainsi, la phase apatite s'étend sur une gamme étendue  **$RE_{8+x}Ca_{2+y}(SiO_4)_6O_{2+3x/2+y}$  avec  $x = -y$** .

Ces phases sont très difficiles à différencier par diffraction des rayons X, en effet, elles ont des paramètres de mailles très proches :

- $Ca_2Y_8(SiO_4)_6O_2$  :  $a = 9.36 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.78 \text{ \AA}$
- $Ca_4Y_6(SiO_4)_6O$  :  $a = 9.356 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.793 \text{ \AA}$
- $Ca_2Gd_8(SiO_4)_6O_2$  :  $a = 9.421 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.888 \text{ \AA}$
- $Ca_4Gd_6(SiO_4)_6O$  : *données non disponibles*

Toutefois, avec des analyses élémentaires comme l'EDS, en utilisant le MEB-FEG, le MET, le WDS et la microsonde FE de Castaing, il serait possible de différencier ces phases par leurs compositions massiques.

#### 🔧 Interactions entre $Y_2O_3$ /CMAS

Eils [127] a étudié l'interaction entre une barrière thermique en yttrine  $Y_2O_3$  et des CMAS, il a démontré la formation de la phase apatite  $Ca_2Y_8(SiO_4)_6O_2$  ainsi que de phases anorthite  $CaAl_2Si_2O_8$ , mellite  $Ca_2(Al,Mg)[(Al,Si)SiO_7]$  correspondant à une solution solide de gehlenite

$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  et d'akermanite  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  (cf. Figure 55). La phase apatite se forme sous la forme de lamelles hexagonales de contraste gris clair.

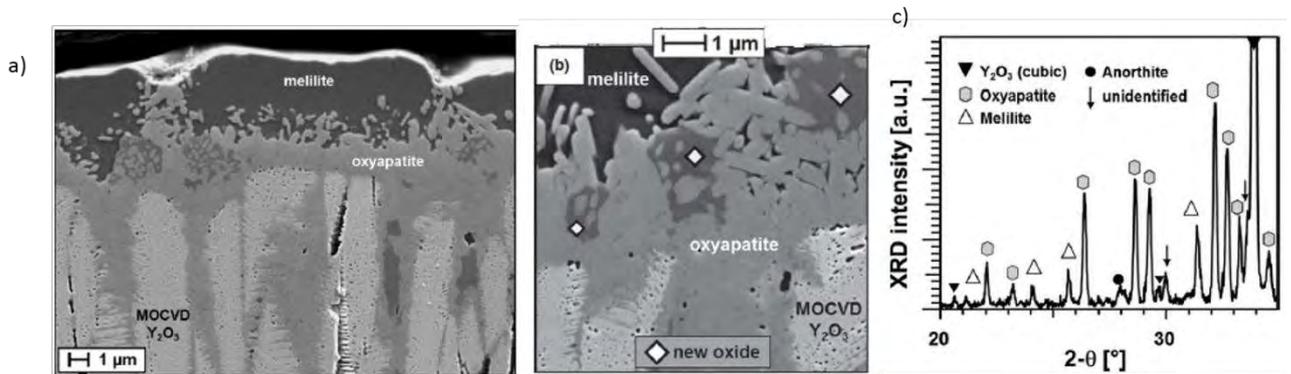


Figure 55 : Barrière thermique MOCVD en yttrine  $\text{Y}_2\text{O}_3$  attaquée par les CMAS à 1250 °C pendant 1h (a,b), c) analyses DRX [127]

Comme l'a démontré Pujol [1] au cours de sa thèse, l'ion  $\text{Y}^{3+}$  présent dans l'yttrine permet de former la phase Y-apatite, alors que la zircone yttrée stabilisée ne le permet pas [131]. En effet, dans ce dernier système, l'yttrium est piégé dans la structure de la zircone. Au contact des CMAS, il y a un phénomène de dissolution-reprécipitation de la zircone des phases quadratique et monoclinique appauvri en yttrium, et le CMAS fondu s'enrichit en ions  $\text{Zr}^{4+}$  et  $\text{Y}^{3+}$  (cf. Figure 56). Mais la quantité d'yttrium présent le verre est bien trop faible pour permettre la précipitation d'une phase Y-apatite [118], [125].

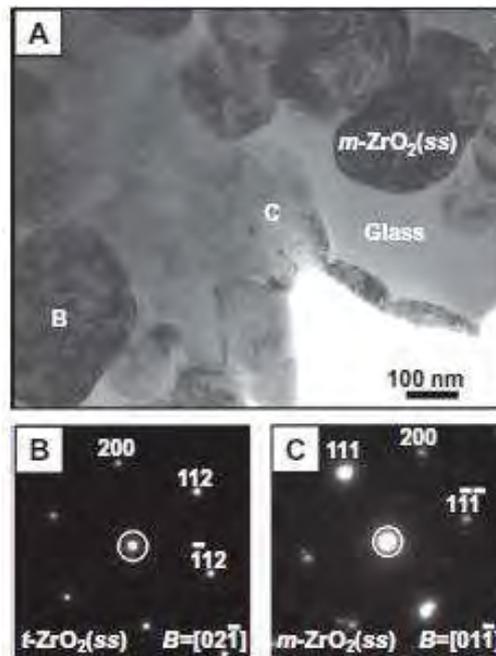


Figure 56 : a) Microscopie MET d'une pastille 7YSZ attaquée par les CMAS pendant 1200 °C pendant 24h, b)  $t\text{-ZrO}_2$ , c)  $m\text{-ZrO}_2$  [125]

#### 🔧 Interactions $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ / CMAS

Wang [137], [140] a travaillé sur les interactions entre les CMAS et le zirconate de gadolinium  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  à 1300 °C pendant 5 h (rapport massique d'interaction non précisé Il démontre, par analyses EDS et par DRX, que l'attaque du zirconate de gadolinium par le CMAS permet la précipitation de la phase apatite  $\text{Ca}_2\text{Gd}_6(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  (JPCDS 00-028-0212) et

d'une phase dite fluorite cubique enrichie en zirconium et appauvrie en gadolinium  $Zr_2Gd_{2-x}O_7$  (JCPDS 01-080-0471) (cf. Figure 57). La phase apatite se présente sous la forme de lamelles hexagonales de contraste gris clair comme pour la phase apatite  $Ca_2Y_8(SiO_4)_6O_2$ . La phase fluorite se présente sous forme de grains sphériques voire globulaires.

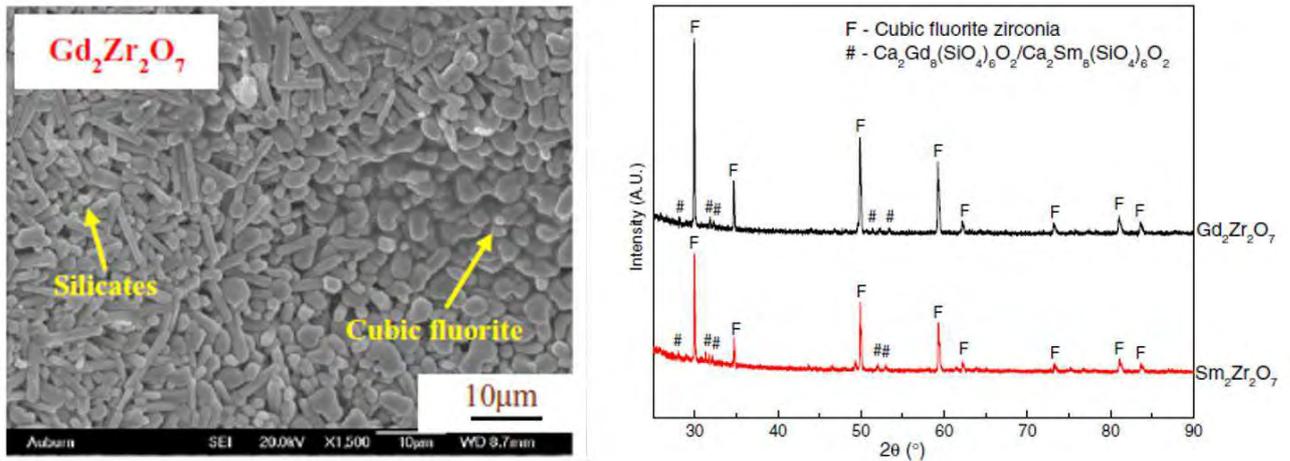


Figure 57 : a) Pastille de  $Gd_2Zr_2O_7$  attaquée par les CMAS pendant 5h à 1300 °C, b) analyses DRX après attaque par les CMAS des systèmes  $Gd_2Zr_2O_7$  et  $Sm_2Zr_2O_7$  [140]

Cette phase fluorite est appauvrie en gadolinium (cf. Figure 58) :

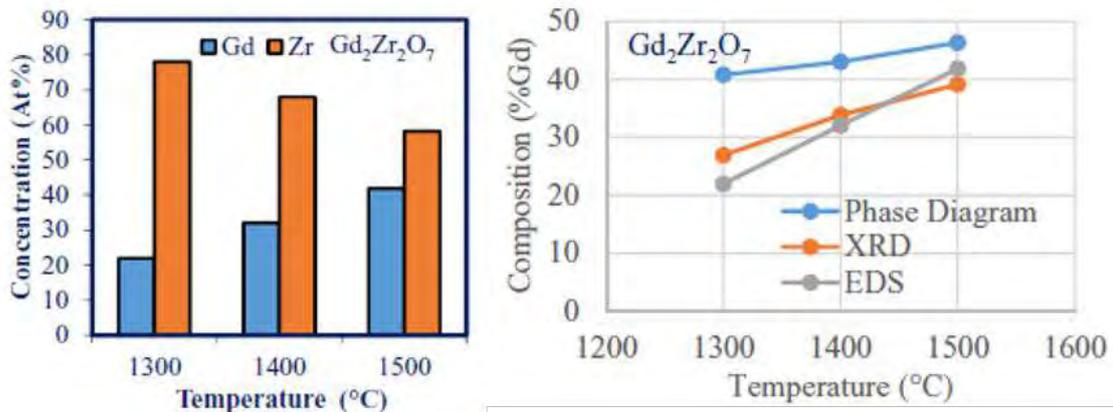


Figure 58 : a) Etude de la composition atomique de la phase fluorite à différentes températures en EDS, b) étude de la composition atomique de Gd à différentes températures par DRX, EDS, diagramme de phases [140]

Au fur et à mesure que la température augmente, cette phase s'appauvrit en zirconium et s'enrichit en gadolinium, néanmoins le zirconium est toujours en excès.

Il en déduit que les systèmes pyrochlores se dissolvent facilement dans les CMAS fondus et re-précipitent en deux phases : la phase fluorite riche en zirconium et la phase apatite riche en silicates de lanthanide. D'après son raisonnement, le gadolinium se dissout dans le CMAS et précipite ensuite sous la forme d'une nouvelle phase riche en Si, Ca et Gd. Les autres phases contiennent plus de zirconium et peu de gadolinium et donc elles précipitent en une fluorite cubique selon le diagramme de phases du système  $Gd_2O_3-ZrO_2$  (cf. Figure 59).

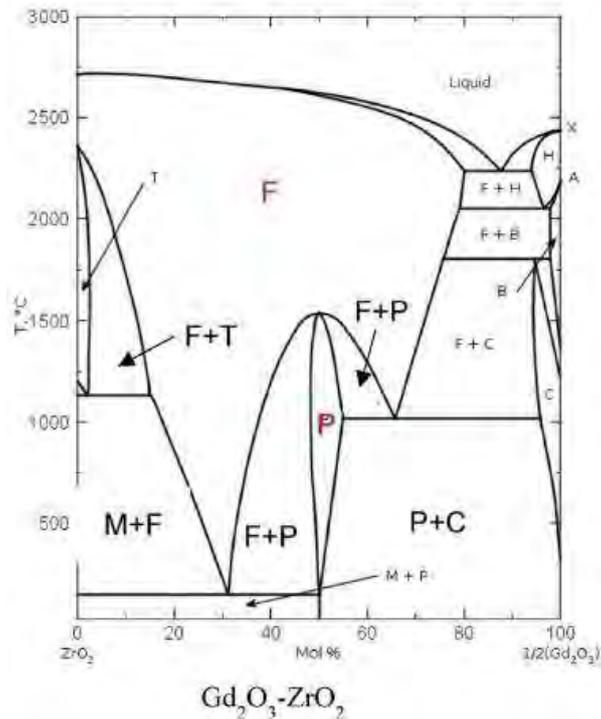


Figure 59 : Diagramme de phases du système  $Gd_2O_3$ - $ZrO_2$  avec T=quadratique, F=fluorite cubique, M=monoclinique, P=pyrochlore, C,B,H=autres phases de  $Gd_2O_3$  [140]

Il a aussi analysé les phases formées en diffraction des rayons X (cf. Figure 60). Il observe le système avant attaque par les CMAS, celui-ci est de structure pyrochlore (JCPDS 01-075-8269) comme le montre la présence des pics caractéristiques de cette superstructure : (331) et (511). Cette structure est déstabilisée par une transition ordre-désordre lors de l'attaque par les CMAS, menant à la formation de la phase fluorite (JCPDS 01-080-0471), i.e. les pics caractéristiques de la pyrochlore disparaissent et les autres pics s'élargissent et se décalent vers les hauts angles traduisant un faible paramètre de maille. Pour rappel, la superstructure pyrochlore a un paramètre de maille d'environ 10 Å, soit le double de celui de la structure fluorite. Ainsi, ce décalage se traduit par l'augmentation de la quantité de zirconium dans cette phase et le rayon ionique du zirconium est plus faible que celui du gadolinium donc le paramètre de maille diminue. En parallèle, la phase apatite  $Ca_2Gd_8(SiO_4)_6O_2$  (JPCDS 00-028-0212) se forme.

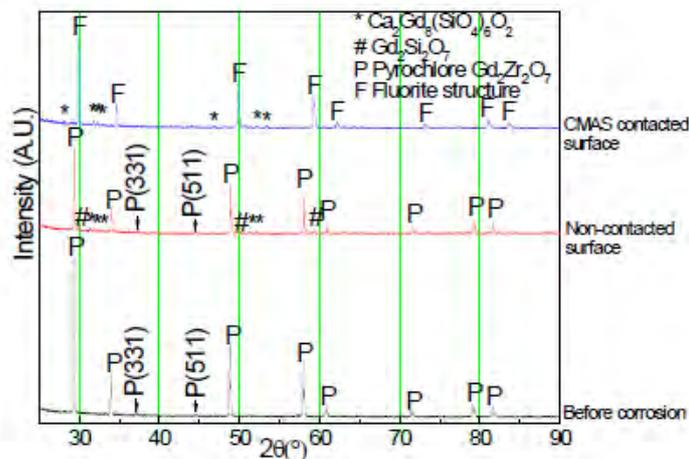


Figure 60 : Analyse DRX du système  $Gd_2Zr_2O_7$  avant et après attaque par les CMAS à 1300 °C pendant 5h [137]

Au cours de son étude, il a aussi mis en évidence la formation locale selon la chimie du verre de phase anorthite  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  et de spinelle  $\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{Ca}_6\text{O}_{23}$  dans le CMAS fondu (cf. Figure 61).

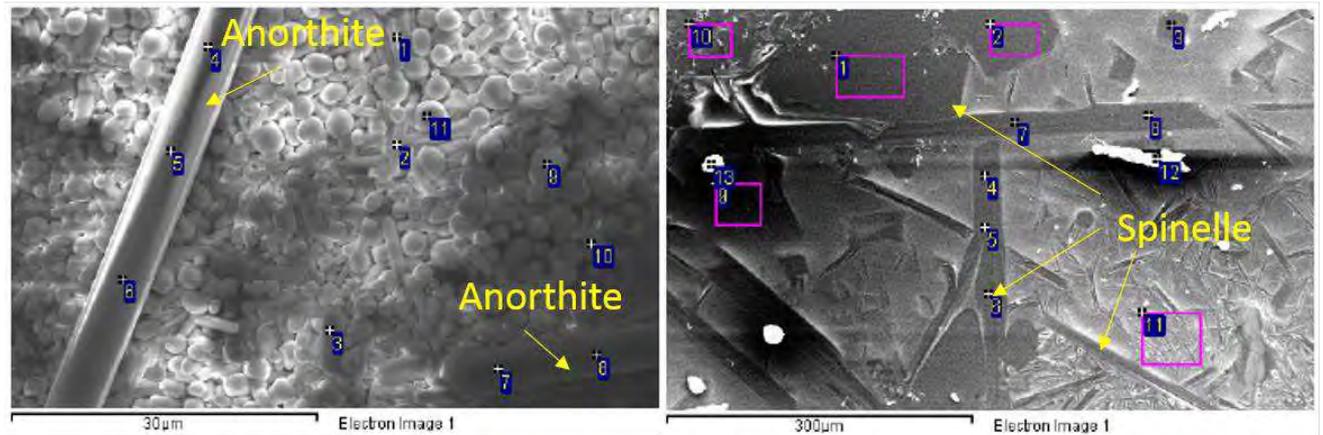


Figure 61 : Formation locale des phases secondaires : a) anorthite  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , b) spinelle  $\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{Ca}_6\text{O}_{23}$  selon la composition chimique du verre [137]

Kramer [149] a lui aussi étudié l'infiltration de barrière thermique de zirconate de gadolinium  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , synthétisée par EBPVD, par des CMAS ayant une température de fusion égale à  $1240^\circ\text{C}$ . Après analyses structurales, il démontre que les produits de réaction formés sont : une phase apatite de type  $\text{Ca}_2\text{Gd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  et une phase fluorite riche en zirconium avec en solution solide du gadolinium et du calcium. Il prouve que ces produits comblent la porosité colonnaire de la barrière thermique EBPVD et stoppent l'infiltration (cf. Figure 62).

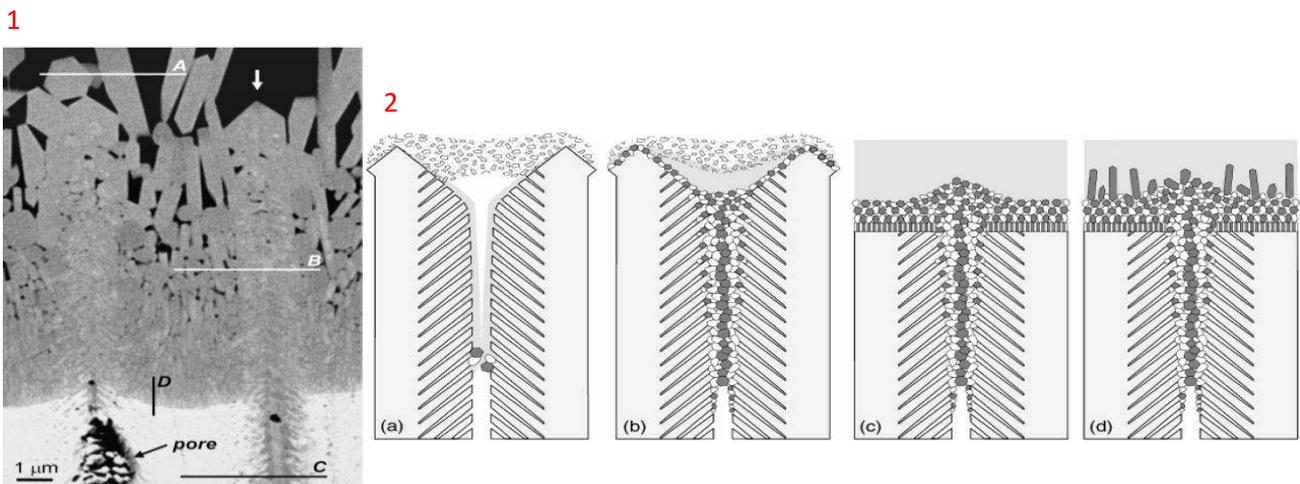
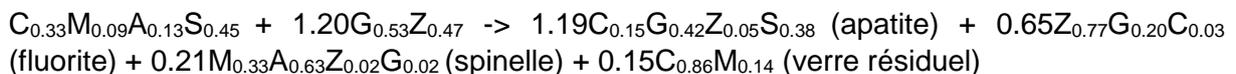


Figure 62 : Infiltration d'une barrière thermique EBPVD de  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  par les CMAS : (1) Microscopies MEB-FEG de la porosité inter-colonnaire de la barrière qui est comblée par les produits de réaction formés ; (2) Description schématique de la formation des produits de réaction après attaque et comblement de la porosité inter-colonnaire d'une barrière thermique EBPVD

Ces analyses révèlent finalement que la phase apatite formée est substituée par du zirconium et il lui attribue la formulation suivante :  $\text{Gd}_{6-y}\text{Zr}_y[\text{Gd}_{2-(2z+y)/3}\text{Ca}_{2+z}](\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  avec  $y \geq z$ . Finalement, il écrit la réaction suivante :



### Interaction entre $Y_2Zr_2O_7$ / CMAS

Drexler [118], [125] a, elle aussi, étudié l'interaction entre le zirconate de gadolinium  $Gd_2Zr_2O_7$  et les CMAS, ainsi que celle entre le zirconate d'yttrium  $Y_2Zr_2O_7$  et les CMAS.  $Y_2Zr_2O_7$  forme les phases apatite  $Ca_4Y_6(SiO_4)_6O$  et fluorite cubique enrichie en zircon et appauvrie en yttrium.  $Gd_2Zr_2O_7$  forme les phases apatite  $Ca_2Gd_8(SiO_4)_6O_2$  et fluorite cubique enrichie en zircon et appauvrie en gadolinium. En étudiant l'infiltration des CMAS dans des pastilles, elle démontre que le système  $Y_2Zr_2O_7$  est plus efficace que celui du  $Gd_2Zr_2O_7$  ; les profondeurs de pénétrations du CMAS sont respectivement égales à 20  $\mu m$  et à 60  $\mu m$ . L'ion yttrium  $Y^{3+}$  semble être le plus efficace pour limiter l'infiltration des CMAS contrairement à l'ion  $Gd^{3+}$ . Dans le cas d'une phase Gd-apatite, il faut 8 cations  $Gd^{3+}$  pour stopper l'infiltration alors que pour une phase Y-apatite, il faut seulement 6 cations  $Y^{3+}$ . Ainsi, le verre de CMAS a besoin de pénétrer plus profondément dans la pastille pour accumuler suffisamment de cations  $Gd^{3+}$  pour former une quantité suffisante de Gd-apatite (cf. Figure 63).

Par extension, les barrières thermiques composées du système  $RE_2Zr_2O_7$ , où la taille du cation  $RE^{3+}$  est plus grande que celle du cation  $Gd^{3+}$  mais proche de celle du cation  $Ca^{2+}$ , i.e.  $Sm^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ,  $Ce^{3+}$ ,  $La^{3+}$ , pourraient ne pas être suffisamment efficaces que les barrières issues du système  $Y_2Zr_2O_7$ , car elles formeraient elles-aussi la phase apatite de type  $(Ca_2RE_2)RE_6(SiO_4)_6O_2$  [119], [124], [129], [137], [140], [142], [149]–[151], [198].

A l'inverse, elle s'est aussi intéressée au système  $RE_2Zr_2O_7$  où la taille du cation  $RE^{3+}$  est plus faible que celle du cation  $Y^{3+}$ , avec le système  $Yb_2Zr_2O_7$ . Les phases formées sont la phase apatite  $Ca_4Yb_6(SiO_4)_6O$  et la phase fluorite enrichie en zirconium et appauvrie en ytterbium (cf. Figure 63). La profondeur de pénétration est égale à 40  $\mu m$ , ceci s'explique par la cinétique de cristallisation des RE-apatite, dans les verres silicatés contenant des terres rares ou des lanthanides, qui a tendance à diminuer avec la taille du cation  $RE^{3+}$  [199]. Ainsi, les barrières thermiques anti-CMAS  $RE_2Zr_2O_7$  où le cation  $RE^{3+}$  a un rayon ionique plus faible que celui du cation  $Y^{3+}$ , i.e.  $Er^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$ ,  $Lu^{3+}$ , sont moins efficaces que le système  $Y_2Zr_2O_7$ , même si ces systèmes forment la phase apatite  $Ca_4RE_6(SiO_4)_6O$ .

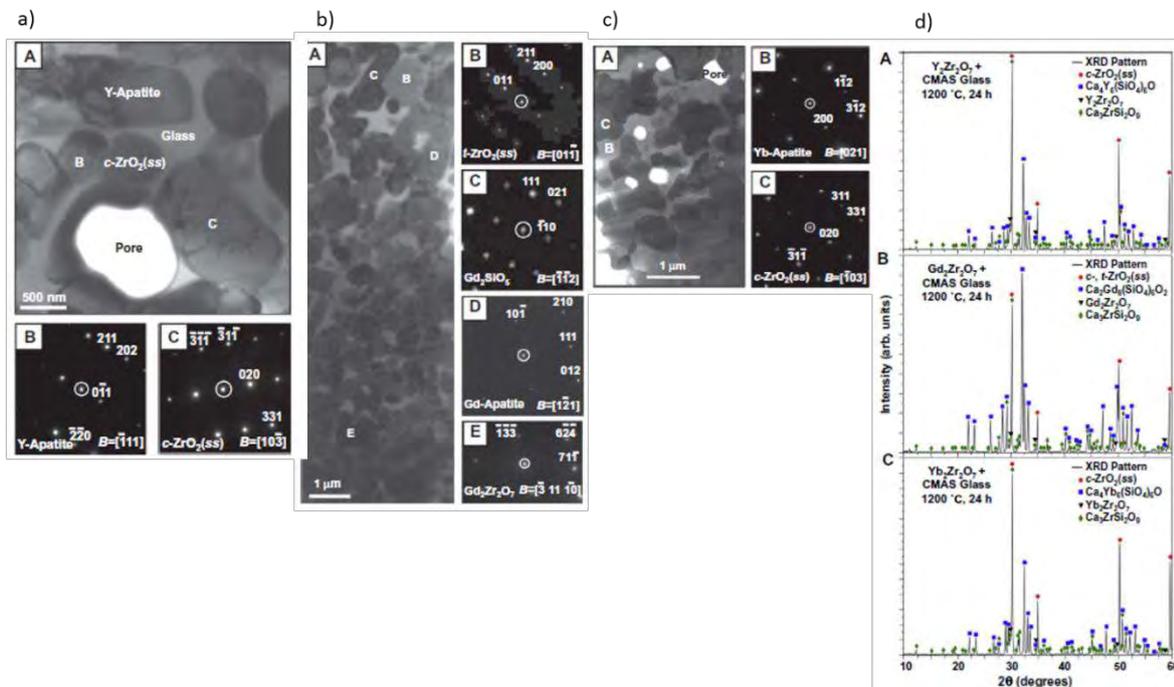


Figure 63 : a) Microscopie MET d'une pastille  $Y_2Zr_2O_7$ , b) d'une pastille  $Gd_2Zr_2O_7$ , c) d'une pastille  $Yb_2Zr_2O_7$ , d) analyses DRX de ces trois systèmes à 1200 °C pendant 24h [125]

### e) Conclusion partielle

D'après cette étude bibliographique, il apparaît que le zirconate d'yttrium est un système prometteur pour une application anti-CMAS. Le rayon ionique du cation  $Y^{3+}$  est suffisamment grand pour permettre une cristallisation rapide de la phase Y-apatite  $Ca_4Y_6(SiO_4)_6O$ , mais suffisamment petit pour empêcher la cristallisation de l'apatite de type  $(Ca_2RE_2)RE_6(SiO_4)_6O_2$  qui nécessite 33.3 % plus de cation  $RE^{3+}$  par rapport à la phase apatite  $Ca_4RE_6(SiO_4)_6O$ . Ci-dessous un schéma récapitulatif (cf. Figure 64).

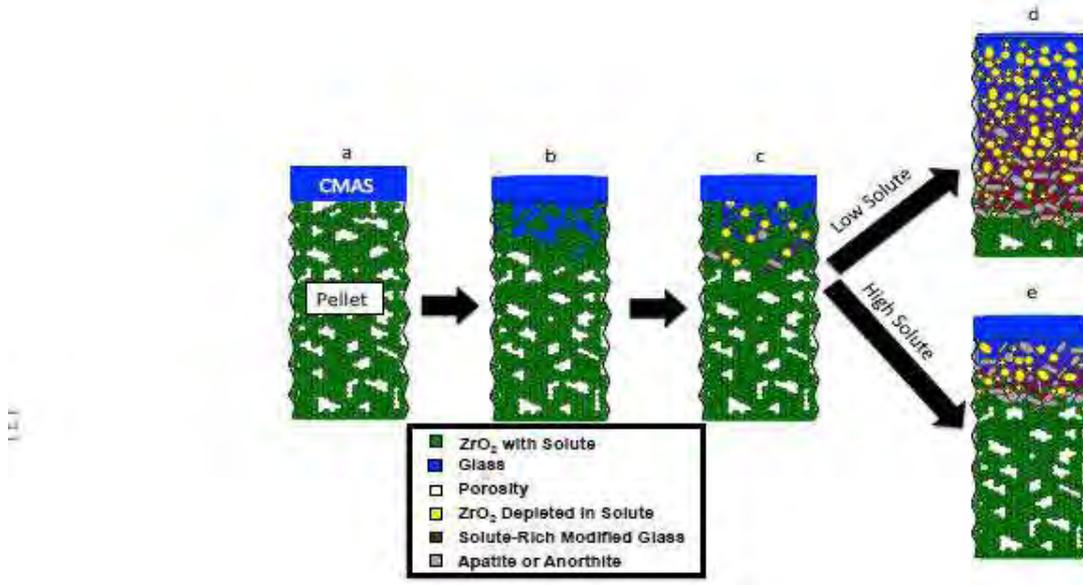


Figure 64 : Schéma d'une infiltration CMAS au sein a) d'une pastille suivie d'un TTH, b) le CMAS mouille, infiltre les joints de grains et commence à absorber une partie du matériau. Les CMAS dissolvent la pastille en provoquant la dissolution et re-précipitation de  $ZrO_2$ . Le CMAS devient riche en soluté  $RE^{3+}$ . Quand il y a suffisamment de soluté, la phase apatite précipite. Ce phénomène continue tant qu'il y a une quantité importante de soluté et forme la phase apatite. d) quand il y a peu de soluté, la pénétration au sein de la pastille est importante. e) quand il y a beaucoup de soluté, l'infiltration est stoppée plus rapidement. [94]

Un point à noter est que dans le cas de l'anti-CMAS à base d'yttrine, la phase apatite formée est de type  $Ca_2Y_8(SiO_4)_6O_2$  alors qu'avec le zirconate d'yttrium il s'agit de la phase apatite  $Ca_4Y_6(SiO_4)_6O$ . Il est fort probable, également, que l'yttrine forme une phase apatite de type  $Ca_2Y_8$  et le zirconate d'yttrium forme une phase apatite de type  $Ca_4Y_6$  à cause de la quantité d'yttrium initiale présente au sein de chaque système. En effet, pour 1g de réactif, la quantité d'yttrium dans l'yttrine est de 8.8 mmol et dans le zirconate d'yttrium, elle est égale à 4.2 mmol. L'influence de la présence du zirconium sur la nature des phases apatites formées après attaque CMAS devra être particulièrement étudiée.

Ainsi, l'analyse des systèmes anti-CMAS sélectionnés, sur une large gamme de temps et pour différentes températures a été réalisée au cours de la thèse pour élucider les mécanismes de réaction de ces systèmes et comparer leurs performances (cf. Chapitre 4).

Attention, il est important de noter que le choix des systèmes zirconates  $Gd_2Zr_2O_7$  et  $Y_2Zr_2O_7$  s'est fait en raison de leurs propriétés anti-CMAS. En effet, certaines compositions sont largement brevetées et/ou utilisées par les communautés scientifique et industrielle en raison de leurs excellentes caractéristiques. Il est important de noter que ces propriétés ne dépendent pas de la nature de leur structure (pyrochlore ou fluorite), mais plutôt de la teneur en terre rare présente en leur sein. Ainsi, il faut une quantité de terre rare suffisante pour permettre la précipitation de la phase apatite qui piège en grande partie le CMAS.

La structure pyrochlore est avantageuse pour ses propriétés thermiques comme une faible conductivité thermique. En effet, les zirconates ont des conductivités thermiques largement inférieures à celle de la zircone yttrée stabilisée YSZ [144]. Par exemple, Wu a mesuré des conductivités thermiques de céramiques denses à 700°C pour les systèmes suivants : 1.6 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> pour Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> et Nd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> et 1.5 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> pour Sm<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, tandis que celle mesurée dans les mêmes conditions pour YSZ est égale à 2.3 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>. Kumar mesure, dans des conditions similaires à celles décrites précédemment, la conductivité thermique du zirconate d'yttrium qui est égale à 1.77 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> [200].

Concernant les propriétés thermomécaniques des zirconates, ils ont des coefficients d'expansion thermique permettant une bonne accommodation des contraintes. Par exemple, le zirconate de gadolinium Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> et le zirconate d'yttrium Y<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ont des coefficients d'expansion thermique respectivement égaux à 11.6 . 10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup> et 9.15 . 10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup> alors que celui de YSZ est égal à 11 . 10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup> [144], [201], d'autres zirconates comme La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Nd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ou Sm<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ont des valeurs respectivement égales : 9.1 . 10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>, 9.5 . 10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup> et 10.8 . 10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup> [202]. Qun-bo a également prouvé qu'en fonction de la structure du zirconate, la valeur du coefficient d'expansion thermique peut varier, une fluorite aura un coefficient plus élevé qu'une structure pyrochlore (ex : pour Eu<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, avec une pyrochlore : CTE = 7.81 . 10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>, pour une fluorite CTE = 8.88 . 10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>; de même pour Er<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, où les valeurs obtenues pour la pyrochlore et la fluorite sont respectivement : CTE = 8.00 . 10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup> et CTE = 9.02 . 10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>; de même pour Lu<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> : CTE = 8.57 . 10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup> et CTE = 9.36 . 10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>). Ceci permet également d'envisager que ces matériaux pourraient bien accommoder les contraintes thermomécaniques à la surface d'un superalliage ou d'une barrière thermique d'YSZ lors de l'oxydation cyclique.

## D) Procédés d'élaboration de céramiques par voie humide

Les procédés par voie humide sont largement utilisés industriellement pour le revêtement de pièces céramiques. Le principe des procédés par voie humide : procédé sol-gel et électrophorèse sera décrit dans ce paragraphe ainsi qu'une revue de la littérature sur l'élaboration de revêtements barrière thermique et anti-CMAS par l'un ou l'autre de ces procédés.

### 1) Procédé sol-gel

Le procédé sol-gel est une voie de synthèse issue de la voie humide dite de « chimie douce » permettant l'obtention de matériaux, comme les oxydes, de haute pureté et à des températures basses pouvant même atteindre la température ambiante. L'avantage de cette technique est la réalisation de la synthèse en milieu liquide permettant de garantir l'homogénéité, la stœchiométrie, la structure cristalline des composés élaborés. Grâce à son faible coût d'investissement et aux différentes techniques de dépôts associés comme le trempage-retrait (dip-coating) ou la pulvérisation (spray-coating), le procédé sol-gel autorise l'élaboration de nombreux types de revêtements à microstructures contrôlées. De plus, les dépôts peuvent être réalisés sur des pièces de géométrie complexe.

#### a) Principe

Ce procédé est une voie de synthèse reposant sur la transformation d'une phase liquide ou d'une solution communément appelée le sol, en une phase solide nommée le gel, par l'intermédiaire d'une succession de réactions chimiques d'hydrolyse et de condensation.

Le sol est une suspension colloïdale de particules solides, ayant une taille submicronique, dispersées dans un liquide [203]. La stabilité du sol et donc des particules est définie par des interactions électrostatiques, chimiques (liaisons hydrogène, complexation du soluté par le solvant, ...) et physiques (liaisons de Van Der Waals ...). La solution initiale contient différents précurseurs composés d'un élément métallique ou métalloïde entouré de ligands. Ces précurseurs sont répartis en différentes catégories selon leur nature :

- Les sels inorganiques fournissant des cations dispersés en présence d'eau,
- Les métallo-organiques où le métal est lié par liaison covalente à un atome d'oxygène qui est lié, à son tour, à un atome de carbone : M-O-C,
- Les organométalliques ayant au moins une liaison covalente directe entre l'atome métallique et l'atome de carbone : M-C.

L'une des catégories de précurseurs les plus communément utilisés sont les sels métallo-organiques : les alcoxydes. Ils présentent de nombreux avantages : une diversité d'éléments chimiques, une solubilité élevée, une haute pureté, une stabilité thermodynamique, ... Ainsi, ils permettent de contrôler facilement la granulométrie et les propriétés finales du matériau. Dans cette étude, l'alcoxyde utilisé est le propoxyde de zirconium (70 %m dans du 1-propanol).

Les réactions chimiques d'hydrolyse et de condensation se font au sein du sol jusqu'à la formation du réseau tridimensionnel à viscosité infinie, *i.e.* le gel. Celui-ci correspond à un solide poreux en équilibre avec le solvant qui est emprisonné dans ses pores. Deux types de gels existent :

- Le gel colloïdal où le réseau est composé de particules colloïdales,
- Le gel polymérique où le réseau est constitué de macromolécules ramifiées.

Au terme de la gélification, une étape de séchage est réalisée pour éliminer le solvant résiduel et obtenir, ainsi, une poudre du matériau synthétisé.

## b) Les étapes du procédé sol-gel

### ✚ Le sol

La synthèse du sol est réalisée généralement à température ambiante par mélange des différents précurseurs nécessaires pour synthétiser le matériau désiré. Dans cette étude, un alcoxyde métallique  $M(OR)_n$ , avec M : le métal de valence n (ici le zirconium  $M = Zr$ ) et OR : le groupement alcoxy où -R est une chaîne alkyle ( $R = C_nH_{2n+1}$ ) est mélangé dans une solution alcoolique avec d'autres précurseurs. Le sol évolue dans le temps en suivant un mécanisme de polymérisation inorganique basée sur deux types de réactions successives et compétitives : l'hydrolyse et la condensation.

### ✚ L'hydrolyse

L'hydrolyse de ces précurseurs est initiée par l'ajout d'eau au sol. Il y a substitution nucléophile entre la molécule d'eau et l'alcoxyde métallique. Cette réaction permet la formation d'un hydroxyalcoxyde et d'une molécule d'alcool (*cf. Figure 65*).

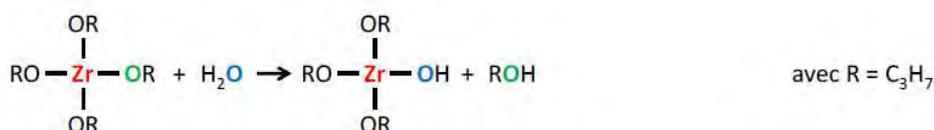


Figure 65 : Hydrolyse du propoxyde de zirconium [1]

## ✚ La condensation

Au cours de la condensation, les groupements actifs hydroxylés M-OH, générés précédemment lors de la réaction d'hydrolyse, réagissent entre eux pour former une molécule d'eau, ce processus est appelé oxolation ; soit ils réagissent par ololation pour former des ponts hydroxo ; soit ils réagissent par alcoxolation pour former avec un alcoxyde, une molécule d'alcool (cf. Figure 66).

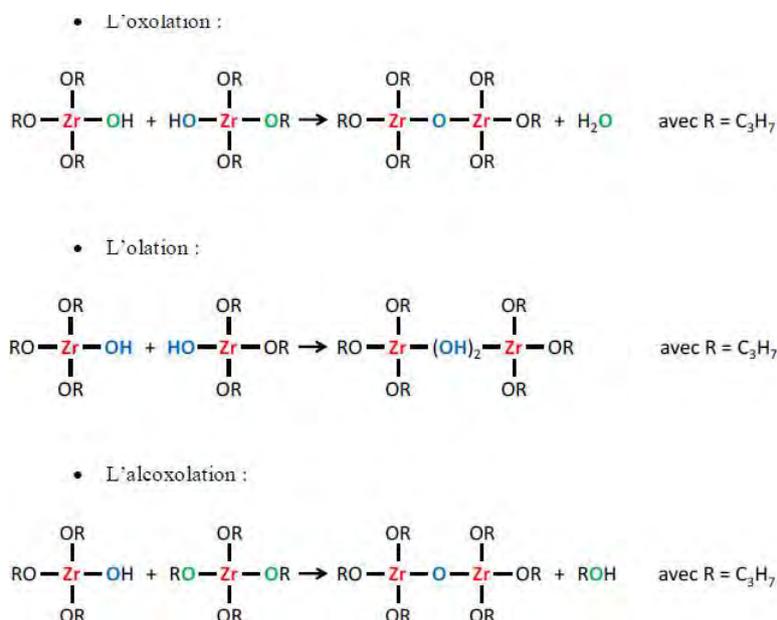


Figure 66 : Condensation du propoxyde de zirconium [1]

## ✚ Le gel

Par réactions d'hydrolyse et de condensation, des clusters ou des oligomères forment des chaînes M-O-M avec M : le zirconium Zr, conduisant à une augmentation brutale de la viscosité. Cette transition sol-gel est atteinte dès qu'un agrégat de polymères atteint la dimension du contenant réactionnel, provoquant, ainsi, la gélification du milieu (cf. Figure 67).

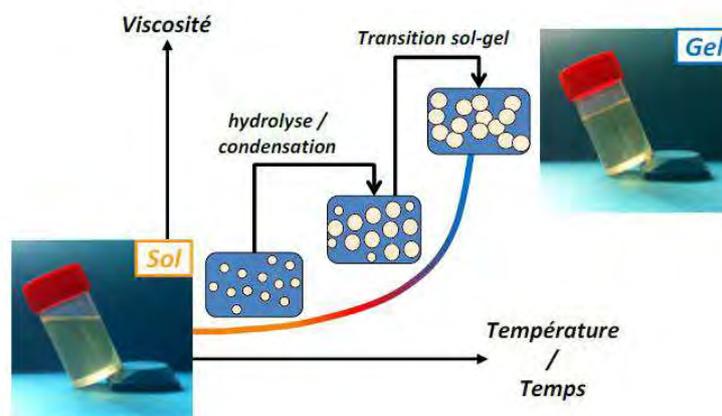


Figure 67 : Schéma de la formation gel de zircone yttrée stabilisée à partir du sol [1]

### ✚ Obtention du matériau

Après gélification du sol, l'excédent de solvant est éliminé de la structure du gel par séchage. Il existe deux types de séchages qui permettent d'extraire le solvant:

- Le séchage évaporatif ou naturel est le plus conventionnel, il est réalisé sous atmosphère contrôlée par chauffage à pression atmosphérique dans une étuve. Le solvant s'évapore et de fortes tensions capillaires aux interfaces liquide-gaz se développent. Ainsi, la structure du gel s'effondre, le gel sec est alors appelé xérogel.
- Le séchage dans des conditions supercritiques du solvant est un mode de séchage empêchant l'apparition de l'interface liquide-gaz lors de l'évaporation du solvant. Le liquide interstitiel est amené en conditions supercritiques, puis transformé en vapeur par contournement du point critique (cf. Figure 68 points 1, 2 et 3). Dans les conditions supercritiques, les états liquide et gazeux ne sont plus discernables et forment une seule phase évitant ainsi la formation de tensions capillaires. Le gel conserve donc sa structure poreuse car le solvant est évaporé dans des conditions contrôlées. Ainsi, le matériau obtenu est extrêmement poreux, il s'agit de l'aérogel.

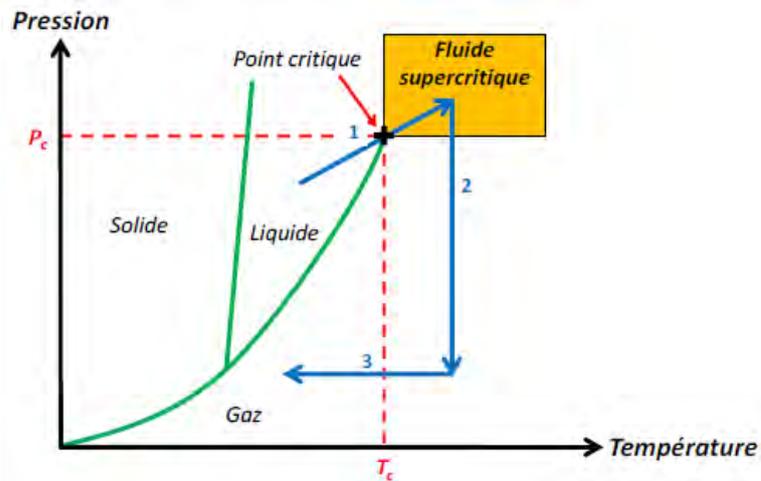


Figure 68 : Diagramme de phase du fluide dans le cas d'un séchage supercritique du gel [1]

Le matériau obtenu peut être traité thermiquement à hautes températures pour éliminer les résidus organiques restant après le séchage.

### ✚ Conclusion

Grâce au procédé sol-gel, il est possible de réaliser de nombreux types de revêtements. En effet, il permet de synthétiser de nombreux matériaux et d'utiliser des techniques de dépôts tout aussi nombreuses. En effet, il est possible d'utiliser ce procédé pour synthétiser des poudres pouvant ensuite être mélangées à un sol pour mettre en forme des revêtements (cf. Figure 69 a) ; ou bien *a contrario* se servir du sol, chargé ou non, pour réaliser directement des dépôts (cf. Figure 69 b).

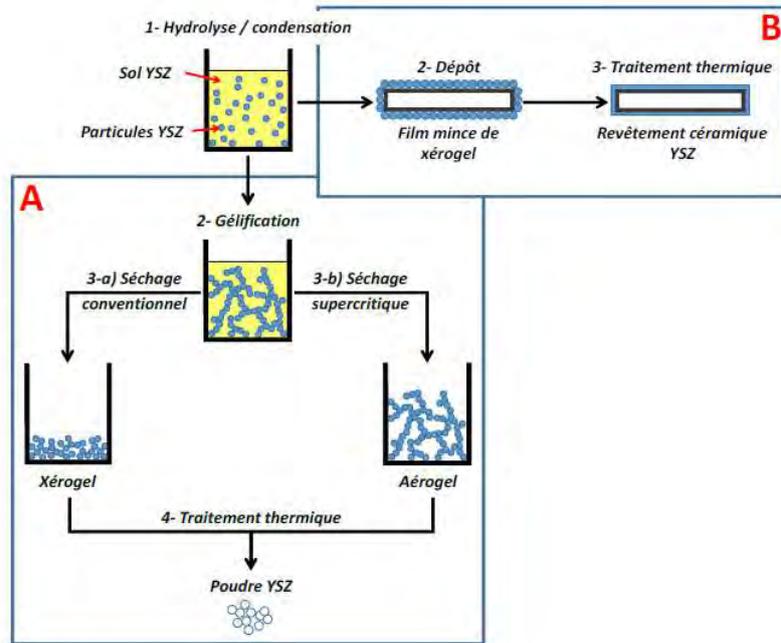


Figure 69 : Différentes utilisations possibles de la voie sol-gel [1]

### c) Techniques de dépôt

Grâce à de nombreuses techniques de dépôts, il est possible d'élaborer des revêtements à partir du sol, chargé ou non, sur des pièces de formes diverses. En effet, le trempage-retrait ou dip-coating, la pulvérisation ou spray-coating, et la centrifugation ou spin-coating sont des techniques de dépôt largement utilisées. La technique de dépôt est choisie en fonction du type de sol utilisé (viscosité, température, humidité, ...) de la nature du substrat (géométrie, taille, ...) et de l'épaisseur désirée pour le revêtement. Il est possible de réaliser des revêtements de quelques nanomètres mais, comme au cours de cette thèse, aussi de centaines de micromètres. Le procédé sol-gel est largement utilisé dans des secteurs d'activités diversifiés, comme l'optique [204], [205], l'anticorrosion [206], [207], la tribologie [208], [209], ...

La technique de dépôt utilisée dans le cadre de ces travaux est le trempage-retrait aussi appelé dip-coating.

#### ✚ Le trempage retrait (dip-coating)

Cette technique consiste à immerger un échantillon dans le milieu liquide puis de le retirer à vitesse contrôlée, ces deux actions se font sous une vitesse contrôlée, pour finalement obtenir un revêtement avec une épaisseur homogène (cf. Figure 70).

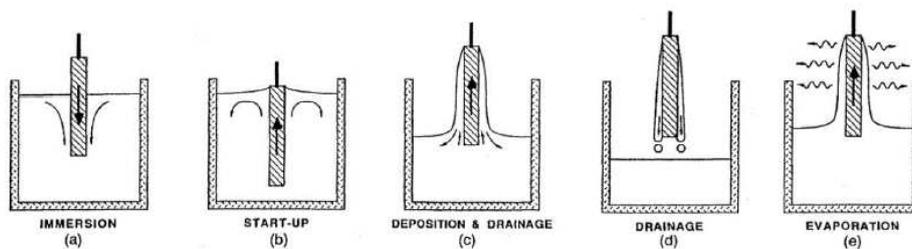


Figure 70 : Schéma du procédé du dip-coating

Lors du retrait de l'échantillon, un revêtement uniforme est formé grâce aux actions combinées et simultanées du drainage de la solution, de l'évaporation du solvant au contact de l'air et des réactions d'hydrolyse et de condensation (cf. Figure 71).

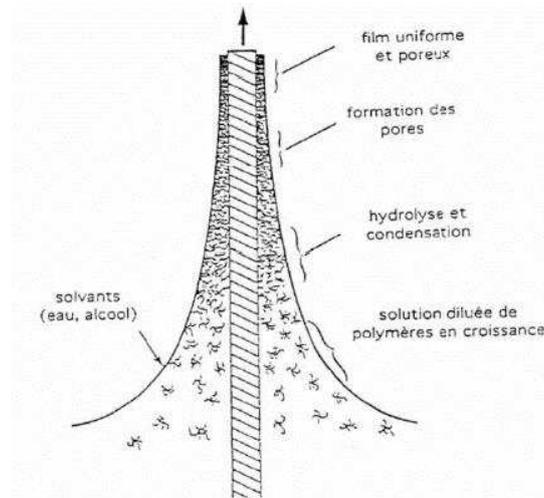


Figure 71 : Schéma représentatif de la formation du revêtement sol-gel lors du retrait par dip-coating [210]

Dans le cas où le sol se comporte comme un fluide newtonien, l'épaisseur  $e$  du revêtement est estimée en fonction de plusieurs paramètres physico-chimiques selon la relation de Landau et Levich :

$$e = 0.94 \times \frac{(\eta \cdot v)^{2/3}}{\gamma_{LV}^{1/6} \times (\rho \cdot g)^{1/2}}$$

Avec :  $\eta$  : la viscosité du milieu ;  $v$  : la vitesse de retrait ;  $\gamma_{LV}$  : la tension superficielle liquide-vapeur ;  $\rho$  : la masse volumique du milieu ; et  $g$  : la constante gravitationnelle.

Ainsi, l'épaisseur du revêtement est d'autant plus importante que la vitesse de retrait est élevée.

#### ✚ Dépôt de sol et de sol chargé

Il est possible d'élaborer trois types de revêtements par dip-coating et par la voie sol-gel, en fonction des propriétés désirées (cf. Figure 72).

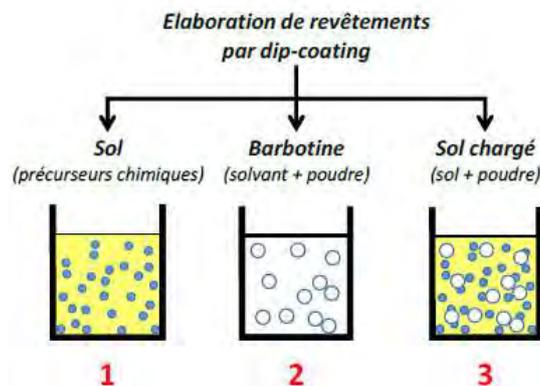


Figure 72 : Schéma des 3 types de revêtements réalisés par dip-coating et par voie sol-gel [1]

#### ✚ Réalisation d'un revêtement dans le sol (non chargé) (cf. Figure 72 1)

Ce type de revêtement est utilisé dans les domaines de l'anticorrosion et de la tribologie pour réaliser de fines couches de quelques centaines de nanomètres voire de quelques micromètres. Mais également pour réaliser une couche d'accroche sur les substrats métalliques afin de pouvoir déposer ultérieurement un revêtement céramique et ainsi réaliser une barrière thermique par exemple.

#### ✚ Réalisation d'un revêtement dans la barbotine ou suspension (cf. Figure 72 2)

Dans ce cas-là, une poudre, pouvant être issue d'une synthèse sol-gel, est dispersée dans un solvant pour former une barbotine ou une suspension. Ce type de revêtement est épais de quelques dizaines voire une centaine de microns en fonction de la quantité de poudre dispersée. Ce type de suspension est également utilisé pour réaliser des dépôts par électrophorèse.

#### ✚ Réalisation d'un revêtement dans le sol chargé (cf. Figure 72 3)

Dans ce cas-ci, la poudre du matériau, pouvant être issue préalablement de la synthèse sol-gel, est mélangée au sol généralement de même nature. Le sol est alors un agent actif lors du traitement thermique de frittage du revêtement car il établit des ponts de frittage entre les particules permettant de favoriser la cohésion du revêtement final. L'épaisseur dépend, là encore, de la quantité de particules présentes dans le sol et elle peut dépasser la centaine de micromètres. Ce type de revêtement est d'ailleurs privilégié pour réaliser des barrières thermiques ayant des épaisseurs comprises entre 150  $\mu\text{m}$  et 200  $\mu\text{m}$ .

**Remarque :** Dans les cas d'utilisation de la barbotine et du sol chargé, les liquides sont généralement plus visqueux qu'un sol, or l'équation de Landau et Levich ne s'applique que si le fluide reste newtonien.

### d) Elaboration de revêtements barrière thermique par voie sol-gel

Depuis plus d'une dizaine d'années, le laboratoire CIRIMAT a démontré la faisabilité de l'élaboration de barrières thermiques par voie sol-gel en zircone yttrée stabilisée [1], [32], [38]–[40], [48].

Viazzi [211] a d'ailleurs démontré la faisabilité de poudre d'aérogel de structure quadratique métastable de composition 9.7 %mol d'yttrine pour l'application barrière thermique (cf. Figure 73).

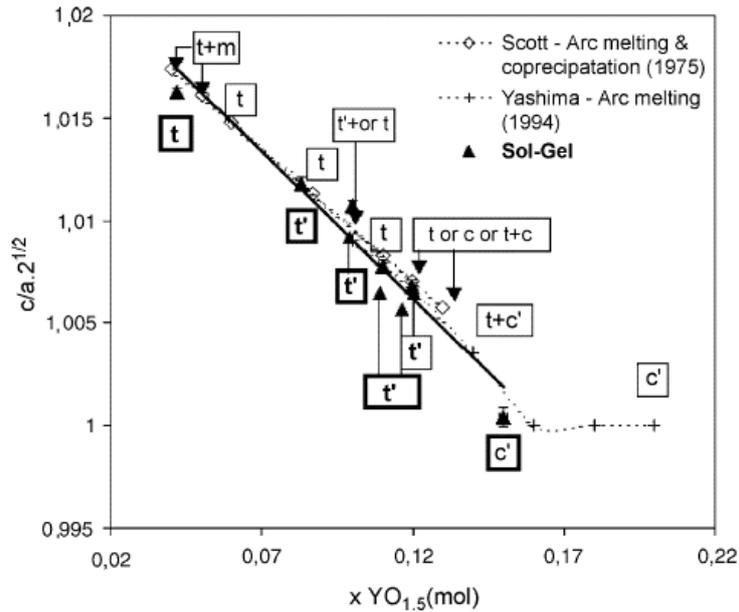


Figure 73 : Evolution du paramètre représentant la tétragonalité : le rapport  $c/a\sqrt{2}$  en fonction du nombre de moles d'yttrine [211]

Les travaux du CIRIMAT [1], [32], [38]–[40], [48], ont démontré l'efficacité de la voie sol-gel pour élaborer des barrières thermiques ayant des durées de vie en oxydation cyclique optimisée, avec la possibilité d'y ajouter des propriétés anti-CMAS ou encore d'ajouter à ces systèmes des éléments photoluminescents pour en faire des capteurs de température, ...

Mais le procédé sol-gel est également utilisé depuis de nombreuses années par d'autres laboratoires afin de développer des barrières thermiques.

Barrow [212] se sert de ce procédé pour élaborer des revêtements, dont l'épaisseur est comprise entre 5 et 200  $\mu\text{m}$ , de céramiques composées de zircone yttrée stabilisée, de zircone stabilisée par de la cérine, d'oxydes de titane, de silicium, d'alumine. Il parvient à réaliser des revêtements épais sur des pièces à géométries et formes complexes. De plus, il a démontré que les revêtements à base de zircone et d'alumine ont une bonne résistance à hautes températures et peuvent être utilisés comme couches protectrices et barrières thermiques.

Innocenzi [213] a étudié les dépôts par trempage-retrait (dip-coating) issus de la voie sol-gel. Il a étudié la faisabilité de la technique et du procédé sur de nombreux métaux (Cu, Ni, Fe, Al) en élaborant des revêtements constitués de zircone, de silice, d'oxyde de titane et d'un mélange d'oxyde de bore et de silice. Pour ce faire, il s'est intéressé aux paramètres de trempage et à ceux des solutions afin d'obtenir des revêtements de haute qualité.

Chatterjee [214] utilise des poudres de zircone yttrée stabilisée synthétisée par voie sol-gel, pour réaliser des barrières thermiques par APS. Il réalise des revêtements résistant à environ 50 cycles en oxydation cyclique (où un cycle correspond à 30 min à 1200 °C suivi d'une trempe à l'eau), traduisant une bonne résistance au choc thermique et une durée de vie élevée dans des conditions sévères.

Shane [215] s'est intéressé à l'élaboration de barrières thermiques de zircone yttrée stabilisée, via la voie sol-gel, par spin-coating. Il a noté l'excellente adhésion à l'interface entre le revêtement céramique et le substrat.

Pour conclure, les revêtements sol-gel sont performants pour assurer une protection contre la corrosion [216].

## e) Elaboration de revêtements anti-CMAS par voie sol-gel

Pujol [1], [117] a travaillé sur les systèmes anti-CMAS élaborés par voie sol-gel afin de protéger les barrières thermiques EBPVD des attaques CMAS. Il a réussi à dégager un système possédant de bonnes propriétés anti-CMAS réalisé à base d'yttrine. Par contre, ce revêtement présente une porosité trop importante et autorise donc l'infiltration des CMAS au sein du revêtement anti-CMAS et de la barrière thermique EBPVD (cf. Figure 74), ainsi un des objectifs de mon travail de thèse sur cette thématique, est d'optimiser la microstructure de ce revêtement afin d'obtenir une réelle barrière anti-CMAS.

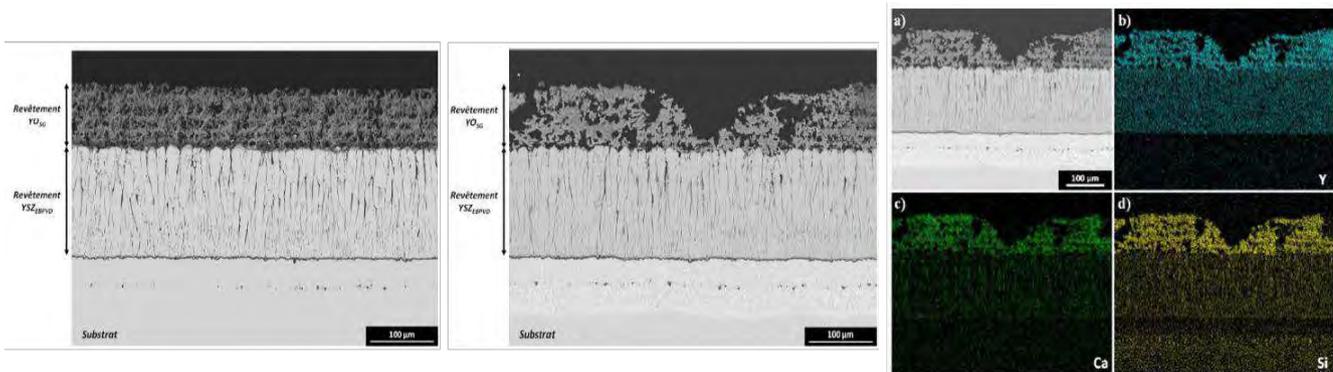


Figure 74 : a) Revêtement anti-CMAS d'yttrine réalisé par voie sol-gel, b) revêtement après attaque par les CMAS à 1250 °C pendant 1h, c) analyses EDS des éléments Y, Ca et Si [1]

Dans notre étude, nous devons tout d'abord élaborer un revêtement plus dense que celui réalisé par Pujol [1] au cours de sa thèse afin d'obtenir une meilleure barrière anti-CMAS. Ainsi, de l'yttrine sera synthétisée par voie sol-gel et utilisée pour élaborer des revêtements anti-CMAS ; mais de l'yttrine commerciale sera également utilisée, comme dans le cas des systèmes pyrochlores, pour étudier les mécanismes d'action anti-CMAS.

Cette synthèse de l'yttrine par voie sol-gel est d'ailleurs basée sur les travaux menés par Dupont [217], [218].

Bansal [219] s'est également intéressé à la synthèse de poudres de compositions anti-CMAS par voie sol-gel, comme la structure pyrochlore  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ .

## 2) L'électrophorèse

Au début du XIXème siècle, Ruess a démontré qu'en appliquant un champ électrique à des particules d'argiles dispersées dans de l'eau, celles-ci se déplaçaient. Mais il a fallu attendre 1933 pour que de premières applications voient le jour. E. Harsanyi [220] a déposé des particules de thorine et de tungstène sur une cathode de platine. Cette technique est aussi utilisée dans le domaine médical pour séparer les cellules dans le sang.

Ainsi, l'électrophorèse a de plus en plus intéressé la communauté scientifique de par ses nombreux avantages : flexibilité, rapidité, simplicité, faible coût d'investissement, ..., et par la diversité d'applications possibles. Beaucoup de matériaux peuvent être déposés comme les céramiques, les polymères ou même les métaux.

Pujol [1] a démontré la capacité de cette technique pour réparer des barrières thermiques endommagées en déposant de la zircone yttrée stabilisée. Il a également réussi à déposer la zircone yttrée stabilisée sur une aube de turbine, pièce qui présente une géométrie complexe.

## a) Principe

L'électrophorèse ou *electrophoretic deposition* en anglais (EPD) est un procédé basé sur la migration d'espèces chargées, comme les ions ou les particules, lors de l'action d'un champ électrique entre deux électrodes qui sont immergées dans un gel ou une suspension stable (aqueuse ou organique). Ce dépôt se fait en deux étapes :

- Les particules acquièrent une charge de surface lorsqu'elles sont dispersées dans la suspension. Grâce à cette charge, elles migrent vers l'électrode de charge opposée sous l'action du champ électrique.
- Les particules se déposent ensuite à la surface de l'électrode, qui est généralement le substrat, pour former un revêtement [221].

En fonction de l'électrode sur laquelle le revêtement se dépose, il existe deux types de dépôts électrophorétiques :

- Si les particules sont de charge positive, le dépôt se fera donc sur l'électrode négative, *i.e.* la cathode, le dépôt est donc un dépôt électrophorétique cathodique,
- A l'inverse, si les particules sont de charge négative, le dépôt se fera sur l'électrode positive, *i.e.* l'anode, le dépôt est donc un dépôt électrophorétique anodique.

Afin d'éviter l'oxydation du substrat, les dépôts cathodiques sont privilégiés (*cf.* Figure 75).

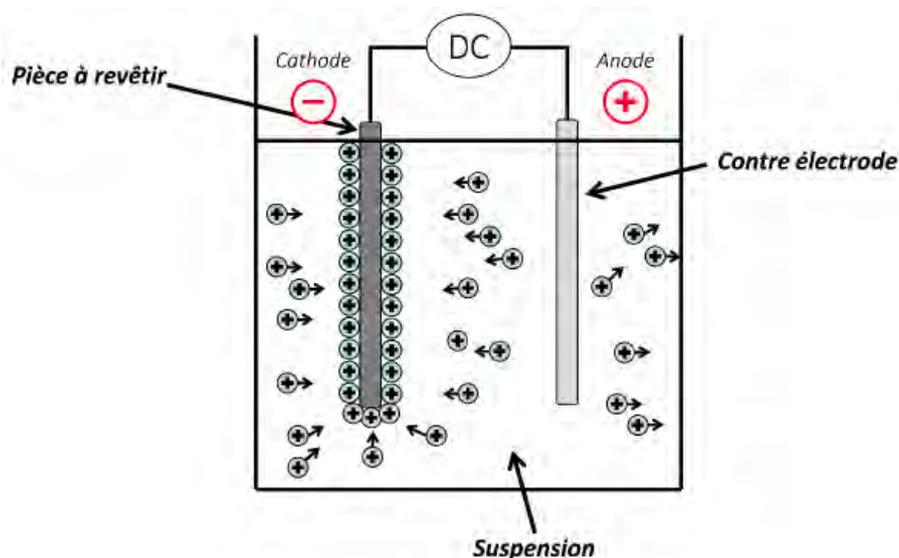


Figure 75 : Schéma d'un dépôt électrophorétique cathodique [1]

Les solvants organiques sont les plus utilisés en EPD car ils possèdent une bonne stabilité chimique, une faible conductivité et permettent de réaliser des revêtements à des tensions très élevées sans se décomposer contrairement aux solutions aqueuses. En effet, dans le cas d'utilisation de solutions aqueuses, des réactions électrochimiques se produisent au niveau des électrodes [222] : l'électrolyse de l'eau se traduit par la formation d'oxygène et d'hydrogène. A cause de ces phénomènes, les revêtements réalisés ne sont pas homogènes et sont de moindre qualité. Néanmoins, il est possible de réaliser des dépôts en milieu aqueux à la condition d'utiliser des courants pulsés [223], [224].

## b) Mécanismes

Le dépôt par voie électrophorétique requiert deux actions sur les particules: d'une part la migration des particules vers le substrat puis l'agglomération de ces particules sur l'électrode pour former le dépôt.

Plusieurs hypothèses de mécanismes ont été établies pour expliquer les phénomènes ayant lieu lors d'un dépôt électrophorétique [225], [226], mais ce sont ceux de Sarkar et Nicholson [227] complétés par ceux de De et Nicholson [228] qui ont permis une meilleure compréhension de ce type de dépôt.

D'après ces auteurs, le champ électrique déforme la double couche électrique des particules lors de leur mise en mouvement. Cette couche s'affine dans sa partie la plus proche de l'électrode et s'élargit à l'arrière (cf. Figure 76). La déformation permet de diminuer les distances minimales d'approche des particules, celles-ci sont suffisamment proches pour que les forces attractives de London Van der Waals soient plus importantes que les forces répulsives. Ainsi, les particules vont s'agglomérer à la surface de l'électrode de charge opposée.

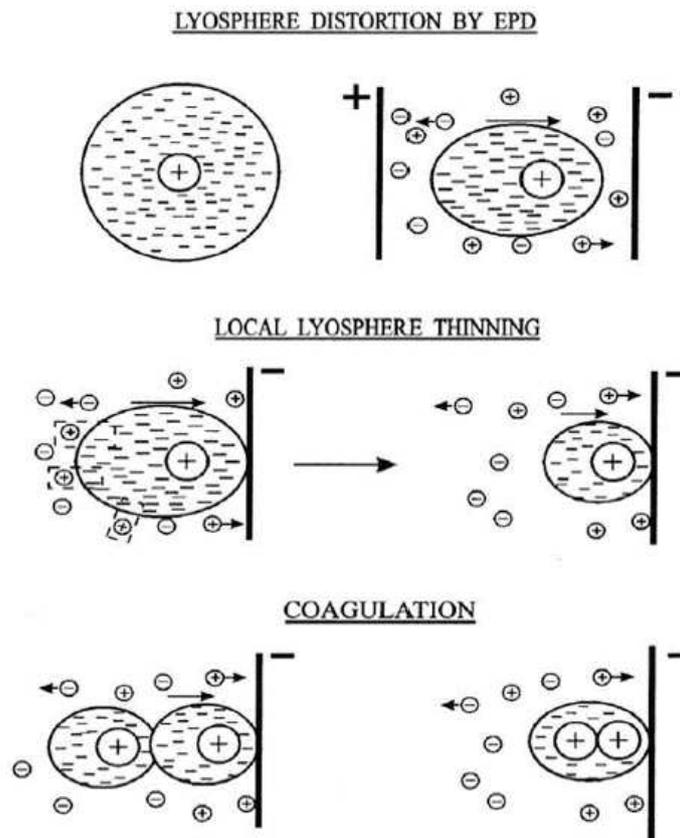


Figure 76 : Schéma du mécanisme de dépôt par électrophorèse [227]

### c) Cinétiques

Hamaker [229] a mis en évidence, en 1940, la dépendance linéaire entre la masse déposée et la quantité de charge dans le circuit électrique. La masse déposée est, ainsi, proportionnelle à la surface du dépôt, au champ électrique appliqué, à la concentration de la suspension et au temps de dépôt. Il a établi l'équation suivante :

$$m = \mu . A . E . C . t$$

Avec :  $m$  : la masse déposée en g ;  $\mu$  : la mobilité électrophorétique en  $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  ;  $A$  : la surface du dépôt en  $\text{cm}^2$  ;  $E$  : le champ électrique appliqué en  $\text{V} \cdot \text{cm}^{-1}$  ;  $C$  : la concentration en particules dans la suspension en  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$  ; et  $t$  : le temps de dépôt en s.

Les dépôts électrophorétiques sont réalisés selon plusieurs modes : soit à courant constant, soit à tension constante, avec une concentration en particules constante ou non. Sarkar [230] a démontré l'évolution de la quantité de matière déposée en fonction du temps tout en modifiant les valeurs de courant, de tension et de concentration en particules dans la suspension. Ainsi, il existe quatre types de dépôts électrophorétiques différents (cf. Figure 77) :

- La courbe A correspond à un dépôt réalisé sous courant et concentration en particules constants,
- La courbe B correspond à un dépôt réalisé sous courant constant mais avec une diminution de la concentration en particules,
- La courbe C correspond à un revêtement réalisé sous tension et concentration en particules constantes,
- La courbe D correspond à une tension constante et à une diminution de la concentration en particules.

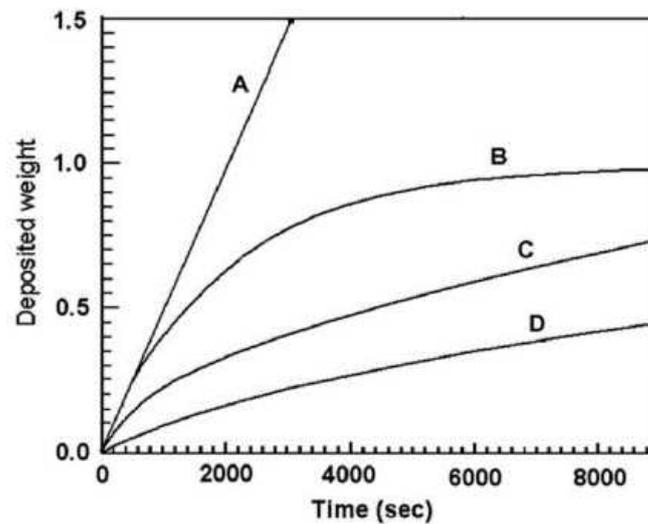


Figure 77 : Graphe représentant les 4 cinétiques possibles du dépôt électrophorétique [230]

Dans le cas de la courbe D, *i.e.* avec une tension constante et une diminution de la concentration des particules au sein de la suspension, la vitesse de dépôt décroît en fonction du temps à cause de la formation du dépôt céramique qui isole la surface de l'électrode et qui consomme progressivement les particules. Pour la courbe C, *i.e.* avec une tension et une concentration des particules constantes, la formation du dépôt va là encore isoler l'électrode et entraîner la formation d'une résistance donc diminuer la vitesse de dépôt, de plus, la tension étant constante, cela entraîne la diminution de l'intensité de courant et donc conduit à l'arrêt du dépôt EPD. Dans le cas de la courbe B, bien que l'intensité soit constante, la diminution progressive de la concentration de particules réduit la vitesse de dépôt jusqu'à l'arrêt de celui-ci. Enfin, dans le cas de la courbe A, où l'intensité et la concentration en particules sont constantes, la vitesse de dépôt est optimale.

Une autorégulation du processus se fait lors du dépôt par EPD afin d'élaborer des revêtements homogènes en épaisseur.

#### d) Paramètres clés influençant les dépôts électrophorétiques

L'électrophorèse est une technique de dépôt dépendant de nombreux paramètres clés classés en deux catégories : les paramètres liés à la suspension et ceux liés au procédé.

- **Paramètres liés à la suspension**

- ✚ **Viscosité**

La viscosité influence la mobilité électrophorétique, ainsi il est préférable d'utiliser des suspensions ayant une faible viscosité pour limiter les forces de frottements qui s'opposent au mouvement des particules et donc favoriser la mobilité des particules.

- ✚ **Potentiel zêta**

Le potentiel zêta joue un rôle sur le sens et la vitesse de migration des particules dans la suspension. En effet, lorsque le potentiel est élevé, la répulsion entre les particules sera donc plus importante. Ce phénomène entraîne donc une meilleure stabilité de la suspension, mais *a contrario*, une formation d'un film à l'électrode plus difficile, car la barrière de potentiel à franchir est d'autant plus grande pour que les particules puissent se déposer sur le substrat. Une suspension est considérée comme stable quand le potentiel zêta est égal ou supérieur à  $\pm 30$  mV.

- ✚ **Conductivité de la suspension**

Ferrari et Moreno [231], [232] ont montré l'influence de la conductivité de la suspension sur l'élaboration de revêtements par EPD. En effet, la conductivité doit avoir une valeur comprise dans une certaine gamme liée aux conditions opératoires : la température, la concentration en particules, la densité de courant, etc. Si la conductivité est trop importante, les particules se déplaceront lentement dans la suspension. A l'inverse dans le cas d'une suspension trop résistive, il y a accumulation des charges au niveau des particules ce qui provoque une instabilité de la suspension.

- ✚ **Stabilité de la suspension**

La stabilité de la suspension est un paramètre clé de la qualité des revêtements formés par EPD. En effet, dans le cas d'une suspension stable, où la dispersion des particules est uniforme, les revêtements seront donc homogènes. Ainsi, les particules vont se déposer individuellement sans former d'agglomérats et leur arrangement au sein du dépôt formé permet d'élaborer des céramiques denses (*cf. Figure 78*).

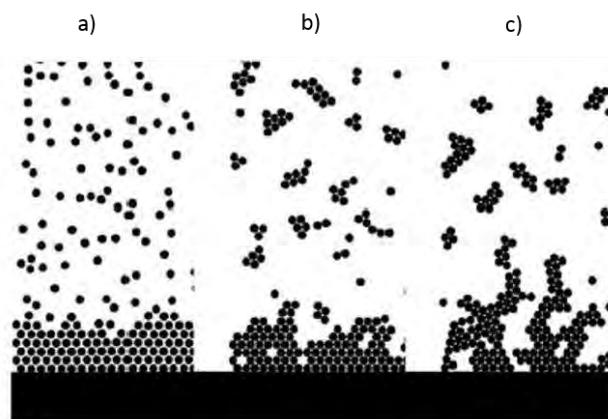


Figure 78 : Schéma représentant la distribution des particules dans les dépôts selon leur état de dispersion dans la suspension : a) état stable, b) état floculé, c) état agrégé [233]

- **Paramètres liés au procédé EPD**

- **Tension appliquée**

La tension appliquée doit être comprise dans une certaine gamme de potentiel pour ne pas dégrader le solvant et donc altérer la qualité du dépôt obtenu. Néanmoins, une tension assez grande devra être appliquée pour que la quantité de matière déposée soit importante, un exemple est donné d'épaisseur de dépôt en fonction de la tension appliquée [234] (*cf. Figure 79*).

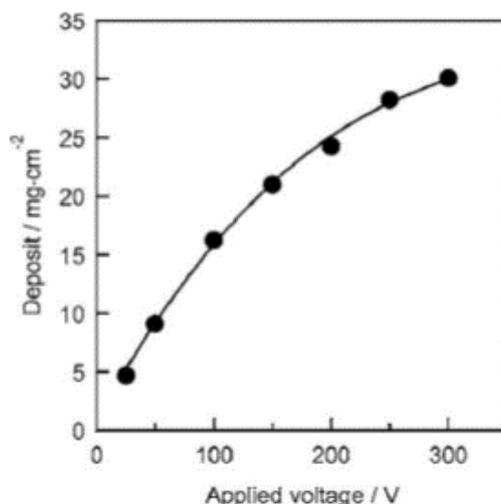


Figure 79 : Graphe représentant la relation entre la quantité de matière déposée et la tension appliquée pendant 10 minutes [234]

Par ailleurs, la densité de courant au sein d'une solution de n-propanol est proportionnelle au potentiel appliqué mais elle devient instable dès que la tension est trop importante (*cf. Figure 80*). A cause de cette instabilité, les turbulences générées dans la suspension perturbent le mouvement des particules et donc génèrent des revêtements non uniformes.

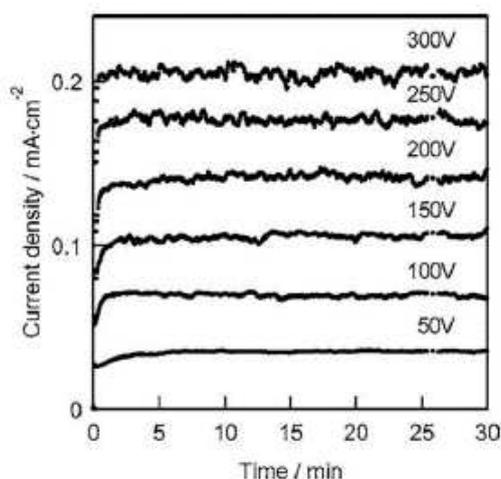


Figure 80 : Graphe représentant la relation entre la tension appliquée et la densité de courant dans le n-propanol [234]

De plus, lorsque les particules sont soumises à des tensions trop grandes, elles acquièrent une cinétique trop importante qui perturbe leur arrangement lors du dépôt rendant celui-ci poreux et inhomogène.

### ✚ Temps du dépôt

Comme discuté précédemment, lorsque le champ électrique appliqué est constant, la quantité de matière déposée diminue au cours du temps à cause de la formation du revêtement céramique isolant en surface de l'électrode.

## e) Elaboration de revêtements barrière thermique par électrophorèse

L'électrophorèse permet donc de réaliser de nombreux types de revêtements dans divers secteurs d'activités : biomatériaux [235], l'automobile [236], les piles à combustible [237], [238], les supraconducteurs [239], ...

Par ailleurs, Pujol [1] a montré l'intérêt de l'électrophorèse pour réaliser des barrières thermiques sur des pièces métalliques (cf. Figure 81), pour réparer des barrières thermiques EBPVD possédant des défauts calibrés (cf. Figure 82) et pour élaborer une barrière thermique sur une aube de turbine (cf. Figure 83). Son travail a d'ailleurs fait l'objet d'un brevet en partenariat avec le groupe Safran (**Process for localized repair of a damaged thermal barrier WO20151144227**).

Il s'est concentré sur l'application d'une tension constante au sein d'une suspension contenant un mélange 50/50 de 1-propanol et de 2-propanol avec 10 g/L de zircone yttrée stabilisée de la marque Tosoh. Le dépôt est un dépôt électrophorétique cathodique.

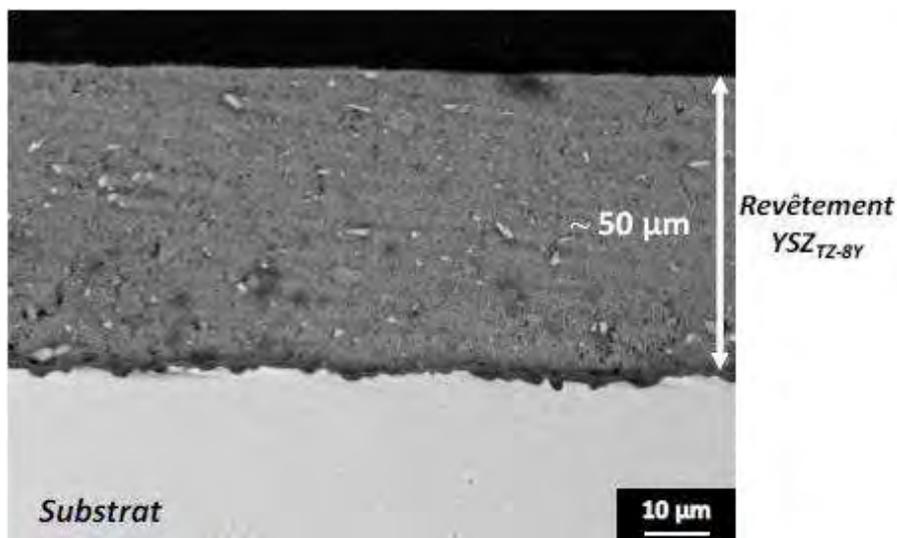


Figure 81 : Revêtement d'YSZ réalisé sur substrat métallique AM1 par EPD à 100 V pendant 10 min [1]

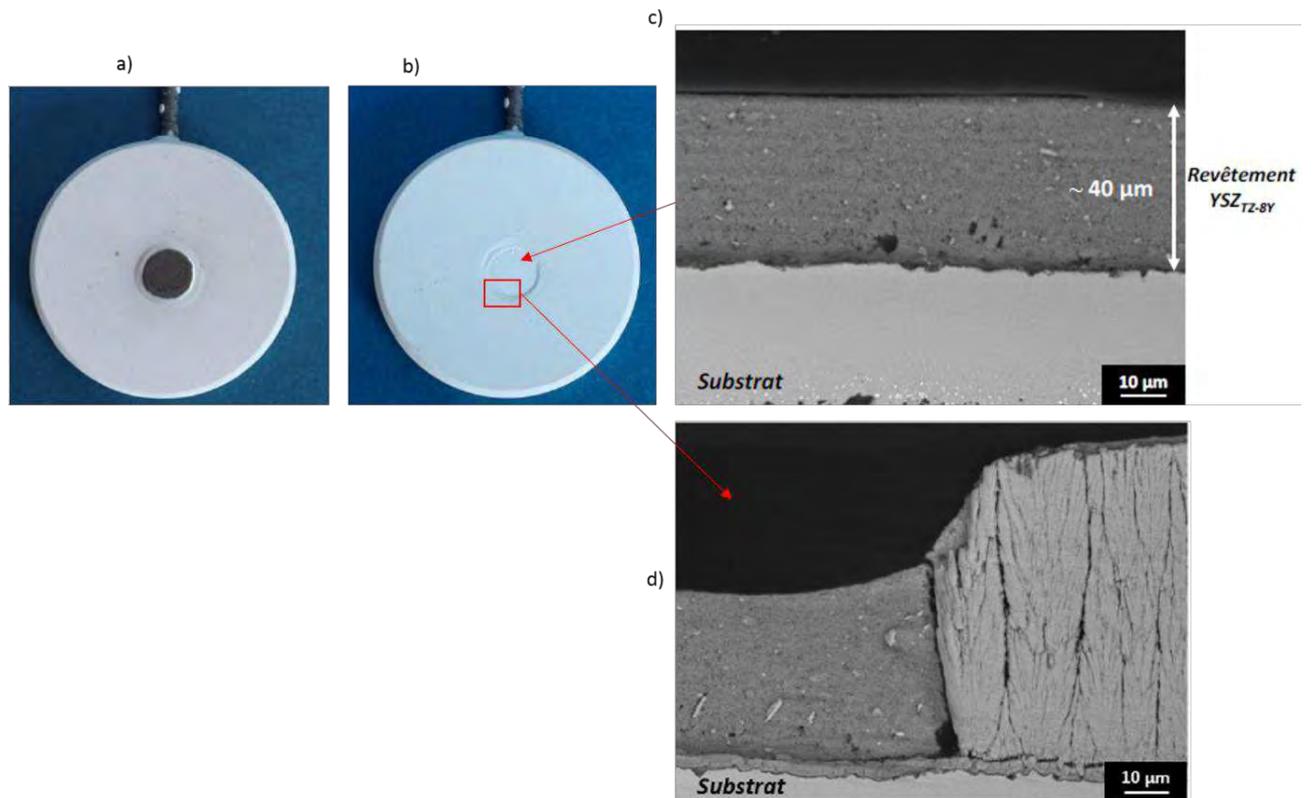


Figure 82 : Revêtement d'YSZ réalisé par EPD sur une barrière thermique EBPVD ayant un défaut calibré : a) barrière thermique ayant un défaut calibré fait par sablage, b) revêtement réalisé par EPD avec 100 V durant 5 min comblant le défaut, c) revêtement uniforme, d) revêtement assurant la jonction jusqu'à l'EBPVD [1]

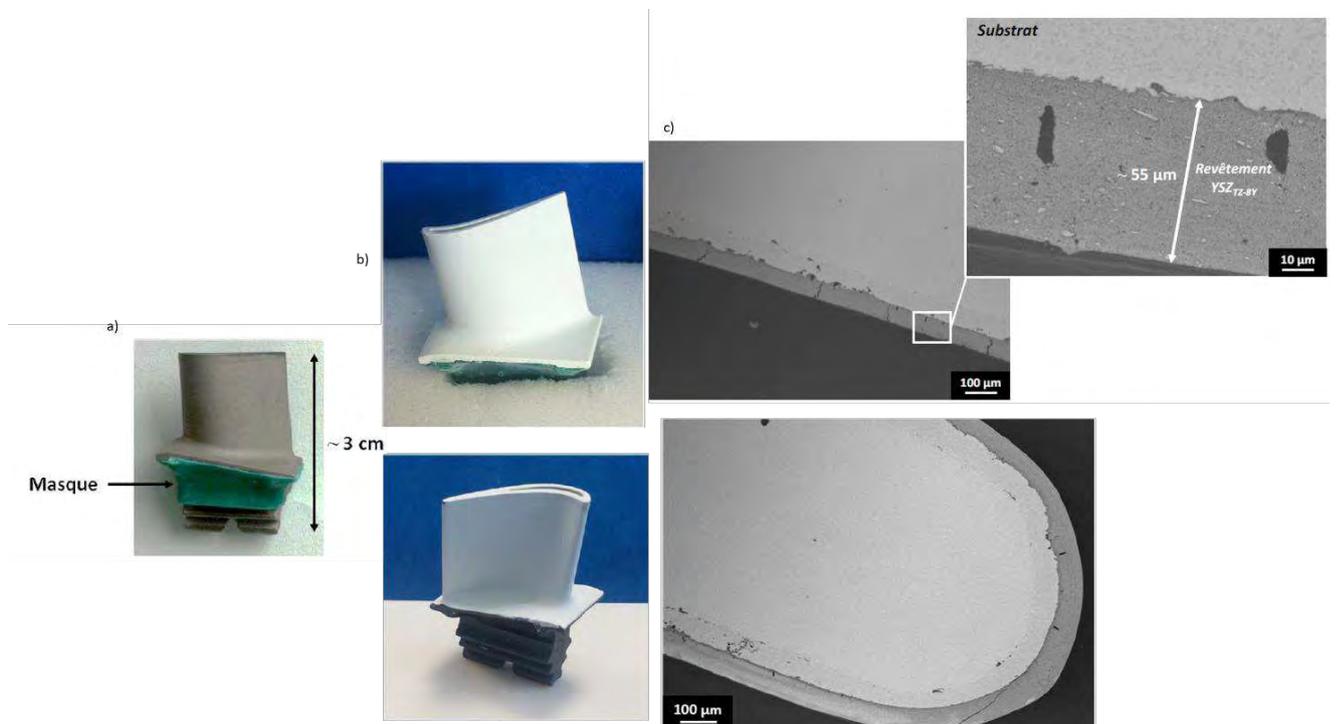


Figure 83 : Revêtement d'YSZ réalisé sur EPD sur une aube de turbine métallique sous 100 V pendant 20 min : a) aube de turbine métallique, b) aube de turbine recouverte par EPD, c) microscopies du revêtement sur l'intrados et le bord de fuite de l'aube [1]

Il a aussi élaboré des barrières thermiques par EPD tout en étudiant l'influence du solvant utilisé et la concentration de la poudre à disperser.

Bai [240] s'est concentré sur l'élaboration de barrières thermiques sous l'action d'un gradient de tension afin d'obtenir des microstructures homogènes (cf. Figure 84). Il s'est intéressé à l'influence de divers paramètres : la taille des particules de zircone yttrée stabilisée sur la microstructure finale des dépôts, l'ajout d'agent de frittage (oxyde de fer  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) pour faciliter le frittage du revêtement et l'effet du gradient de tension pour empêcher la diminution progressive de la conductivité électrique du substrat à cause de la formation du revêtement céramique isolant. La suspension est composée de particules de zircone yttrée stabilisée et d'oxyde de fer dispersées dans un mélange d'éthanol et d'acétylacétone (ratio 1 :1) où est ajouté de l'acide nitrique (solution aqueuse à  $0.1 \text{ mol.L}^{-1}$ ).

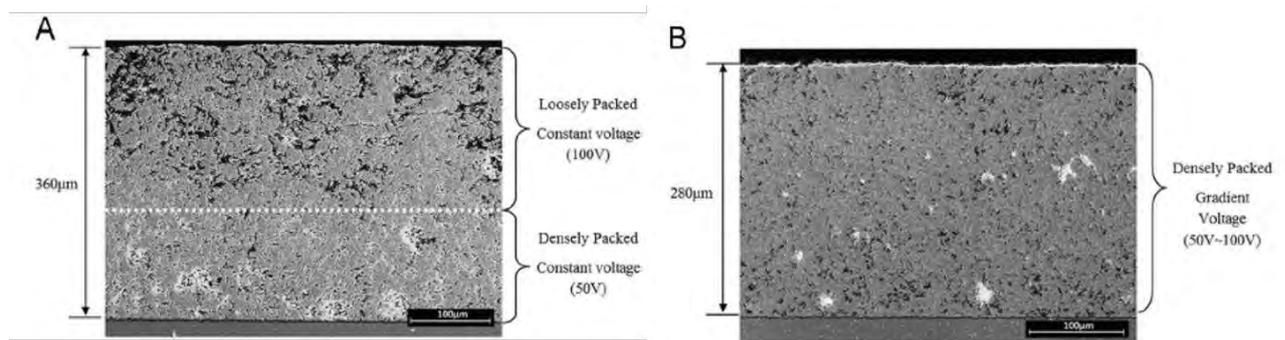


Figure 84 : Microscopies MEB-FEG réalisées sur 2 revêtements d'YSZ élaborés par EPD : a) tension constante : 50 V pendant 5 min, puis 100 V pendant 5 min, b) gradient de tension entre 50 et 100 V pendant 10 min [240]

Ainsi, les revêtements réalisés avec un gradient de tension ont une épaisseur légèrement moins importante que dans le cas d'une tension constante mais leur microstructure et leur porosité sont plus homogènes.

Ensuite, il a analysé la conductivité thermique de ses revêtements. Pour une barrière thermique ayant une épaisseur comprise entre 250 et 300  $\mu\text{m}$  déposée par EPD, la conductivité thermique est estimée à  $0.837\text{-}0.855 \text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$  ce qui est inférieur à celle des dépôts réalisés par APS [241].

Puis, il a analysé ses revêtements réalisés par EPD et les a comparés des barrières thermiques élaborées en APS en oxydation cyclique à  $1150 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 100 h. Ainsi, contrairement aux revêtements APS qui présentent des fissures à l'interface de la couche d'alumine TGO et de la barrière, les revêtements par EPD conservent leur intégrité (cf. Figure 85).

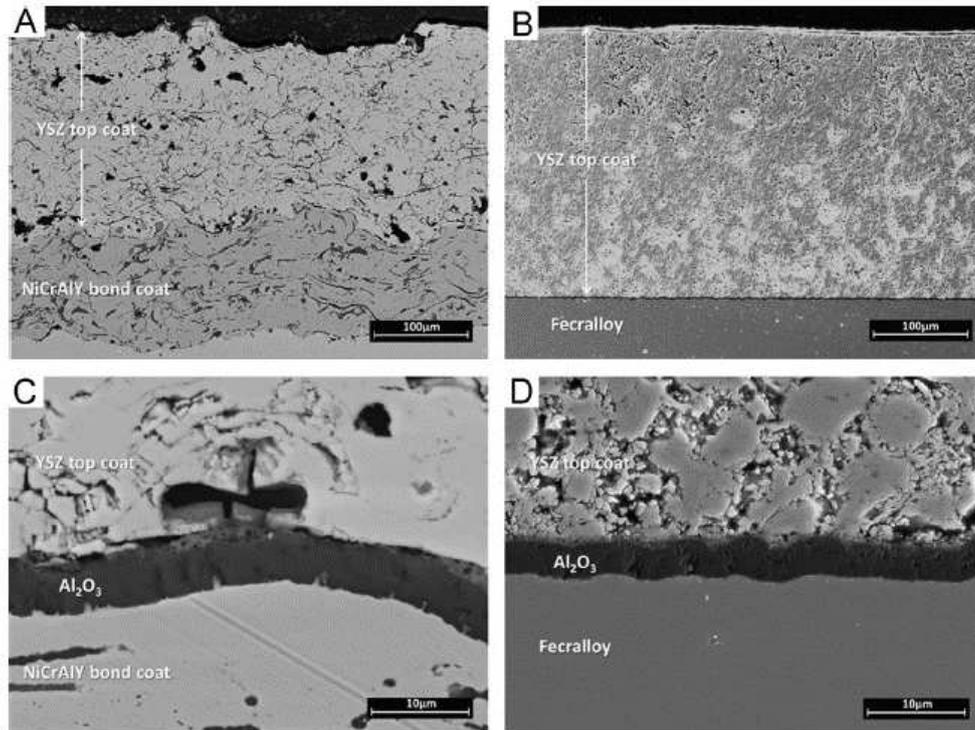


Figure 85 : Microscopies comparant la tenue en oxydation cyclique à 1150 °C durant 100h d’une barrière thermique APS (a,c) et d’une barrière thermique EPD (b,d) [240]

L’élaboration de revêtements barrières thermiques par électrophorèse est donc prometteuse et elle fait l’objet d’une partie de cette thèse (*cf. Chapitre 5*).

#### f) Elaboration de revêtements anti-CMAS par électrophorèse

Mohan [108], [155], [156] s’est penché sur l’élaboration de revêtements anti-CMAS par électrophorèse afin de protéger des barrières thermiques élaborées par APS. Parmi les compositions anti-CMAS testées, il y a la zircone yttrée stabilisée, l’alumine  $Al_2O_3$ , l’oxyde de magnésium MgO et le composite  $Al_2O_3$ -MgO. La suspension est composée d’un mélange 50/50 d’acétone et d’éthanol avec du diiode utilisé comme dispersant à 0.4 g/L. Afin de déposer ces céramiques sur des barrières thermiques APS, il a choisi de métalliser celles-ci avec une fine couche de 100 nm d’or, de palladium et de platine. Ensuite, les dépôts électrophorétiques ont été réalisés sous une tension constante de 30 V durant 3 à 15 min. Au final, les revêtements ont une épaisseur comprise entre 25  $\mu m$  et 100  $\mu m$  (*cf. Figure 86*).

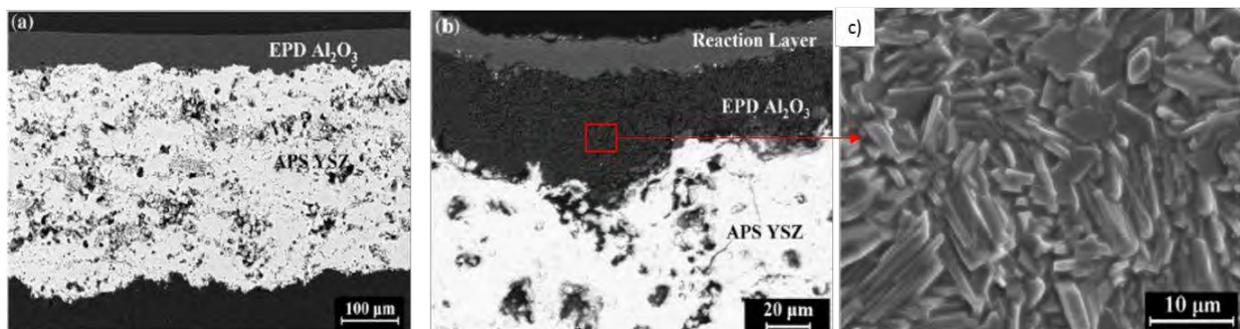


Figure 86 : Microscopies MEB-FEG du revêtement APS : a) recouvert par un revêtement d’alumine réalisé par EPD sous 30V pendant 15 min, b) puis attaqué par des CMAS à 1300 °C pendant 1h, c) des produits de réaction formés au sein de la couche d’alumine : anorthite  $CaAl_2Si_2O_8$  et spinelle  $MgAl_2O_4$  [156]

Il a aussi démontré que l'alumine et l'oxyde de magnésium peuvent être utilisés pour leurs propriétés anti-CMAS car ils permettent de former des phases anorthite et spinelles.

L'utilisation de l'électrophorèse pour l'application « barrière thermique » est donc un sujet prometteur. En effet, des revêtements céramiques épais de zircone yttrée stabilisée et de compositions anti-CMAS peuvent être déposés sur des pièces métalliques nues ou déjà recouvertes d'une barrière thermique APS. Cela signifie que, grâce à une adaptation des protocoles de dépôt, il est possible de déposer des revêtements céramiques sur des substrats dits « isolants ». La métallisation de la barrière thermique est une technique facile à mettre en place, mais il serait intéressant d'étudier la faisabilité de revêtements anti-CMAS directement sur des barrières thermiques EBPVD sans cette couche. De plus, il serait pertinent, dans notre étude, d'utiliser des gradients de tension afin d'obtenir une morphologie homogène et de réaliser des dépôts contrôlés en courant afin d'obtenir des barrières thermiques par électrophorèse ayant une épaisseur supérieure à 100 µm.

## E) Vers mes travaux de thèse

Cette thèse prend la suite des travaux menés au sein du laboratoire CIRIMAT sur l'application barrière thermique.

Elle se concentre sur plusieurs axes différents mais indissociables :

- L'obtention de barrières thermiques réalisées par voie sol-gel à partir de poudre commerciale et disposant d'une bonne tenue en oxydation cyclique pouvant être similaire à celle des barrières thermiques EBPVD,
- L'étude et la compréhension des mécanismes anti-CMAS de certaines compositions pouvant protéger les barrières thermiques,
- La réparation de barrières thermiques endommagées par le biais d'une étude paramétrique réalisée par électrophorèse sur substrat métallique puis sur barrière thermique EBPVD,
- L'élaboration de revêtements anti-CMAS par électrophorèse sur des barrières thermiques EBPVD, puis leurs caractérisations par des attaques CMAS,
- L'étude des mécanismes anti-CMAS dans le cadre d'attaques réalisées à partir d'un sable réel et l'optimisation de la composition anti-CMAS.

Toutefois, avant de détailler ces divers axes développés pendant ma thèse, voici les travaux réalisés précédemment au CIRIMAT et brièvement résumés ci-dessous.

### 1) Résumé des travaux précédents du CIRIMAT sur l'application barrière thermique

Dans cette partie, voici un bref aperçu des différents travaux menés au laboratoire CIRIMAT sur les applications barrière thermique.

Viazzi [39], [211], [242], [243] a été la première à travailler sur l'élaboration de barrières thermiques par voie sol-gel au sein du laboratoire. Elle a mis en place les premiers protocoles de mise en forme de revêtements céramiques en zircone yttrée. Elle a également réussi à synthétiser par voie sol-gel de la zircone yttrée stabilisée. De plus, Viazzi a travaillé sur la compréhension et l'influence des phases allotropiques de la zircone yttrée stabilisée sur les propriétés thermiques et mécaniques. Elle s'est surtout intéressée à la formation de dépôts par dip-coating à partir de xérogel de zircone yttrée stabilisée. Elle s'est aussi penchée sur des caractérisations en oxydation cyclique de certains de ces revêtements.

Par la suite, Fenech [38], [244], a continué à optimiser le procédé d'élaboration par voie sol-gel de barrières thermiques, notamment en s'intéressant à l'influence du mode de séchage et du traitement thermique de consolidation des revêtements. Ainsi, elle a réussi à synthétiser de l'aérogel dans des conditions supercritiques, afin de diminuer la taille des grains de zirconium yttrifié stabilisée tout en obtenant une microstructure poreuse. Grâce à cette avancée, le sol chargé a été mieux stabilisé et donc l'homogénéité des revêtements a été améliorée. De plus, elle a mis en forme des revêtements épais, multicouches et fonctionnalisés par des terres rares pour apporter des propriétés supplémentaires aux barrières thermiques comme par exemple une amélioration de l'isolation thermique. Elle a également abordé l'aspect anti-CMAS des barrières thermiques.

Pin [32], [245]–[247] a, elle-aussi, apporté une nouvelle dimension au sujet en développant des barrières thermiques réalisées à partir d'aérogel ayant de très bonnes propriétés en oxydation cyclique. Une étape de pré-oxydation du substrat a été ajoutée au protocole d'élaboration de barrière thermique, afin de réaliser, sur la couche de liaison, une couche d'oxyde d'aluminium pour obtenir une meilleure accommodation des contraintes thermomécaniques. Afin d'obtenir des résultats optimaux en oxydation cyclique, elle a démontré l'intérêt d'élaborer des barrières thermiques ayant une pré-fissuration contrôlée, puis renforcée par un colmatage avec de la zirconium yttrifié stabilisée par spray, finalement suivi par un frittage dans des conditions optimisées. Au final, ces systèmes réalisés par voie sol-gel ont des durées de vie en oxydation cyclique semblable à celles des barrières thermiques réalisées par EBPVD. En parallèle, elle a fonctionnalisé les barrières sol-gel avec des traceurs thermiques comme le samarium et l'erbium pour déterminer la température par mesure de fluorescence en surface et au sein d'une barrière thermique.

Pujol [1], [117] s'est penché sur l'ajout de propriétés anti-CMAS à des barrières thermiques. Plusieurs systèmes ont pu être mis en évidence : le zirconate de gadolinium, un système mixte d'aluminium et de titane, mais surtout le système d'yttrine qui a démontré d'excellentes propriétés anti-CMAS. Ainsi, un revêtement d'yttrine réalisé par voie sol-gel et déposé par dip-coating sur des barrières thermiques (EBPVD ou issues de la voie sol-gel) a été fait. Des attaques CMAS ont été faites pour tester les capacités anti-CMAS de ce revêtement et une étude sur les interactions entre l'yttrine et les CMAS a été faite. En parallèle, il a aussi réussi à réparer, par électrophorèse, des barrières thermiques EBPVD ayant des défauts calibrés et des manques de matières. Au final, il a démontré la faisabilité de ce procédé pour réaliser une barrière thermique sur une aube de turbine. Il a également travaillé sur la formulation des sols chargés afin de respecter les nouvelles normes environnementales.

Blas [40] s'est concentré sur l'étude du comportement thermomécanique en oxydation cyclique de barrières thermiques synthétisées à partir d'aérogel par voie sol-gel et par EBPVD. Il a mis en évidence les mécanismes de dégradations de ces systèmes lors de l'oxydation cyclique. Il s'est penché sur l'influence des dispersants utilisés lors de l'élaboration des barrières thermiques par voie sol-gel, mais aussi sur l'influence du colmatage sur la durée de vie de ces systèmes.

## **2) Axe 1 : Barrières thermiques à hautes performances élaborées par voie sol-gel à partir de poudres commerciales (Chapitre 3)**

Dans le cadre de ma thèse, l'objectif de l'axe 1 est de réaliser par voie sol-gel des barrières thermiques à partir de poudres commerciales, puis de déterminer leur tenue thermomécanique et leur durée de vie en oxydation cyclique.

Jusqu'à présent les barrières thermiques réalisées au laboratoire CIRIMAT et caractérisées en oxydation cyclique, ont été élaborées à partir d'aérogel. Elles présentaient de très bonnes durées de vie avec certains systèmes dépassant les 1000 cycles à 1100°C

[32], [40]. Bien que cette technologie donne de très bons résultats, la mise en forme de l'aérogel présente des inconvénients d'un point de vue industriel : une mise en forme délicate et assez longue, de faible rendement. Par conséquent, il a été nécessaire de trouver des poudres commerciales de zircone yttrée stabilisée pouvant permettre l'élaboration de barrières thermiques. En effet, cette thèse se fait en partenariat avec le groupe industriel Safran et la DGA, ainsi, il est impératif de trouver une source pérenne d'approvisionnement de zircone yttrée stabilisée.

L'objectif est de réaliser des barrières thermiques sol-gel avec une épaisseur comprise entre 150 et 200  $\mu\text{m}$ , puis de les caractériser en oxydation cyclique. Cette caractérisation se fera à partir d'un banc d'oxydation cyclique, appelé le Grand Banc d'Oxydation Cyclique ou GBOC, présent au sein du laboratoire CIRIMAT dans l'équipe MEMO. Un cycle correspond à 1h à 1100 °C suivi de 15 min de refroidissement à température ambiante sous une soufflerie d'air. Les échantillons sont disposés verticalement sur des porte-échantillons. Une description plus détaillée de ce banc sera donnée dans le Chapitre 3. Les barrières thermiques formées devront avoir une durée de vie similaire aux systèmes industriels actuellement utilisés : les barrières thermiques EBPVD, *i.e.* environ 1000 cycles.

Les formulations et les protocoles d'élaboration (dépôt, traitement thermique) devront être adaptés aux poudres sélectionnées.

Parmi toutes les poudres de zircone yttrée stabilisée, il a été décidé d'utiliser la poudre commerciale de la marque Tosoh qui présente une morphologie sphérique sans porosité (*cf.* Figure 87).

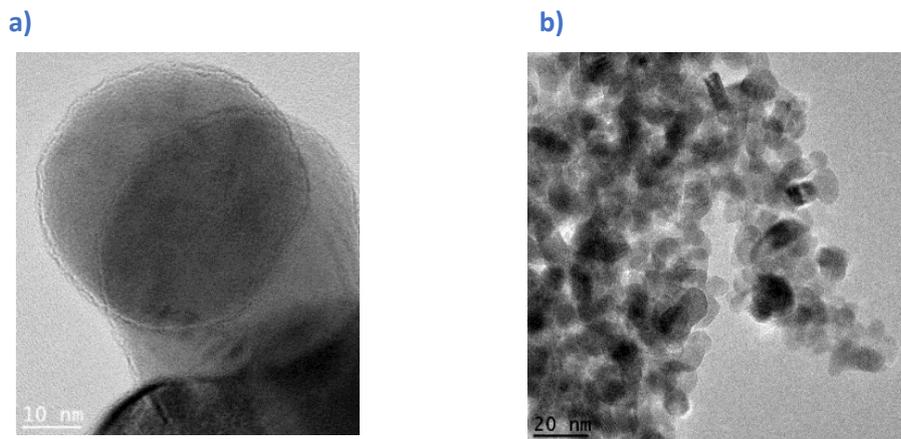


Figure 87 : Microscopies MET a) poudre commerciale d'YSZ de la marque Tosoh à morphologie sphérique, b) Aérogel d'YSZ synthétisée par voie sol-gel

Or la poudre utilisée, jusqu'à présent pour réaliser les barrières thermiques, est de l'aérogel présentant une porosité importante (*cf.* Figure 87).

Comme indiqué plus haut, le protocole d'élaboration des barrières thermiques va devoir être adapté afin de pouvoir obtenir des revêtements aussi poreux que dans le cas des précédentes élaborations. En effet, cette porosité sera nécessaire pour optimiser l'accommodation des contraintes en oxydation cyclique.

L'utilisation de fibres céramiques en complément de la poudre Tosoh répond à un double objectif: augmenter la porosité du revêtement et augmenter sa ténacité.

Les fibres utilisées dans le cadre de cette étude sont des fibres de zircone yttrée également stabilisée qui seront décrites dans le *Chapitre 2*. Elles permettent, grâce à leur forme, leur porosité interne, leur enchevêtrement au sein de la matrice à particules sphériques,

d'optimiser la porosité pour avoir une meilleure accommodation des contraintes en oxydation cyclique et donc une durée de vie optimisée.

Dans notre étude, elles pourraient permettre, grâce à leur enchevêtrement au sein de la matrice céramique, de générer une porosité conséquente, ainsi qu'une bonne accommodation des contraintes thermomécaniques en oxydation cyclique et, pour finir, une faible conductivité thermique. Par conséquent, les barrières thermiques sol-gel seront élaborées à partir de poudres commerciales ayant différents facteurs de formes : des particules à morphologie sphérique et des fibres. L'influence du taux de fibres et l'effet de la température de frittage sur la durée de vie en oxydation cyclique seront étudiés afin d'obtenir le système le plus adéquat.

### **3) Axe 2 : Revêtements anti-CMAS élaborés sur des barrières thermiques et compréhension des mécanismes d'action anti-CMAS (Chapitre 4)**

Trois systèmes anti-CMAS : l'yttrine, le zirconate de gadolinium et le zirconate d'yttrium, seront étudiés afin de déterminer les mécanismes d'action anti-CMAS.

Une étude étape par étape, comme celle réalisée par Pujol au cours de sa thèse [1], [117], [193], sera abordée en se consacrant à l'analyse de ces anti-CMAS sous forme de poudres, de pastilles et de revêtements vis-à-vis d'attaques faites à partir d'un CMAS modèle. Plusieurs temps et températures d'interactions avec les CMAS seront étudiés afin d'analyser les mécanismes mis en jeu lors d'une attaque par les CMAS à la fois en régime transitoire et une fois l'équilibre atteint.

En parallèle, une étude sera mise en œuvre sur l'optimisation de l'élaboration des revêtements anti-CMAS par voie sol-gel.

### **4) Axe 3 : Réparation des barrières thermiques par électrophorèse (Chapitre 5)**

Dans sa thèse, Pujol [1] a travaillé sur la réparation de barrières thermiques par électrophorèse à partir de poudre commerciale de zircone yttrée stabilisée. Il a aussi réussi à élaborer une barrière thermique sur une pièce réelle : une aube de turbine.

L'objectif est ici d'optimiser la porosité du revêtement afin d'obtenir une bonne accommodation des contraintes thermomécaniques, et aussi d'augmenter l'épaisseur du revêtement jusqu'à 150  $\mu\text{m}$  (pour le moment l'épaisseur était de 50  $\mu\text{m}$ ).

Ainsi, une étude paramétrique sera réalisée sur l'électrophorèse afin d'élaborer des revêtements sur des pièces métalliques. Ensuite, afin de préparer le dernier axe, une deuxième étude devra être menée sur la réalisation de revêtements céramiques sur des barrières thermiques EBPVD en vue d'une future application anti-CMAS.

### **5) Axe 4 : Caractérisation d'un système « barrières thermiques » avec des propriétés anti-CMAS en conditions réelles (Chapitre 5)**

Ce dernier chapitre cherche à compiler les divers résultats obtenus dans cette thèse et conclure en proposant une barrière thermique ayant des propriétés anti-CMAS élaborée par électrophorèse.



## **Chapitre 2 : Méthodes et techniques expérimentales**

Ce chapitre présente les principaux matériaux utilisés, les protocoles d'élaboration des revêtements ainsi que les techniques de caractérisations utilisées lors de ces travaux de thèse.

## Sommaire

<b>A) Matériaux.....</b>	<b>103</b>
<b>1) Matériau utilisé pour l'élaboration de barrières thermiques : la zircone partiellement stabilisée à l'yttrium YSZ.....</b>	<b>103</b>
a) Contexte.....	103
b) Détermination des phases des poudres commerciales d'YSZ utilisées .....	103
c) Choix des poudres commerciales d'YSZ.....	103
<b>2) Matériaux utilisés pour l'élaboration de revêtements ayant des propriétés anti-CMAS.....</b>	<b>106</b>
<b>B) Méthodes d'élaboration.....</b>	<b>107</b>
<b>1) Préparation des substrats.....</b>	<b>107</b>
<b>2) Dépôts issus de la voie sol-gel.....</b>	<b>107</b>
a) Protocole de synthèse du sol standard de zircone partiellement stabilisée à l'yttrium YSZ107	
b) Elaboration du sol chargé de zircone partiellement stabilisée à l'yttrium YSZ.....	108
c) Conditions de dépôts.....	108
<b>3) Dépôts électrophorétiques.....</b>	<b>109</b>
a) Protocole d'élaboration de la suspension .....	109
b) Conditions de dépôts électrophorétiques.....	109
<b>4) Traitements thermiques .....</b>	<b>110</b>
<b>C) Techniques de caractérisation.....</b>	<b>110</b>
<b>1) Analyses microscopiques.....</b>	<b>110</b>
a) Préparation métallographique des poudres .....	110
b) Préparation des pastilles .....	111
c) Préparation métallographique des revêtements .....	111
d) Microscopie électronique à balayage MEB-FEG .....	112
e) Microscopie électronique en transmission MET.....	112
<b>2) Analyses structurales.....</b>	<b>112</b>
a) Analyse par diffraction des rayons X .....	112
b) Analyse par spectroscopie Raman.....	113
<b>3) Analyses chimiques .....</b>	<b>113</b>
a) Analyse chimique élémentaire par dispersion d'énergie EDS.....	113
b) Analyse chimique élémentaire par microsonde FE Castaing.....	113
<b>4) Caractérisations thermiques.....</b>	<b>114</b>
a) Caractérisation des barrières thermiques lors de l'oxydation cyclique .....	114
b) Caractérisation des systèmes anti-CMAS lors d'attaques par les CMAS.....	116

## A) Matériaux

### 1) Matériau utilisé pour l'élaboration de barrières thermiques : la zircono partiellement stabilisée à l'yttrium YSZ

#### a) Contexte

En vue d'optimiser l'élaboration des barrières thermiques via le procédé sol-gel par dip-coating et par électrophorèse et en vue de rendre le procédé plus robuste vis-à-vis d'un transfert potentiel à l'échelle industrielle, l'utilisation de poudres commerciales de zircono partiellement stabilisée à l'yttrium a été privilégiée à l'utilisation d'aérogel. En effet, l'aérogel précurseur de zircono yttrée, bien qu'ayant permis d'élaborer des barrières thermiques avec une durée de vie supérieure à 1100 cycles en oxydation cyclique, présente une synthèse assez délicate à mettre en œuvre et permettant difficilement d'envisager un changement d'échelle significatif en termes de quantités de matériau produit. Ainsi, pour s'assurer d'un approvisionnement pérenne et continu de zircono yttrée, nous avons choisi d'utiliser des poudres commerciales pour le développement de barrières thermiques durables.

#### b) Détermination des phases des poudres commerciales d'YSZ utilisées

Une étude sur la structure cristallographique a été réalisée pour choisir les poudres commerciales de zircono yttrée stabilisée permettant d'optimiser la durée de vie de la barrière thermique.

En effet, certaines études [248], [249] ont montré que des céramiques sous forme massive présentent de meilleures propriétés mécaniques en oxydation cyclique lorsqu'elles sont de phase cubique c plutôt que de phase quadratique métastable t'.

Dans notre étude, les céramiques de zircono yttrée stabilisée se présentent sous la forme de revêtements poreux. Ainsi, il est difficile de savoir quelle phase serait à privilégier pour réaliser de tels revêtements. Pour rappel, la zircono yttrée stabilisée se présente sous la forme de plusieurs phases : monoclinique m, quadratique t, quadratique métastable t', quadratique métastable double t'' et la phase cubique c. L'utilisation d'une structure monoclinique doit être évitée car cela entraînerait des variations volumiques au sein de la barrière thermique en fonctionnement menant à sa délamination partielle voire totale. En effet, la phase monoclinique m engendre des contraintes thermomécaniques : une contraction volumique d'environ 4.5 % lors du changement de phase monoclinique → quadratique à 1170 °C puis une dilatation au refroidissement du revêtement de 3 à 6 % à cause du changement de phase quadratique → monoclinique à 950 °C. Généralement, la phase privilégiée est la structure cristallographique quadratique métastable t'.

Jusqu'à présent, au laboratoire CIRIMAT, les barrières thermiques ont été réalisées à partir d'aérogel ayant une teneur en yttrine YO<sub>1.5</sub> de 9.7 %mol. Ces systèmes ont été caractérisés en oxydation cyclique et ont dépassé 1000 cycles. Ainsi, il a été décidé que les poudres commerciales utilisées auraient une composition proche de celle de l'aérogel, i.e. entre 7 et 12%mol YO<sub>1.5</sub>.

#### c) Choix des poudres commerciales d'YSZ

Plusieurs poudres commerciales de zircono yttrée de la marque TOSOH TZ (pureté > 99 %) pourraient convenir pour l'élaboration de barrières thermiques. Il s'agit des poudres : TZ 8Y composée de 14.81 %mol YO<sub>1.5</sub>, la TZ 6Y constituée de 11.32 %mol YO<sub>1.5</sub> et la TZ 4Y contenant 7.69 %mol YO<sub>1.5</sub>. D'après le diagramme de phases métastables (*cf. Figure 88*), ces

poudres sont respectivement de phases quadratiques métastables  $t''$ ,  $t'$  et  $t'$ . La teneur en yttrium est similaire à celle de l'aérogel synthétisée par voie sol-gel.

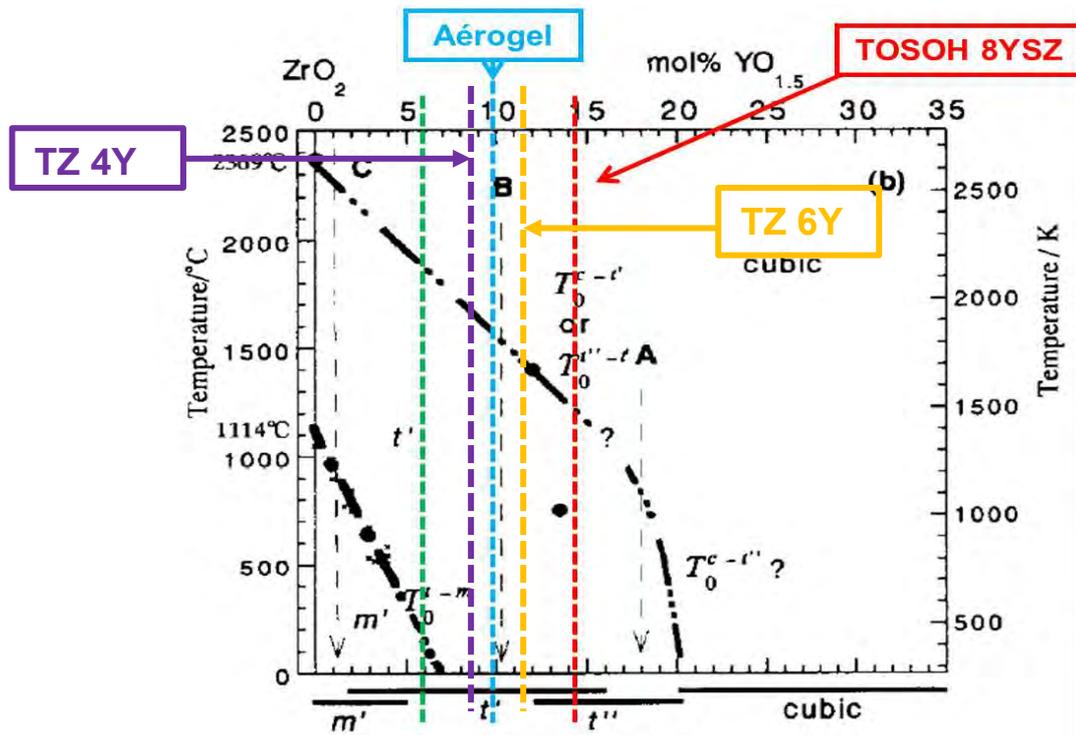


Figure 88 : Diagramme de phases métastables du système  $ZrO_2 - Y_2O_3$  [68]

Afin de vérifier la compatibilité thermomécanique entre la poudre et le substrat, des analyses par diffraction des rayons X ont été réalisées en température (de l'ambiante jusqu'à 1190 °C, mesures faites en montée et en descente) sur ces poudres pour déterminer leurs coefficients de dilatation thermique (cf. [Tableau 4](#)).

Tableau 4 : Coefficients de dilatation thermique calculés à partir des analyses de diffraction de rayons X

T (°C)	TZ 4Y	TZ 6Y	TZ 8Y
20 – 1190	$8.4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	$9.6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	$7.2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
1190 – 30	$8.2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	$8.8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	$6.3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$

D'après les résultats obtenus par L.Pin [10], une étude sur le coefficient de dilatation avait été réalisée sur des barrières thermiques avant et après frittage, elle obtenait des coefficients de dilatation thermique par dilatométrie de  $8,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  et de  $11 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ; puis sur un superalliage nickel dont le coefficient était égal à  $14 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Sachant que plus le coefficient de dilatation thermique est élevé, plus la barrière thermique s'accommode facilement à la dilatation du superalliage sous-jacent, il semblerait que le meilleur choix de poudre commerciale à utiliser soit la TZ 6Y composée de 11.32 %mol  $YO_{1.5}$ .

En termes de microstructure, les particules de TZ 6Y sont agglomérées au sein d'une coquille hydrosoluble. Les particules ont une morphologie sphérique (cf. [Figure 89](#)).

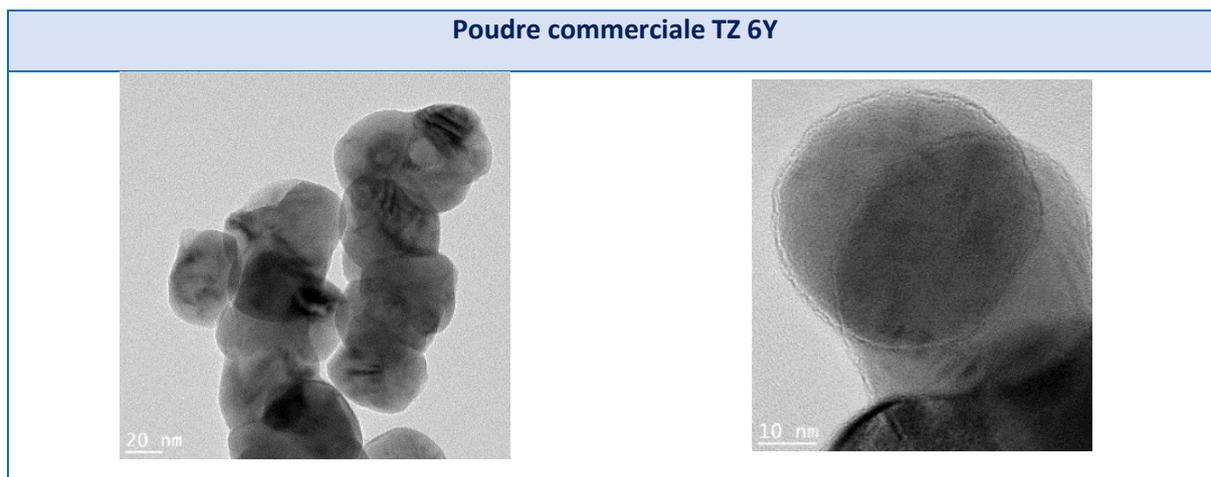


Figure 89 : Observations microscopiques MEB-FEG et MET des poudres commerciales TZ 6Y d'YSZ

Contrairement à l'aérogel, les particules de TZ 6Y ne présentent pas de porosité apparente. La taille des cristallites est inférieure à 50 nm. À cause de cette morphologie, nous risquons de rencontrer quelques difficultés pour élaborer un revêtement à porosité isotrope d'une centaine de micromètres. Les particules étant parfaitement sphériques avec une distribution monomodale, le revêtement formé à partir de ces particules risquerait d'être trop dense.

Ainsi, d'autres poudres commerciales de zircone yttrée stabilisée ayant un facteur de forme différent ont été sélectionnées. Il s'agit de fibres de la marque Zircar Zirconia (pureté > 99 %) (cf. Figure 90). Elles sont composées de 9 %mol  $YO_{1.5}$  d'yttrine et elles sont de phase quadratique métastable  $t'$ . Après broyage manuel, leur taille est inférieure à 50  $\mu m$  avec un diamètre inférieur à 10  $\mu m$ . De plus, elles présentent une porosité interne transversale ce qui pourrait être un avantage pour mieux accommoder les contraintes thermomécaniques. Dans le Chapitre 3, nous démontrons que cette porosité est conservée même après des traitements thermiques allant jusqu'à 1250 °C. Elles présentent également des rainures sur toute leur longueur qui pourraient servir de points d'ancrage pour une poudre ou vis-à-vis d'un support.

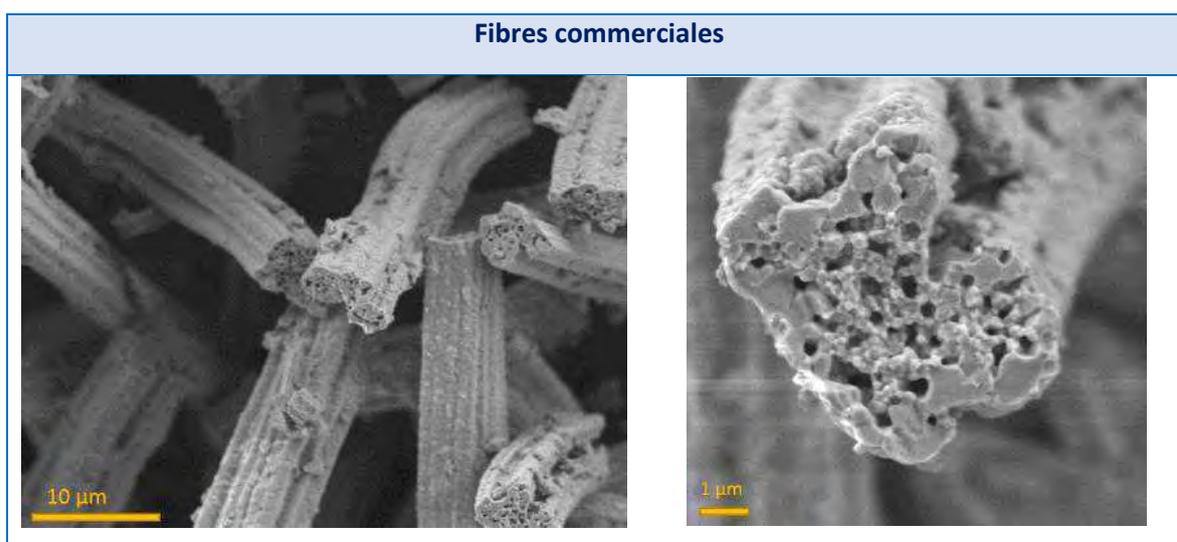


Figure 90 : Observations microscopiques MEB-FEG des fibres commerciales d'YSZ

## 2) Matériaux utilisés pour l'élaboration de revêtements ayant des propriétés anti-CMAS

Plusieurs compositions anti-CMAS ont été sélectionnées puis étudiées au cours de cette étude. Il s'agit de l'yttrine  $Y_2O_3$ , du zirconate de gadolinium  $Gd_2Zr_2O_7$  et du zirconate d'yttrium  $Y_2Zr_2O_7$ . La justification de ce choix a été discutée dans le [Chapitre 1](#), une caractérisation plus précise de ces trois matériaux et de leur interaction avec les CMAS seront présentées dans le [Chapitre 4](#).

Les poudres utilisées sont, là aussi, des poudres commerciales. L'yttrine utilisée est soit synthétisée selon le protocole de Dupont [217], [218], [1], [250], soit de la marque Sigma-Aldrich (pureté 99.99 %), et les zirconates de terres rares sont de la marque Treibacher (pureté > 99 %). Elles sont toutes composées de particules submicroniques (*cf. Figure 91*).

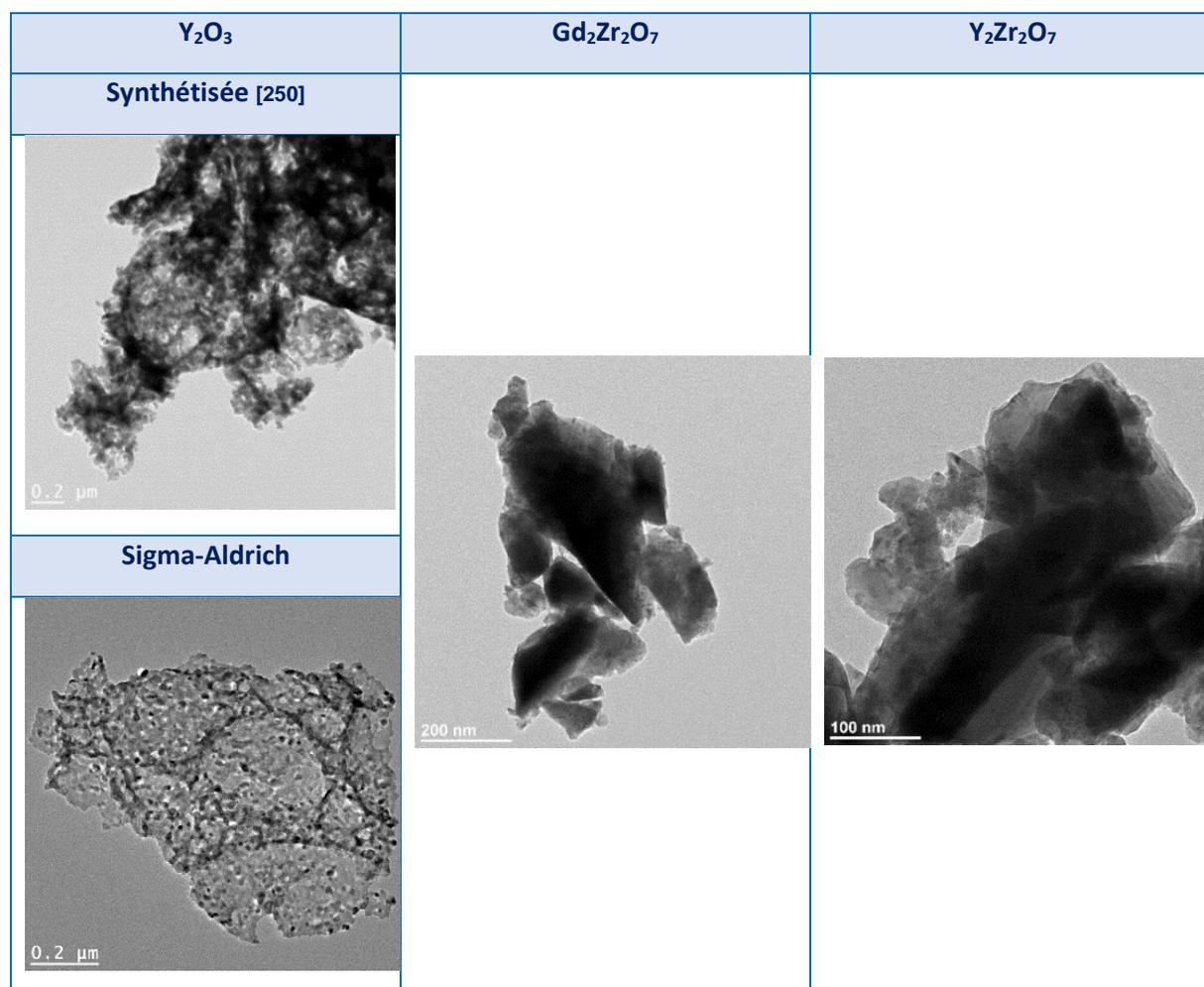


Figure 91 : Observations microscopiques MEB-FEG des systèmes anti-CMAS

Les coefficients d'expansion thermique de ces matériaux ont été mesurés par dilatométrie réalisée sur des pastilles élaborées par pressage uni-axial (*cf. Tableau 5*).

Tableau 5 : Coefficients d'expansion thermique des systèmes anti-CMAS

	$Y_2O_3$	$Gd_2Zr_2O_7$	$Y_2Zr_2O_7$
CTE ( $\cdot 10^{-6} K^{-1}$ )	9.2	11.2	10.3

Ces matériaux ayant vocation à être déposés sur la barrière thermique en zircone yttrée stabilisée, un CTE proche de celui de la zircone yttrée est recherché ( $11 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ). Il apparaît que le zirconate de gadolinium a le coefficient d'expansion le plus élevé et similaire à celui de la zircone, suivi du zirconate d'yttrium et de l'yttrine qui a le plus faible. Il faudra vérifier par la suite, que l'accommodation des contraintes thermomécaniques soit malgré tout assurée dans les trois cas.

## B) Méthodes d'élaboration

### 1) Préparation des substrats

Les substrats métalliques AM1, fournis par le groupe Safran, sont des superalliages base nickel de première génération. Ils se présentent sous la forme de disques ayant un diamètre de 25 mm ( $\pm 5$ ). Les substrats sont découpés par électro-fil. Cette découpe modifie l'état de surface d'une des faces que l'on appellera pour la suite de cette étude « **face arrière** » pour la différencier de la face non altérée et polie appelée « **face avant** ». En effet, la « face arrière » a un état de surface rugueux. L'arête de la face avant est ensuite profilée. Ils sont sablés par du corindon. Une fois le substrat métallique préparé, une couche intermédiaire d'alumine appelée TGO (Thermally Grown Oxide) doit être formée en surface de la pièce pour servir d'interface entre le substrat métallique et le revêtement céramique. Généralement, la TGO est réalisée sous pression partielle d'oxygène afin de limiter la formation d'alumines de transition. En effet, il faut privilégier l'obtention d'une phase  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  sans alumine de transitions pour réduire l'effet de la TGO sur la délamination de la barrière thermique. Dans cette étude, la croissance de la couche de TGO a été réalisée dans un four ascenseur préchauffé à  $1100^\circ\text{C}$  pendant 1h suivi d'un refroidissement selon l'inertie du four. Il a été vérifié que la TGO obtenue est de phase  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , il n'y a pas d'alumines de transition et son épaisseur est de l'ordre du micromètre. Ces résultats seront abordés dans le [Chapitre 3](#). Ainsi, ce protocole a été validé pour la suite de l'étude.

### 2) Dépôts issus de la voie sol-gel

#### a) Protocole de synthèse du sol standard de zircone partiellement stabilisée à l'yttrium YSZ

Tout d'abord, le 1-propanol et l'acétylacétone sont mélangés, ensuite le propoxyde de zirconium est ajouté. Un précipité peut se former lors de cet ajout, il est donc impératif d'agiter la solution jusqu'à disparition de celui-ci. Puis, la solution de nitrate d'yttrium est introduite. Pour finir, le mélange « eau ultra pure/1-propanol » est versé lentement dans le mélange sous agitation (*cf. Figure 92*) [32], [38], [39].

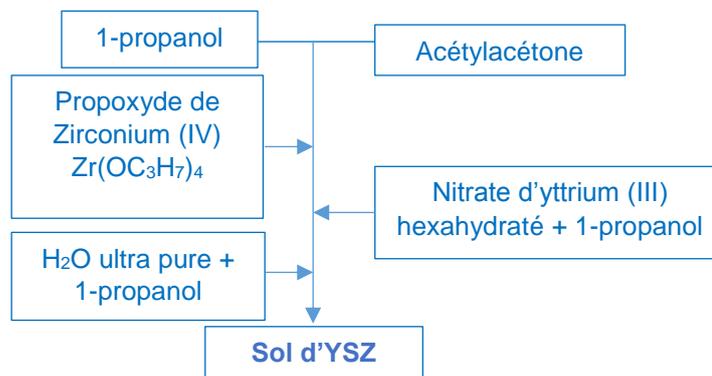


Figure 92 : Schéma du protocole de synthèse du sol de zircone yttrée YSZ

## b) Elaboration du sol chargé de zircono partiellement stabilisée à l'yttrium YSZ

Ce protocole a été optimisé au cours des différentes thèses précédemment réalisées au CIRIMAT [32], [38], [39]. Le sol chargé est un milieu « actif » issu du mélange d'un sol de zircono yttrioé YSZ avec une suspension composée de poudres commerciales de zircono yttrioé YSZ telles que celles décrites précédemment.

Pour la mise en œuvre de la suspension, le dispersant polyvinylpyrrolidone PVP 3500 (1%*m*) est dissout dans le solvant 1-propanol. Les poudres commerciales de zircono yttrioé sont alors lentement ajoutées au mélange placé sous agitation pendant au moins 12 heures. Finalement, le sol de zircono yttrioé est ajouté à la suspension au moins 30 minutes avant l'élaboration des revêtements. Le sol chargé est alors formé (*cf. Figure 93*).

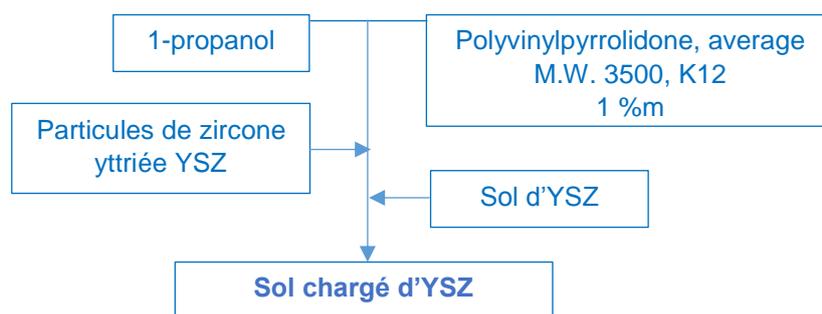


Figure 93 : Schéma du protocole d'élaboration du sol chargé de zircono yttrioé YSZ

## c) Conditions de dépôts

Les dépôts sont réalisés dans un premier temps par dip-coating. Tout d'abord, une couche de sol d'YSZ non chargé est déposée sur la pièce afin d'accroître l'affinité chimique entre le substrat métallique et la future couche céramique, cette couche servant de couche d'accroche. Ensuite, le revêtement céramique est réalisé à partir du sol chargé dont la formulation a été détaillée précédemment. Les immersions sont réalisées à une vitesse contrôlée d'environ 400 mm/min avec un temps d'immersion de 10 secondes. Plusieurs séries d'immersions sont nécessaires pour atteindre les épaisseurs désirées, *i.e.* supérieures à 150  $\mu\text{m}$ . Le contrôle des épaisseurs se fait par l'intermédiaire d'un appareil de mesure par courants de Foucault.

Pour limiter la fissuration, les revêtements sont consolidés et séchés entre chaque trempage/retrait. Ces revêtements sont réalisés à température et humidité contrôlées pour s'assurer d'une bonne reproductibilité de mise en œuvre. En effet, le protocole de séchage doit être similaire à celui établi dans les précédentes études. Néanmoins, à cause de la morphologie des poudres commerciales utilisées, la formulation de la suspension a été adaptée et les paramètres d'hygrométrie ont été ajustés. Ainsi, les revêtements céramiques sont réalisés à une température proche de la température ambiante et avec un taux d'humidité compris entre 60 et 80% dans une boîte à gants pour bien contrôler l'atmosphère et éviter la contamination.

Puis, une étape d'évaporation des solvants à l'étuve à 50 °C pendant 5 minutes est réalisée pour s'assurer que le revêtement céramique est bien consolidé avant la réalisation du dépôt suivant. A l'issue des séquences d'immersions/retraits, le revêtement est traité thermiquement pour assurer le frittage final de la céramique (*cf. Figure 95*).

### 3) Dépôts électrophorétiques

#### a) Protocole d'élaboration de la suspension

Les suspensions utilisées pour réaliser des dépôts électrophorétiques sont composées d'un mélange 50/50 de 1-propanol et de 2-propanol [1]. Ensuite, ce mélange est agité durant 30 min. Les poudres commerciales de zircone yttrée sont ajoutées au mélange (cf. [Figure 94](#)). Enfin, le mélange final, en vue d'une totale homogénéisation, subit deux agitations de 30 min, suivies par une agitation sous sonotrode pendant environ 1h et maintenu sous agitation conventionnelle durant au moins 12 heures.

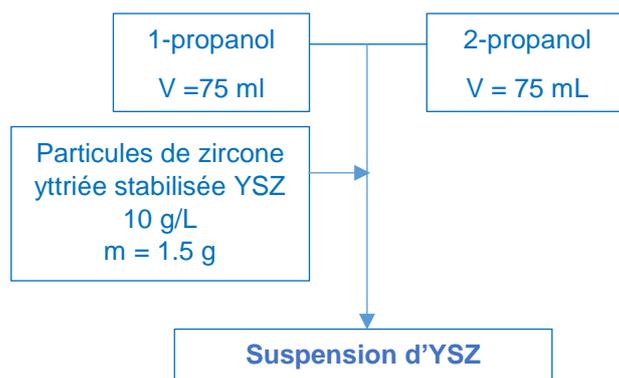


Figure 94 : Schéma du protocole d'élaboration de la suspension utilisée pour la réalisation des dépôts électrophorétiques

A noter que ce protocole est utilisé aussi pour l'élaboration de revêtements anti-CMAS par électrophorèse. Des précisions seront indiquées dans le [Chapitre 5](#).

#### b) Conditions de dépôts électrophorétiques

Les revêtements réalisés par électrophorèse sont élaborés à température ambiante dans une cellule d'une taille comprise entre environ 200 cm<sup>3</sup> et 1000 cm<sup>3</sup>. Les particules commerciales de zircone yttrée ont une charge de surface positive, une fois dispersées dans le milieu alcoolique. Les substrats à revêtir sont donc placés à la cathode (-). L'anode (+), constituant la contre-électrode inerte, est une plaque en platine possédant une surface totale de 15,4 cm<sup>2</sup>. La distance inter-électrodes est comprise entre 1 cm et 4 cm. Les revêtements sont réalisés grâce un générateur Keithley 2611A. Le dépôt peut être réalisé à partir d'une tension constante, d'une intensité constante, ou de gradients de tension et d'intensité. Il peut se faire soit en courant continu, soit en courant alternatif. Les données sont mesurées et traitées à l'aide du logiciel TSP Express Software Tool.

La suspension est alors maintenue sous une légère agitation durant le dépôt pour favoriser l'approvisionnement constant en particules sur les deux faces du substrat. Le barreau aimanté utilisé, est donc placé à une distance suffisamment éloignée des électrodes pour ne pas perturber la formation du revêtement. Enfin, l'échantillon est retiré de la suspension par dip-coating à une faible vitesse de 10 mm/min pour limiter une éventuelle surépaisseur lors du retrait de la pièce. Un premier séchage est réalisé à température ambiante jusqu'à disparition de l'auréole de séchage, il permet l'évaporation de la plus grande partie des solvants. Ensuite, les échantillons sont placés dans une étuve pour subir un premier traitement de consolidation à 50 °C. Il est conseillé de ne pas manipuler le revêtement céramique car celui-ci n'est pas encore complètement consolidé et n'adhère pas suffisamment bien au substrat. Enfin, les

pièces revêtues sont soumises à un traitement thermique final (cf. Figure 95) pour assurer le frittage.

#### 4) Traitements thermiques

Une fois le revêtement céramique réalisé (par dip-coating ou par électrophorèse), un traitement thermique de consolidation est réalisé (cf. Figure 95). Les revêtements sont placés dans un four sous air où un premier recuit est réalisé à 600°C pendant 1h pour éliminer les solvants organiques, suivi d'un deuxième traitement à 1100°C pendant 2h pour fritter la céramique avec des rampes de chauffage et de refroidissement de 50°C/h. Ces deux paliers de température et ce profil thermique ont été corrélés aux analyses ATD-ATG précédemment réalisées lors de travaux de thèses antérieurs [1], [32], [38], [39].

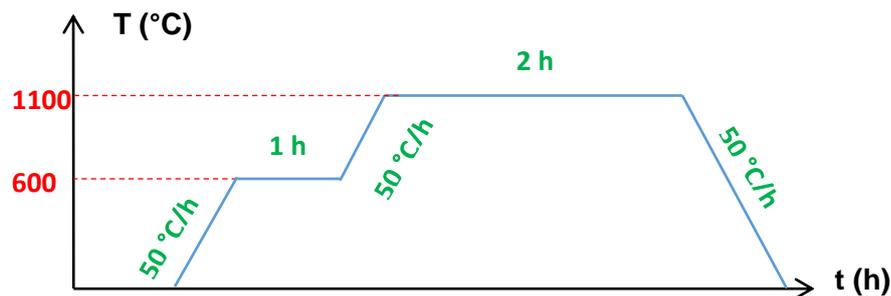


Figure 95 : Traitement thermique réalisé pour fritter la barrière thermique

Ce profil thermique sera légèrement modifié lors de l'élaboration de barrières thermiques à base de fibres céramiques, en effet, le deuxième palier de température ne se fait plus à 1100 C mais à 1250 °C pendant 2 h, ceci sera expliqué et abordé dans le [Chapitre 3](#).

### C) Techniques de caractérisation

#### 1) Analyses microscopiques

##### a) Préparation métallographique des poudres

- Sans enrobage

Dans certains cas comme pour la microscopie à balayage, il est inutile d'enrober des poudres pour les observer. Ainsi, les poudres sont déposées sur un scotch de carbone lui-même accroché à un plot métallique. Enfin, l'échantillon est métallisé au platine pendant 10 secondes.

Pour les observations au microscope électronique en transmission, les poudres à analyser sont diluées dans de l'éthanol. Il est nécessaire que la suspension obtenue soit transparente. Ensuite, une grille composée d'un film de carbone (400 mesh copper 50, de la marque S160-4) est plongée dans cette suspension pendant quelques minutes. Puis, elle est séchée à température ambiante.

- Avec enrobage

Pour les observations réalisées à la microsonde de Castaing, les poudres doivent être préparées différemment. Elles sont enrobées dans une résine époxy à froid (Epoxy Struers).

Ensuite, elles sont polies avec différents grades de disque de polissage de carbure de silicium : 320, 600, 800, 1200, 2400 et 4000 ; suivi d'un polissage grâce à des suspensions diamantées : 9, 6 et 1  $\mu\text{m}$ . Il est impératif d'obtenir un rendu poli miroir. Entre chaque polissage, les échantillons sont soigneusement nettoyés à l'éthanol et en fin de polissage ils sont placés sous agitation ultra-sonore pendant 10 min dans de l'éthanol pour enlever les résidus de polissage. Enfin, une métallisation au carbone pour l'analyse à la microsonde est réalisée ou une métallisation au platine est faite pour une analyse au microscope à balayage.

## b) Préparation des pastilles

Pour l'axe anti-CMAS, des pastilles ont été réalisées afin d'observer la perméabilité et la cinétique de formation des produits de réaction lors d'une attaque par les CMAS ou le sable réel. Certains aspects seront détaillés ultérieurement aux [Chapitres 4 et 5](#).

Ainsi, des pastilles composées de 50 %m de système anti-CMAS ou de zircone yttrée stabilisée et de 50 %m de sol de zircone yttrée stabilisée ont été réalisées par pressage uni-axial pour étudier la perméabilité de ces systèmes ou pour déterminer par dilatométrie leur coefficient d'expansion thermique (*cf. Tableau 5*). Ces pastilles ont été pressées avec une pression comprise entre 6 et 7 tonnes sur une pastille de 25 mm<sup>2</sup> pendant 2 min, puis traitées thermiquement selon le profil thermique donné à la [Figure 95](#).

La mesure du coefficient d'expansion thermique a été réalisée à partir du dilatomètre TMA Setaram Setsys Evo. L'analyse s'est faite sous flux d'argon et la vitesse de montée et de descente est égale à 5 °C/min, avec un palier à 600 °C pendant 1 h et une montée jusqu'à 1250 °C, puis une descente jusqu'à la température ambiante.

Afin de déterminer la cinétique des produits de réaction ou pour les mesures de diffusivité thermique, des pastilles denses, composées uniquement de systèmes anti-CMAS ou de zircone yttrée stabilisée, ont été élaborées par frittage SPS (YSZ : 1200 °C 7.9 kN, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Y<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> : 1500 °C 31.4 kN, Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> : 1600 °C, 31.4 kN).

L'analyse de conductivité thermique a été faite selon la méthode décrite dans [251] par la DGA-TA. Dans notre cas, nous sommes sur un système à 1D car on ne s'intéresse qu'à la diffusivité transverse du matériau, donc le banc utilisé est quelque peu différent. La source utilisée est un laser diode fibré de longueur d'onde de 808 nm piloté par un générateur de fonction. Un amplificateur à détection synchrone extrait les déphasages des signaux. Cette méthode permet de travailler autour de la température ambiante, ici à 40 °C.

## c) Préparation métallographique des revêtements

- Sans enrobage

Afin d'observer par exemple la porosité d'un revêtement sans tenir compte de la résine d'enrobage, certains revêtements ont subi une fracture sous azote. Grâce à une micro-tronçonneuse, une incision est faite dans l'échantillon. Le revêtement est alors plongé dans l'azote liquide durant quelques minutes. Avec deux pinces réparties de chaque côté de l'échantillon, le revêtement est alors fracturé. Enfin, une métallisation au platine est faite pour une analyse au microscope à balayage (environ 20 à 30 secondes).

- Avec enrobage

Après élaboration, caractérisations en oxydation cyclique ou après des attaques CMAS, les revêtements sont observés en coupe. Les échantillons sont préalablement enrobés dans une résine époxy (Epoxy Struers) ayant un temps de réticulation lent pour les protéger lors de la découpe. Ils sont ensuite découpés par une tronçonneuse (Struers Secotom) avec un disque

en oxyde d'aluminium (Struers 30A15) à une vitesse d'avancée de 0,05 mm/s et une vitesse de rotation égale à 3000 tr/min. Puis, ils sont polis avec différents grades de disque de polissage de carbure de silicium : 320, 600, 800, 1200, 2400 et 4000 ; suivi d'un polissage grâce à des suspensions diamantées : 9, 6 et 1  $\mu\text{m}$ . Entre chaque polissage, les échantillons sont soigneusement nettoyés à l'éthanol et en fin de polissage ils sont placés sous ultra-sons pendant 10 min dans de l'éthanol pour enlever les résidus de polissage. Enfin, une métallisation au platine est faite pour une analyse au microscope à balayage (environ 20 à 30 secondes).

#### **d) Microscopie électronique à balayage MEB-FEG**

Le microscope électronique à balayage à émission de champ (MEB-FEG) utilisé pour caractériser les échantillons est le Jeol JSM-7800F Prime. Il s'agit d'un appareil haut de gamme permettant d'atteindre la résolution nanométrique à toutes les tensions d'accélération et ayant de grandes capacités analytiques (jusqu'à 600 nA de courant). Il est destiné à l'observation d'objets à très haute résolution (environ 0.8 nm).

Les observations ont été réalisées en modes électrons secondaires et électrons rétrodiffusés. En mode électrons secondaires, une image de la topographie est observée, tandis qu'en mode électrons rétrodiffusés, une image chimique de la surface est observée où le contraste obtenu dépend du numéro atomique moyen des phases présentes.

La microscopie MEB-FEG a été très utile pour mettre en évidence les mécanismes d'action anti-CMAS, mais elle a également servi à caractériser les revêtements formés par voie sol-gel et par électrophorèse avant et après oxydation cyclique ou attaque par les CMAS.

Par analyses d'images avec le logiciel Image J, la quantité de produits de réaction formés lors des attaques CMAS a pu être déterminée.

#### **e) Microscopie électronique en transmission MET**

Le microscope électronique en transmission à émission de champ (MET) utilisé est le Jeol JEM 2100F. Il a une résolution de 2.3 Å et une tension d'accélération de 200 kV. Il est équipé d'une caméra CDD Gatan 794 1K x 1K.

Grâce à cette microscopie, des observations des poudres utilisées ont pu être réalisées. Mais cette technique a été très utilisée pour caractériser la morphologie de l'yttrine synthétisée lors de notre étude menée sur sa synthèse (influence de la température de frittage, du pH) [246] afin d'obtenir un revêtement anti-CMAS le plus dense possible pour limiter l'infiltration des CMAS. Enfin, cette méthode nous a permis de caractériser un revêtement anti-CMAS élaboré par électrophorèse sur une barrière thermique EBPVD ayant subi une attaque par les CMAS.

### **2) Analyses structurales**

#### **a) Analyse par diffraction des rayons X**

L'analyse par diffraction des rayons X a permis d'identifier les phases cristallines. Ceci a été réalisé grâce au diffractogramme Bruker D4 Endeavor automatisé en configuration  $\Theta - 2\Theta$ . Une anticathode de cuivre ( $\lambda(\text{CuK}_{\alpha 1}) = 0.15406 \text{ nm}$ ,  $\lambda(\text{CuK}_{\alpha 2}) = 0.15444 \text{ nm}$ ) génère les rayons X. Les analyses sont effectuées dans le domaine angulaire de  $10^\circ$  à  $100^\circ$  avec un pas de mesure de  $0.016^\circ$  et un temps de comptage de 0.15 seconde par pas. L'identification des phases est faite à l'aide des bases de données du logiciel EVA.

Dans cette thèse, nous nous sommes servis de cette technique, notamment pour la caractérisation des phases formées lors des réactions avec le CMAS modèle. Même si les paramètres de mailles des phases apatites sont très proches, cette technique nous donne néanmoins quelques indications. De plus, elle nous a permis d'observer la transition ordre-désordre d'une transformation de phase de la structure pyrochlore vers la structure fluorite.

### **b) Analyse par spectroscopie Raman**

La spectroscopie Raman est une spectroscopie vibrationnelle donnant accès à travers les fréquences de vibrations des liaisons à des informations structurales sur les molécules et leur arrangement. Elle permet également la détection d'espèces chimiques et leur identification. Il s'agit d'une technique non destructive, nécessitant peu de quantité de matière à analyser (< 1 mg). De plus, des composés organiques ou inorganiques, sous forme liquide, poudre, bloc ou dépôts, peuvent être analysés.

Dans notre étude, cette méthode de caractérisation a servi à déterminer la phase formée de la couche intermédiaire d'alumine TGO lors de la pré-oxydation du substrat AM1, puis de vérifier la stabilité de cette phase après oxydation cyclique ; elle nous a aussi permis d'identifier les phases des produits initiaux et après attaques par le CMAS modèle, des zirconates de gadolinium et d'yttrium.

## **3) Analyses chimiques**

### **a) Analyse chimique élémentaire par dispersion d'énergie EDS**

La spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie est une analyse pouvant être couplée avec plusieurs microscopes : le microscope électronique à balayage (précision EDS : 5% voire 2 % en fonction de l'état de l'échantillon, du temps d'acquisition, de la tension appliquée ..., mais cette précision peut être inférieure à 1 %) et le microscope électronique en transmission (précision EDS environ égale à 5 %). L'EDS peut alors donner l'analyse élémentaire sur des surfaces aussi petites que la taille du nanomètre en diamètre. L'impact du faisceau d'électrons sur l'échantillon produit des rayons X qui sont caractéristiques des éléments présents sur l'échantillon. L'analyse peut servir à déterminer la composition élémentaire de points individuels ou à faire ressortir par cartographie la distribution des éléments issus de la zone numérisée sous forme d'image. En outre, cette analyse est quantitative pour des échantillons plats, homogènes et polis et elle est semi-quantitative pour les autres systèmes.

Cette technique nous a permis de déterminer la composition massique des produits de réaction formés lors des réactions avec les CMAS.

### **b) Analyse chimique élémentaire par microsonde FE Castaing**

La microsonde Cameca SXFive FE utilisée est une microsonde électronique à émission de champ de dernière génération. Cette technique de caractérisation permet de réaliser des analyses quantitatives de particules submicroniques pour les éléments allant du béryllium jusqu'à l'uranium avec des limites de détection de l'ordre 0.01 %. L'avantage de cet équipement réside dans la possibilité de faire des analyses quantitatives pour des volumes inférieurs au  $\mu\text{m}^3$ . Le diamètre du faisceau est 4 à 6 fois plus petit que celui d'une microsonde tungstène.

La microsonde a servi pour déterminer avec précision (< 0.5 %) la composition massique des phases formées lors des réactions entre les systèmes anti-CMAS et les CMAS. En effet, cette étude s'est très largement inspirée du travail mené dans des travaux antérieurs [136].

Dans notre étude, la tension d'accélération est de 10 keV avec un courant de sonde de 30 nA, ainsi la poire d'interaction WDS a une taille de inférieure au micron. Les compositions chimiques sont calculées à partir du modèle de correction PAP. Les témoins utilisés sont les suivants :

- Mg : périclase MgO, raie K $\alpha$
- Gd: orthophosphate de gadolinium GdPO $_4$ , raie L $\alpha$
- Ca et Si : wollastonite CaSiO $_3$ , raies K $\alpha$
- Y : orthophaste d'yttrium YPO $_4$ , raie L $\alpha$
- Al : corindon Al $_2$ O $_3$ , raie K $\alpha$
- Zr : zircon SiZrO $_4$ , raie L $\alpha$

La teneur en oxygène est calculée à partir de la stœchiométrie des composés. Lors de cette étude, nous avons cherché à connaître la composition massique exacte de chaque phase en présence dans le verre, *i.e.* phases apatite, fluorite, métastables, poudre initiale en cours de dissolution, verre fondu. Des cartographies peuvent aussi être réalisées pour démontrer les gradients de composition présents dans le verre et dans certaines phases.

Pour les études de solubilité des oxydes dans le verre résiduel de CMAS, des mesures locales ont été réalisées à proximité des différents grains de phases formées, à une distance environ égale à 10  $\mu$ m partout dans l'échantillon étudié afin d'obtenir une valeur cohérente. Pour les mesures des compositions des phases formées, des analyses locales ont été faites au cœur des grains afin que la mesure soit la plus précise possible et que la poire d'interaction se concentre au maximum sur la phase choisie. Les résultats présentés dans ce manuscrit sont des moyennes réalisées sur au moins une trentaine de points de mesures pour chaque phase.

## 4) Caractérisations thermiques

### a) Caractérisation des barrières thermiques lors de l'oxydation cyclique

Les barrières thermiques élaborées par voie sol-gel sont caractérisées en oxydation cyclique afin de déterminer leur durée de vie. Le banc d'oxydation utilisé est le GBOC (Grand Banc d'Oxydation Cyclique – CIRIMAT équipe MEMO) qui a été certifié par le groupe Safran pour l'analyse du comportement des barrières thermiques. En effet, des études comparatives entre les bancs d'oxydation cyclique du groupe Safran et le banc GBOC ont démontré l'obtention de performances similaires sur des barrières thermiques EBPVD. Le GBOC est un four vertical où les échantillons sont positionnés en équilibre verticalement sur un porte-échantillon placé sur une tige mobile qui se déplace dans le four (*cf. Figure 96*). Un cycle correspond à 1h à 1100°C suivi de 15 min de refroidissement à température ambiante via une soufflerie d'air présente tout autour des échantillons. La montée et la descente en température se font en moins de 10 min.

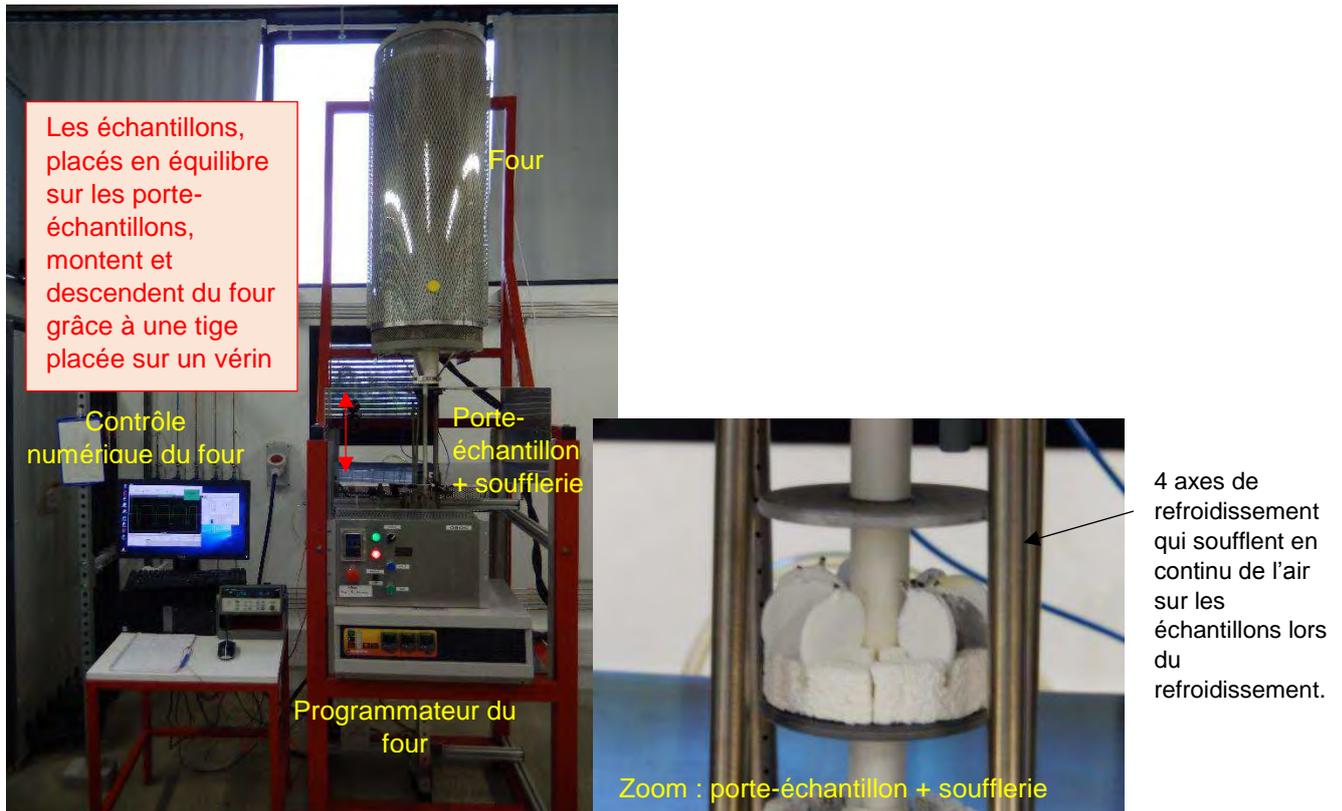


Figure 96 : Banc d'oxydation cyclique GBOC (CIRIMAT équipe Mémo)

Il est important de noter que contrairement au banc EVE utilisé jusqu'à présent pour caractériser les barrières thermiques élaborées par voie sol-gel à partir d'aérogel (ICA, Ecole des Mines d'Albi) [32], [40], les échantillons sont placés verticalement sur le banc GBOC. L'air arrive en continu sur les échantillons, ainsi toutes les écailles sont soufflées brutalement lors du refroidissement. Les conditions sont donc plus sévères que celles du banc EVE du fait du positionnement vertical des échantillons (sur le banc EVE, les échantillons sont régulièrement retournés pour enlever les écailles non adhérentes).

Plusieurs études ont montré l'influence néfaste de l'humidité et des contaminants sur la tenue en oxydation cyclique ([54]). En effet, la barrière thermique peut se dégrader prématurément en fonctionnement si elle a subi une contamination par l'humidité ou par des agents polluants. Afin de s'affranchir de l'humidité résiduelle, après traitement thermique, les barrières thermiques sont conservées dans un dessiccateur. Elles sont ensuite déposées dans le banc GBOC, après avoir été nettoyées dans un bain d'éthanol et séchées à l'air chaud (distance 10 cm entre la source chaude et l'échantillon).

Une barrière thermique réalisée par EBPVD dite de « référence » a été évaluée lors de chaque essai d'oxydation cyclique pour comparer les systèmes sol-gel à ceux élaborés industriellement. L'épaisseur de la barrière EBPVD en zircone yttrée partiellement stabilisée est d'environ 100  $\mu\text{m}$ . A noter également que la couche de TGO a été réalisée sous pression partielle d'oxygène. La barrière est seulement présente sur la **face avant** du substrat.

Au cours du cyclage, la perte de masse est contrôlée à intervalles réguliers pour évaluer le pourcentage d'écaillage massique %m en fonction du nombre de cycles réalisés et les échantillons ont été photographiés pour déterminer par analyse d'images, avec le logiciel Image J, le pourcentage d'écaillage surfacique %S en fonction du nombre de cycles. En effet, pour qu'un système de barrière thermique soit validé selon le cahier des charges industriel, il doit atteindre **600 cycles** avec un maximum de **25 %m d'écaillage massique** et de **20 %S d'écaillage surfacique**.

L'étude par perte de masse induit diverses sources d'incertitude : (1) la perte de masse due à l'effet de la **face arrière**, en effet la barrière thermique subit une délamination préférentielle sur cette face ; (2) la perte de masse, due à certaines parties du substrat qui ne sont pas en superalliage base nickel (pouvant entraîner, en fonction des substrats utilisés, une perte de masse de plus de 10 % de la valeur de l'écaillage massique réel) ; (3) enfin, par élaboration sol-gel lors du dip-coating, la céramique déposée peut s'accumuler aux extrémités du substrat et donc générer des effets de bords, ainsi la barrière thermique subira une délamination préférentielle au niveau des bords du substrat (cf. *Figure 97*).

Pour s'affranchir de ces effets, des études peuvent être réalisées sur des substrats cylindriques polis en superalliage base nickel mais pour faciliter l'analyse, les substrats utilisés sont plats afin de réaliser une étude paramétrique. Pour limiter les effets de bords, on pourrait avoir recours à une autre technique de dépôt, par exemple le spray-coating ou l'électrophorèse, néanmoins pour réaliser une première observation du comportement de ces nouvelles barrières thermiques sol-gel, le dip-coating a été préféré.

Malgré toutes ces incertitudes, l'écaillage massique nous donne une information sur l'évolution du comportement thermomécanique de la barrière thermique en fonctionnement aussi il est préférable de considérer, à la place de la valeur absolue de la perte de masse, l'évolution de celles-ci et les paliers sans perte de masse.

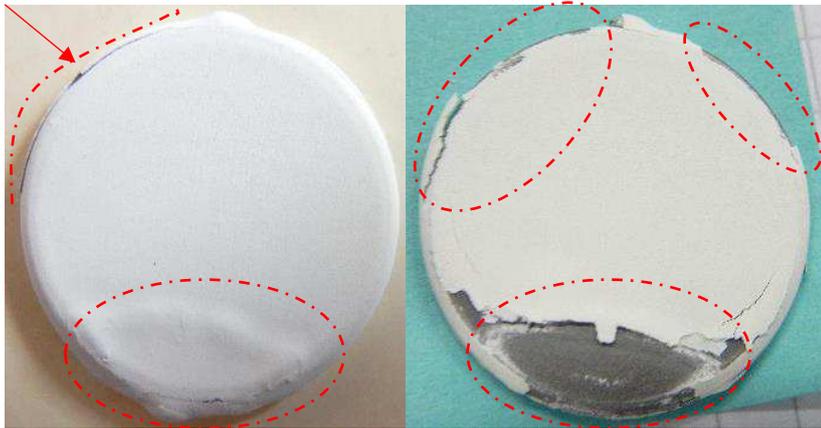


Figure 97 : Écaillage de la barrière thermique à cause des effets de bords

De même que pour l'écaillage massique, l'analyse du pourcentage de l'écaillage surfacique ne peut permettre de conclure avec certitude sur la validité d'un système. En effet, cette analyse se fait à partir de photographies prises à intervalles réguliers des échantillons, il s'agit d'une analyse d'images réalisée avec le logiciel Image J, or une analyse d'images est moins précise qu'une pesée. Ainsi, l'écaillage est estimé seulement sur la barrière thermique de la face avant et en excluant les effets de bords.

En conclusion, c'est la prise en compte simultanée de l'écaillage massique et de l'écaillage surfacique qui doit être considérée pour pouvoir conclure sur la validité d'un système.

## b) Caractérisation des systèmes anti-CMAS lors d'attaques par les CMAS

Concernant l'étude des interactions entre les systèmes anti-CMAS et le CMAS modèle ou le sable réel (cf. *Chapitres 4 et 5*), un four ascenseur (cf. *Figure 98*) a été utilisé pour réaliser les traitements thermiques nécessaires (1200 °C, 1250 °C, 1300 °C) pendant des durées variant de 1 h jusqu'à 100 h. L'avantage de ce four est sa capacité à pouvoir mettre un échantillon directement dans le four préchauffé à la température désirée. En effet, la nacelle soutenant le porte-échantillon (dans notre cas, un creuset en platine) est amovible.

Ce four a également servi à réaliser la pré-oxydation des substrats AM1 afin de réaliser la couche d'alumine TGO. Les échantillons sont placés sur un porte-échantillon puis disposé sur la nacelle du four ascenseur déjà préchauffé à 1100 °C. Les échantillons sont traités durant 1 h, puis le four est éteint et ils refroidissent selon l'inertie du four ascenseur.



Figure 98 : Four ascenseur



## **Chapitre 3 : Barrières thermiques à hautes performances thermomécaniques élaborées à partir de poudres commerciales**

Ce chapitre concerne le premier axe de la thèse, *i.e.* l'élaboration de barrières thermiques par voie sol-gel à partir de poudres commerciales. En effet, jusqu'à présent au laboratoire, les barrières thermiques étaient synthétisées à partir de poudre d'aérogel issue de la voie sol-gel. Afin de s'affranchir de cette synthèse délicate et contraignante en terme d'industrialisation, et de certifier industriellement le procédé, nous nous sommes penchés sur l'élaboration de barrières thermiques par voie sol-gel à partir de poudres commerciales.

Une fois ces barrières élaborées à partir de poudres commerciales de différents facteurs de forme, elles ont été caractérisées en oxydation cyclique afin de déterminer le système le plus prometteur. Pour rappel, une barrière thermique réalisée par EBPVD doit avoir une durée de vie d'au minimum 600 cycles pour des pourcentages d'écaillage massique et d'écaillage surfacique égaux respectivement à 25 %m et à 20 %S maximum. Notre objectif est de réaliser des systèmes respectant au minimum ces critères.

## Sommaire

<b>A) Démarche de l'étude.....</b>	<b>121</b>
<b>1. Contexte .....</b>	<b>121</b>
<b>2. Configurations des barrières thermiques réalisées par voie sol-gel .....</b>	<b>121</b>
<b>B) Barrières thermiques élaborées par voie sol-gel à partir de poudre commerciale à morphologie sphérique YSZ et d'agents porogènes .....</b>	<b>122</b>
<b>1. Barrières thermiques à partir de poudre à morphologie sphérique YSZ.....</b>	<b>122</b>
<b>2. Barrières thermiques à partir de poudre à morphologie sphérique YSZ et d'agents porogènes.....</b>	<b>123</b>
<b>3. Caractérisations de ces systèmes en oxydation cyclique.....</b>	<b>123</b>
<b>C) Barrières thermiques élaborées par voie sol-gel à partir de poudre commerciale YSZ ayant des facteurs de forme différents .....</b>	<b>126</b>
<b>1. Étude de la morphologie des barrières thermiques .....</b>	<b>127</b>
a) Influence du taux de fibres .....	127
b) Influence de la température de frittage .....	129
<b>2. Étude du comportement thermomécanique des barrières thermiques à base de fibres lors de l'oxydation cyclique .....</b>	<b>131</b>
a) Influence de la température de traitement thermique de frittage de la barrière thermique .....	133
b) Influence du taux de fibres dans la barrière thermique .....	133
<b>3. Reproductibilité : barrières thermiques à base d'un taux de fibres optimisé ...</b>	<b>134</b>
<b>4. Compréhension du comportement des barrières thermiques à base de fibres</b>	<b>137</b>
a) Amélioration des propriétés des barrières thermiques grâce à leur porosité.....	137
b) Amélioration des propriétés mécaniques des barrières thermiques grâce à la déviation des fissures.....	138
c) Étude du mode de dégradation de la couche intermédiaire TGO de la barrière thermique à base de fibres .....	139
<b>5. Estimation de la conductivité thermique du système céramique à base de fibres</b>	<b>143</b>
<b>D) Conclusion .....</b>	<b>144</b>

## A) Démarche de l'étude

### 1. Contexte

A l'heure actuelle, les barrières thermiques sont réalisées industriellement par des procédés principalement en voie sèche : le dépôt physique en phase vapeur sous faisceau d'électrons EBPVD et la projection plasma sous air APS. Ces systèmes ont des comportements thermomécaniques différents en température mais une durée de vie importante. Néanmoins, il s'agit de procédés coûteux limitant la production et rendant la mise en forme de barrières thermiques quelquefois délicate. De plus, les revêtements obtenus par le biais de ces procédés issus de la voie sèche, possèdent des microstructures orientées. Par exemple, une barrière thermique réalisée par EBPVD a une microstructure colonnaire lui assurant une haute résistance à la déformation, mais une conductivité thermique élevée en raison des chemins préférentiels de l'oxygène dans les espaces inter-colonnaires. Une barrière thermique élaborée par APS présente, en revanche, une microstructure lamellaire lui conférant une faible conductivité thermique, mais *a contrario*, une faible résistance à la déformation. Ainsi, il est nécessaire de trouver d'autres voies de synthèse assurant un compromis de propriétés, moins coûteuses et faciles à mettre en œuvre, pour générer des barrières thermiques possédant une microstructure non orientée afin d'optimiser leurs propriétés thermiques et mécaniques.

Depuis 2004, plusieurs études réalisées au laboratoire Cirimat ([1], [32], [38]–[40]), ont permis de démontrer que l'élaboration de barrières thermiques par voie sol-gel est une alternative crédible aux procédés actuellement utilisés. En effet, le procédé sol-gel est une technique innovante pour ce type d'applications et peu coûteuse à mettre en œuvre contrairement aux procédés issus de la voie sèche. Ce procédé n'occasionne que de faibles investissements contrairement à ceux requis pour les procédés APS et EBPVD. Ainsi, ces nouvelles barrières thermiques ont été élaborées puis caractérisées par oxydation cyclique afin d'évaluer leur durabilité et de comparer ces systèmes à ceux industrialisés.

Comme indiqué précédemment, pour envisager un transfert du procédé sol-gel à l'échelle industrielle, il est nécessaire de garantir un approvisionnement pérenne des poudres utilisées. Il est donc impératif de réaliser un grand nombre de barrières thermiques. Ainsi, contrairement aux précédentes études, les poudres utilisées sont ici des poudres commerciales. Ce changement de composition entraîne donc des ajustements nécessaires sur le protocole pour adapter la formulation de barrières thermiques à ces poudres commerciales et leur mise en œuvre par voie sol-gel.

### 2. Configurations des barrières thermiques réalisées par voie sol-gel

Différentes configurations de barrières thermiques sont proposées puis testées en oxydation cyclique pour déterminer celle qui permettrait de dégager un système alternatif aux barrières fabriquées industriellement.

La première configuration consiste à synthétiser une barrière thermique avec des particules d'YSZ à morphologie sphérique (*cf. Figure 99. a*) auxquelles peuvent être ajoutés divers agents porogènes pour générer de la porosité (*cf. Figure 99. b*). La deuxième configuration consiste à réaliser des barrières thermiques avec des particules YSZ de différents facteurs de forme (*cf. Figure 99. c*).

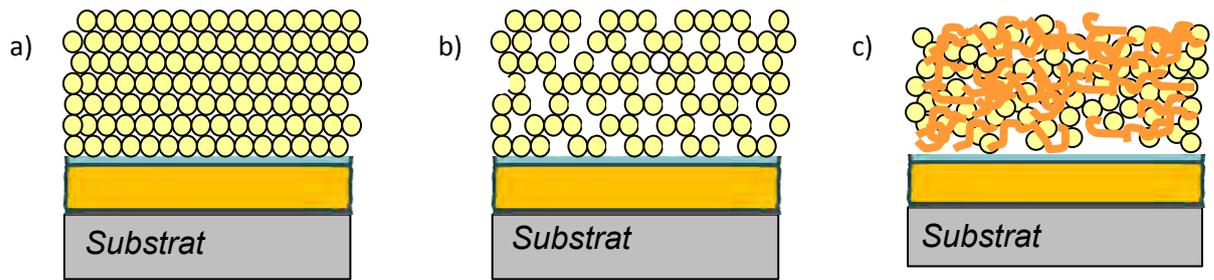


Figure 99 : Trois configurations de barrières thermiques élaborées par voie sol-gel : a) barrière thermique avec des particules à morphologie sphérique, b) barrière thermique incluant des agents porogènes, c) barrière thermique avec des particules présentant différents facteurs de forme

## B) Barrières thermiques élaborées par voie sol-gel à partir de poudre commerciale à morphologie sphérique YSZ et d'agents porogènes

### 1. Barrières thermiques à partir de poudre à morphologie sphérique YSZ

Les premiers essais ont été réalisés à partir de particules à morphologie sphérique de zircone yttrée. La poudre commerciale utilisée est de la marque TOSOH, il s'agit de zircone avec 6 %mol d'yttrine  $Y_2O_3$  de phase quadratique métastable t'.

Les barrières thermiques sont élaborées avec seulement de la zircone yttrée commerciale. Comme attendu, le revêtement céramique est donc particulièrement dense contrairement à un revêtement réalisé à partir d'aérogel (cf. Figure 100).

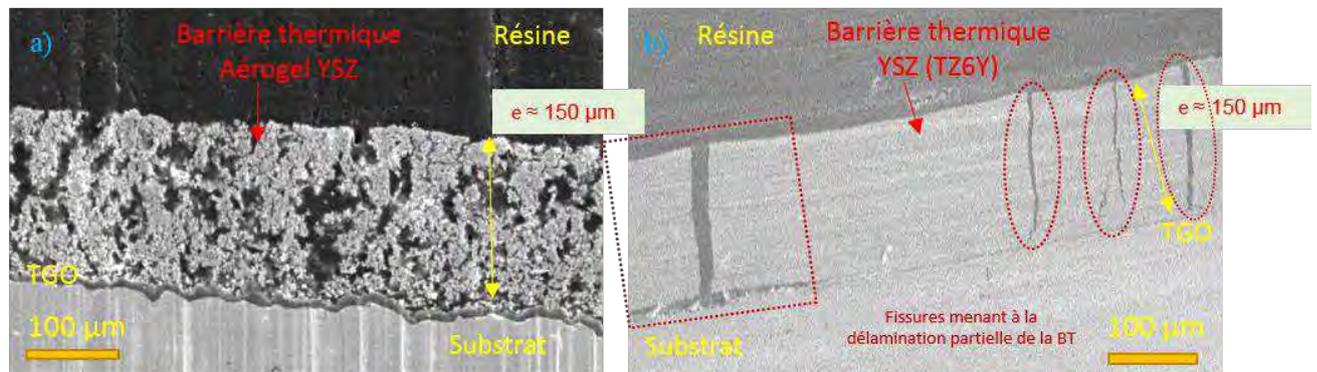


Figure 100 : Microscopies MEB-FEG de barrières thermiques élaborées par voie sol-gel : a) à partir d'une poudre d'aérogel, b) à partir de poudre commerciale à morphologie sphérique

La densité du revêtement synthétisé à partir de poudre commerciale est très importante et entraîne ainsi la fissuration du revêtement conduisant à sa délamination partielle après traitement thermique. Le manque de porosité du revêtement induit donc une mauvaise accommodation des contraintes. *A contrario*, un revêtement élaboré à partir de poudre d'aérogel présente une porosité suffisamment élevée pour accommoder les contraintes thermomécaniques et ainsi obtenir une durée de vie optimisée ([40], [245]–[247]).

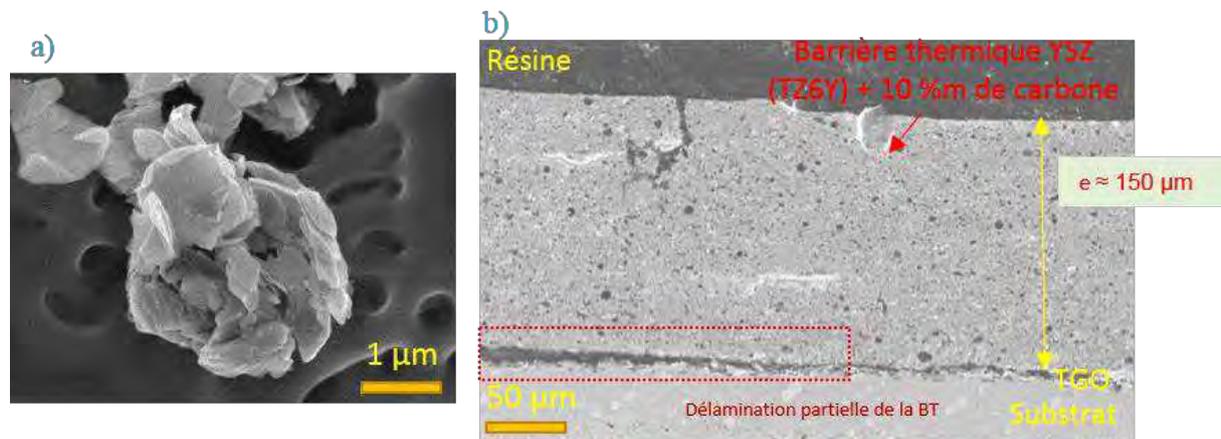
Il semble donc nécessaire de générer de la porosité à ce revêtement, ainsi des agents porogènes seront ajoutés, dans la partie suivante, lors de l'élaboration des barrières thermiques sol-gel.

## 2. Barrières thermiques à partir de poudre à morphologie sphérique YSZ et d'agents porogènes

Il existe plusieurs types d'agents porogènes de différentes origines comme les polymères tels que le PMMA, le PE ou les matières végétales comme le chanvre, le lin ou les fibres de bambou. L'intérêt des agents porogènes réside dans leur température de dégradation relativement faible par rapport à celle atteinte lors du traitement thermique de consolidation du revêtement céramique.

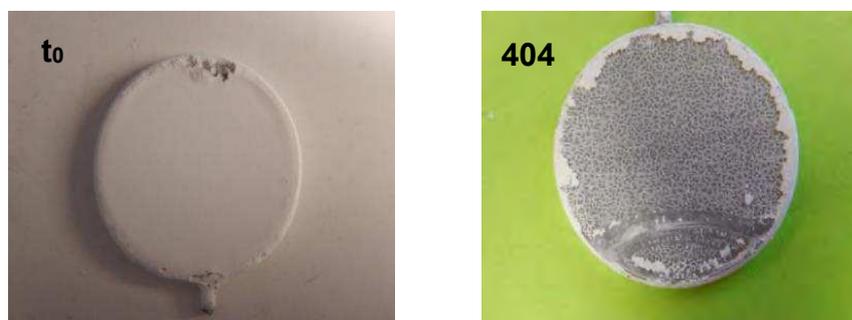
Après des études préliminaires, un agent porogène à base de graphite a été choisi, il s'agit du carbone de la marque ABCR (cf. Figure 101 a) avec une température de décomposition de 620 °C. Les agglomérats présentent une taille de l'ordre du micromètre. Le graphite a été ajouté au sol chargé de poudre à morphologie sphérique d'YSZ. Deux taux massiques de carbone ont été testés : 10 et 20 %m. Après mise en forme par dip-coating, l'épaisseur de la barrière thermique est d'environ 150 µm.

Après traitement thermique, la porosité est répartie de manière homogène dans la barrière thermique avec des pores de taille de l'ordre du micron. Toutefois, celle-ci n'est pas suffisante pour garantir l'accommodation des contraintes thermomécaniques et la délamination du revêtement est observée (cf. Figure 101 b).



## 3. Caractérisations de ces systèmes en oxydation cyclique

Ces barrières thermiques ont été caractérisées en oxydation cyclique. Ci-dessous, la barrière thermique sans agent porogène est présentée (cf. Figure 102 et Figure 103).



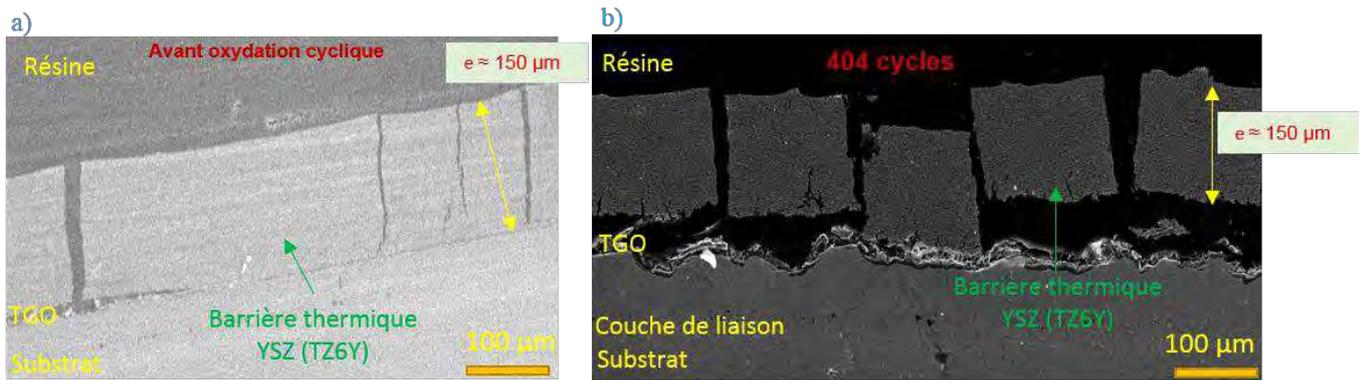


Figure 103 : Microscopies MEB-FEG de la barrière thermique YSZ : a) avant oxydation cyclique, b) après 404 cycles en oxydation cyclique

Avant oxydation, le revêtement présente une fissuration importante, certaines fissures atteignent le substrat provoquant une fissuration se propageant à l'interface entre le revêtement céramique et la couche TGO. Après 400 cycles, la barrière thermique a subi une délamination complète. Les contraintes thermomécaniques sont si importantes que la barrière thermique s'écaille sous forme d'îlots par effet de coin.

Ensuite, des barrières thermiques constituées de 10 %m et de 20 %m de carbone ont été analysées (cf. Figure 104 et Figure 105).

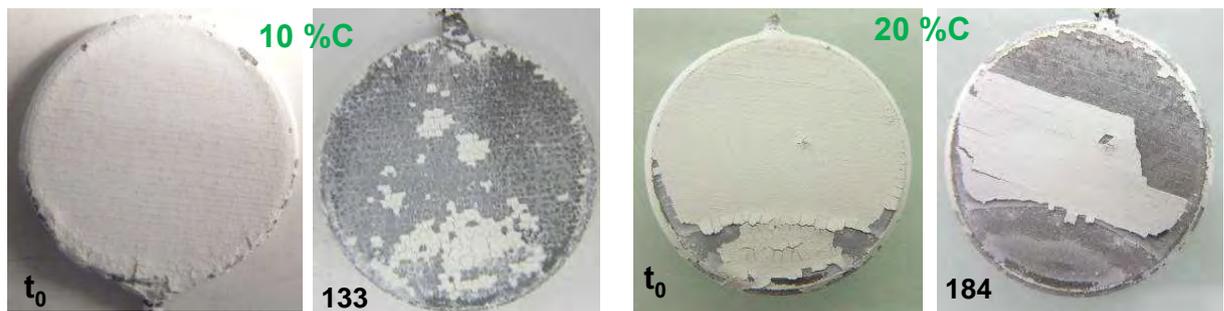


Figure 104 : Barrières thermiques avant et après oxydation cyclique réalisées à partir de 10 %m et de 20 %m de carbone

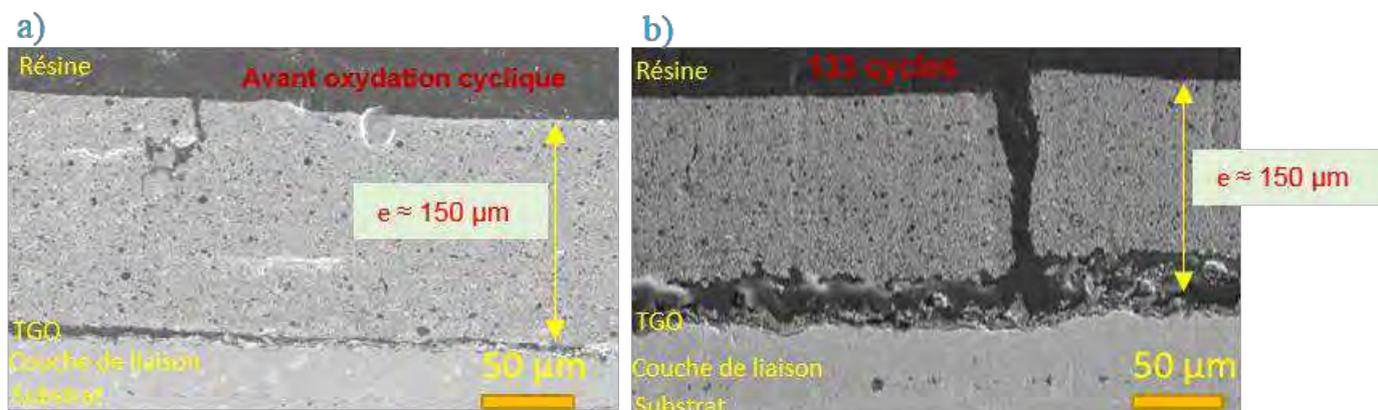


Figure 105 : Microscopies MEB-FEG de la barrière thermique YSZ avec 10 %m de carbone : a) avant oxydation cyclique, b) après 133 cycles en oxydation cyclique

Avant oxydation, le revêtement possède une interface fissurée entre le revêtement céramique et la couche TGO. Après 130 cycles, la barrière thermique a subi une délamination

complète avec une fissuration importante du revêtement. Contrairement à ce qui est observé dans le cas d'une barrière sans agent porogène, ces systèmes subissent une délamination sous forme d'îlots de taille plus importante voire sous forme de bandes. Cette taille d'îlots semble augmenter en fonction du pourcentage de carbone.

L'écaillage massif et l'écaillage surfacique ont été contrôlés tout au long de l'oxydation cyclique (cf. Figure 106).

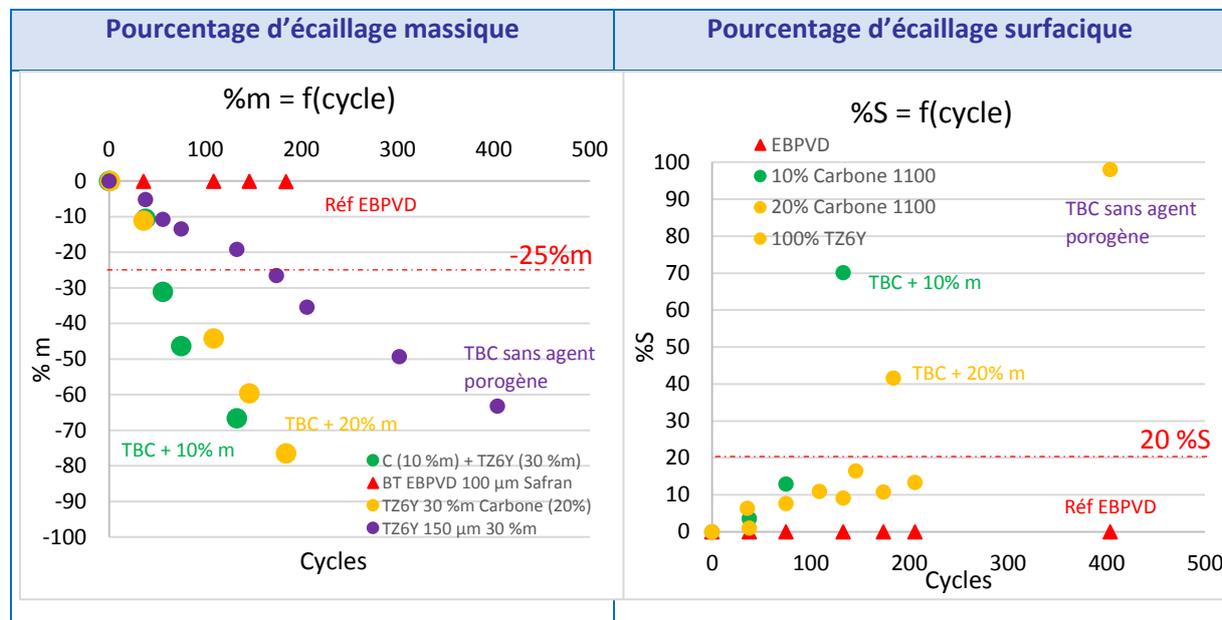


Figure 106 : Graphes des pourcentages d'écaillage massif et d'écaillage surfacique de barrières thermiques sans et avec agent porogène

Pour une barrière thermique sans agent porogène, la durée de vie est d'environ 200 cycles à 25 %m et à 20 %S, alors que la barrière EBPVD a un écaillage massif de l'ordre de 20 %m et un écaillage surfacique d'environ 0 %S au bout de 400 cycles. Par conséquent, la porosité de ce revêtement sol-gel est soit trop faible, soit la taille de la porosité générée n'est pas adéquate, pour pouvoir accommoder les contraintes thermomécaniques lors de l'oxydation cyclique.

Bien que les barrières thermiques synthétisées à partir de poudre d'aérogel n'aient pas été caractérisées sur le banc d'oxydation cyclique GBOC mais plutôt sur le banc d'oxydation cyclique EVE qui semble être moins sévère en termes de dégradation, ces systèmes ont des durées de vie supérieures à 1000 cycles ([40], [245]–[247]).

Pour information, il est important de noter la différence entre les pourcentages des écaillages massif et surfacique de la barrière thermique EBPVD. En effet, au bout de 400 cycles, l'écaillage surfacique est nul tandis que l'écaillage massif est de l'ordre de 20 %m alors que la barrière n'a subi aucune délamination. Cette perte de masse est à attribuer à la perte de masse due à la dégradation d'une partie du substrat au cours de l'oxydation cyclique.

Pour une barrière thermique où 10 %m de carbone ont été ajoutés, le revêtement est pratiquement totalement écaillé au bout de seulement 130 cycles alors que pour une barrière avec 20 %m de carbone, le revêtement a, pour un écaillage surfacique de 20 %S, une durée de vie égale à environ 150 cycles.

Il semblerait que l'ajout de graphite comme agent porogène contribue à ajouter de la porosité à la barrière thermique mais cette porosité ne semble pas jouer un rôle significatif sur l'adaptation des contraintes thermomécaniques. De plus, le graphite a un effet délétère à

l'interface car le comportement en conditions d'usage est moins bon que celui observé pour une barrière sans agent porogène.

Néanmoins, cela ne signifie pas que les agents porogènes sont inutiles à l'élaboration de barrières thermiques par voie sol-gel. En effet, plusieurs études ont montré leur effet bénéfique sur les propriétés mécaniques sur les céramiques d'YSZ ([252], [253]). Par exemple, en utilisant 50 %vol de PMMA comme agent porogène, il est possible tout en jouant sur la température de frittage, entre 1350 °C et 1550 °C, d'augmenter la résistance à la compression de la céramique d'YSZ. Dans notre étude, le PMMA n'a pu être utilisé en raison de difficultés d'approvisionnement.

Pour la suite de cette étude, nous nous sommes intéressés aux céramiques avec différents facteurs de forme afin de générer de la porosité et obtenir une meilleure accommodation des contraintes thermomécaniques. Ainsi, il semble plus aisé de réaliser des barrières thermiques à base de particules ayant différents facteurs de formes car il n'y a pas d'étape de dégradation de l'agent porogène à prendre en compte dans la réalisation du traitement thermique. En effet, lors de la décomposition du graphite pendant le traitement thermique, certaines parties du revêtement céramique subissent une délamination importante. Comme la barrière présente un faible taux de porosité, la génération de dioxyde de carbone et son exfiltration entraînent une fissuration importante du revêtement.

### **C) Barrières thermiques élaborées par voie sol-gel à partir de poudre commerciale YSZ ayant des facteurs de forme différents**

Afin d'obtenir une barrière thermique sol-gel ayant une durée de vie optimisée, la génération de porosité est primordiale. Comme discuté dans le [Chapitre 1](#), l'ajout de fibres céramiques dans les revêtements céramiques rend les matériaux plus résistants à la compression et diminue leur conductivité thermique ([82], [86]–[90], [254]–[258]).

Dans notre cas, des fibres commerciales de zircone yttrée ont été ajoutées aux particules de zircone yttrée à morphologie sphérique. Une barrière thermique par voie sol-gel a été réalisée avec le même protocole que celui détaillé ci-dessus (*cf.* §A.2.c) où la quantité %x de poudre commerciale YSZ et la quantité %y de fibres commerciales YSZ sont adaptées en vue de conserver le pourcentage massique total de 30 %m. Les fibres, ayant une porosité interne transverse, permettent d'ajouter de la porosité au revêtement céramique. Grâce à leur enchevêtrement au sein de la matrice, le taux de porosité de la barrière augmente et ainsi elles adaptent beaucoup mieux les contraintes thermomécaniques. Les fibres pourraient aussi jouer le rôle de renfort dans la matrice de zircone yttrée formant un système composite YSZ/YSZ.

De plus, étant donné que la composition des fibres et des particules à morphologie sphérique est de même nature, il y a compatibilité thermo-chimique entre ces deux systèmes. Cette compatibilité permet de faciliter la mise en forme de la barrière thermique. En outre, lors de l'élaboration du revêtement par dip-coating, le séchage du sol chargé sur le substrat est facilité grâce à la morphologie des particules qui, en ajoutant de la porosité à la barrière, créent des chemins préférentiels d'évaporation des solvants organiques. Il est donc plus aisé de réaliser les barrières thermiques sol-gel avec des fibres que sans fibre.

Ainsi, dans la suite, les barrières thermiques par voie sol-gel vont être élaborées en ajoutant des fibres. Néanmoins, il nous faut déterminer le taux optimal de fibres nécessaire pour obtenir les meilleures performances en oxydation cyclique. De plus, certaines études ont montré l'influence de la température du traitement thermique de frittage sur l'amélioration des

propriétés mécaniques des céramiques ([90], [252], [259]). Ainsi, deux températures de frittage ont été choisies : 1100 °C et 1250 °C. La température de 1100 °C correspond à la température de traitement thermique utilisée jusqu'à présent pour traiter un revêtement céramique de zircone yttrée. La température de 1250 °C, quant à elle, est la température maximale pouvant être supportée par le substrat AM1 sans qu'il ne subisse de transformations structurales (*ce choix s'est fait en accord avec le groupe Safran qui a vérifié, en interne, l'absence de dégradations thermomécaniques du substrat*). Lors de l'oxydation cyclique et en service, l'échantillon subit des températures de l'ordre de 1100 °C, on peut légitimement supposer que si le traitement thermique de la barrière a été réalisé préalablement à 1250 °C, le système subira une dégradation moindre car le frittage, entre la matrice chargée en poudre et les fibres, sera amélioré à cette température.

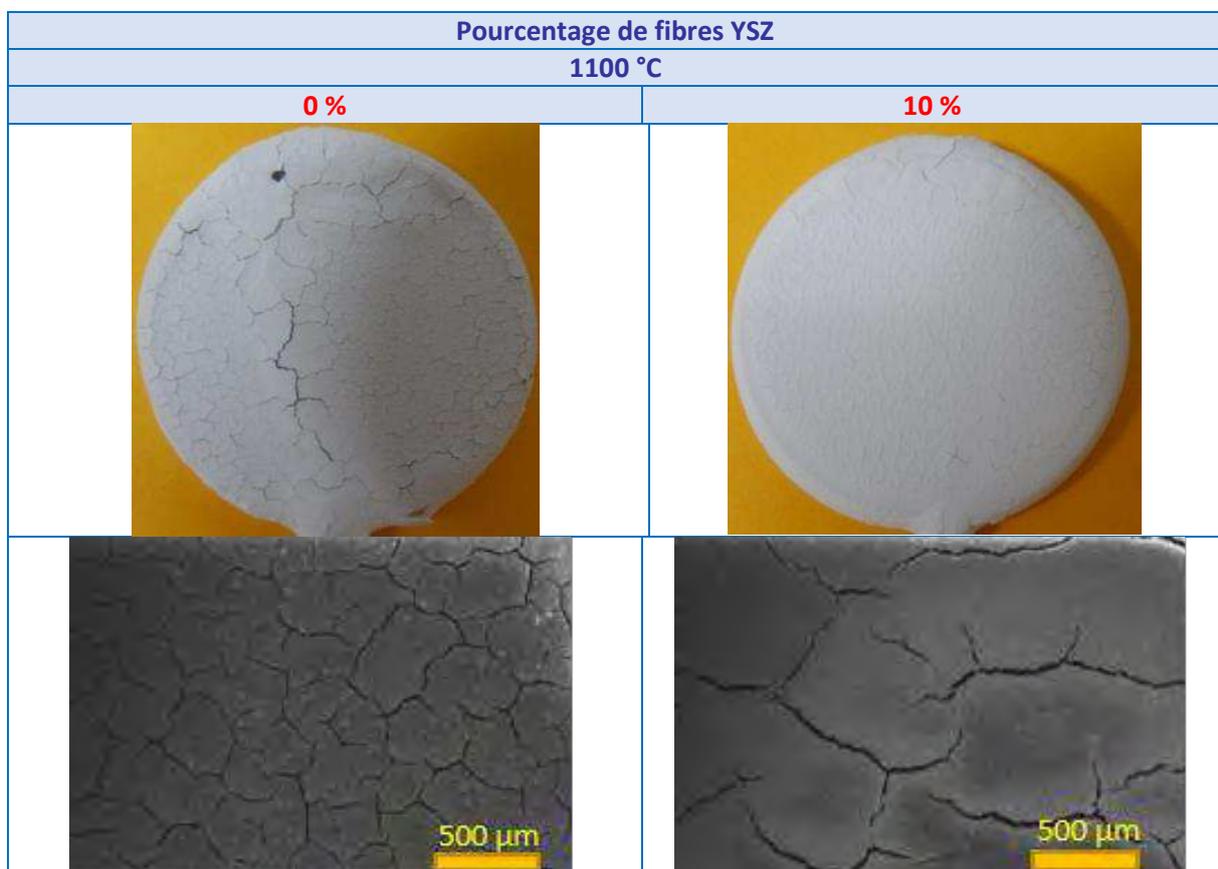
Par conséquent, deux paramètres doivent être étudiés : l'influence du taux de fibres (**noté %F**) et l'effet de la température de traitement thermique de frittage sur la durée de vie en oxydation cyclique des barrières thermiques élaborées par voie sol-gel.

## 1. Étude de la morphologie des barrières thermiques

### a) Influence du taux de fibres

Avant de caractériser ces barrières thermiques en oxydation cyclique, certains systèmes ont été évalués en termes de morphologie afin de cibler une gamme plus réduite d'essais à étudier en oxydation cyclique.

Tout d'abord, des barrières thermiques avec des pourcentages de fibres %F différents et frittés à 1100 °C ont été étudiées : 10 %F, 37.5 %F et 60 %F (*cf. Figure 107*).



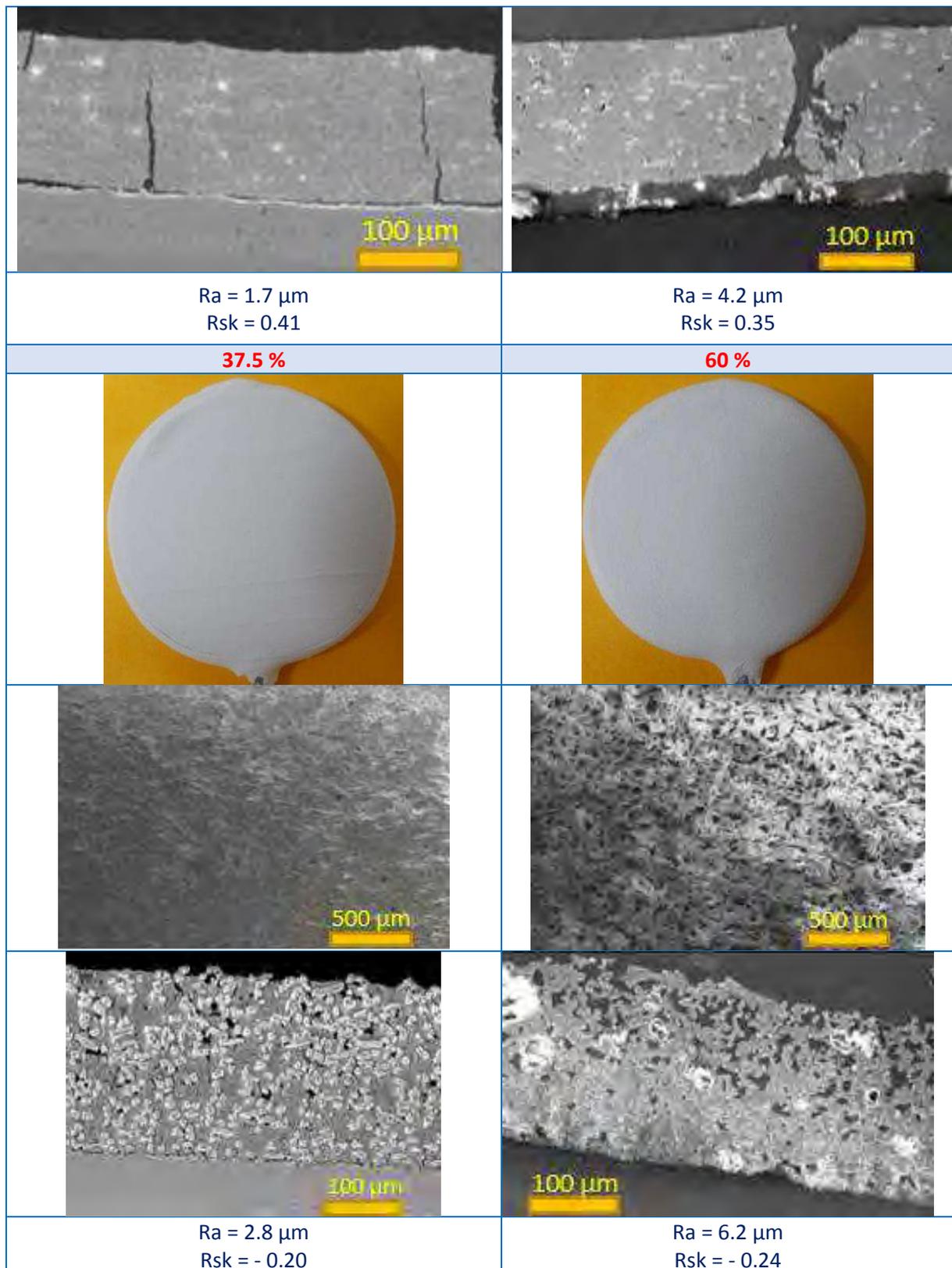


Figure 107 : Analyses de l'état de surface des barrières thermiques élaborées à partir de fibres et de poudres commerciales

D'après l'analyse macroscopique de la surface du revêtement, les barrières thermiques sont fissurées lorsque le taux de fibres est inférieur à 37.5 %F. Les fissures s'initient à l'interface entre le substrat et le revêtement, et se propagent sur toute la hauteur du revêtement, signe d'un revêtement fragile. Au contraire, lorsque le taux de fibres est suffisant

pour former un réseau connecté dans tout le matériau, la fissuration n'est visible que dans la partie supérieure du revêtement (échantillon à 37.5 %F) ou n'est plus visible (échantillon à 60 %F).

Alors que pour des valeurs inférieures à 37.5 %F, la rugosité de surface est principalement liée aux fissurations ; après 37.5 %F, le comportement change, la fissuration ne se développe pas et l'augmentation de la rugosité est seulement liée à la présence de fibres en surface de l'échantillon.

En effet, à un taux de fibres inférieur à 37.5 %F, la rugosité du revêtement est importante à cause de la délamination partielle de la barrière thermique comme le montre la valeur positive du Rsk. À noter que sans fibre, le revêtement comporte de nombreuses fissures entraînant une délamination partielle du revêtement sur toute sa surface alors que pour un revêtement avec 10 %F de fibres, la fissuration est moins importante comme le montre l'analyse de surface. Entre 10 %F et 37.5 %F de fibres, la rugosité du revêtement chute brutalement, il n'y a plus de fissuration dans la barrière. Le paramètre Rsk de valeur négative et l'observation du revêtement en coupe confirment cette hypothèse, il semblerait que de la porosité soit présente dans le revêtement. Enfin au-delà de 37.5 %F, la rugosité croît alors que la valeur du Rsk décroît. Ceci s'explique par l'augmentation du taux de fibres dans la barrière qui modifie l'état de surface et accroît le taux de porosité du revêtement.

En augmentant le taux de fibres au sein de la barrière, la fissuration est limitée et le taux de porosité augmente. Toutes ces conclusions tendent à confirmer que pour optimiser les propriétés thermomécaniques et donc la durée de vie en oxydation cyclique des systèmes fibreux, il est nécessaire d'avoir un taux de fibres supérieur ou égal à 37.5 %F.

### b) Influence de la température de frittage

L'influence de la température de frittage a été étudiée en parallèle. En réalisant un traitement thermique du revêtement céramique à 1250 °C plutôt qu'à 1100 °C, le frittage est amélioré entre la matrice chargée en poudre et les fibres céramiques et il y a donc formation de ponts de frittage entre les deux espèces céramiques (cf. Figure 108). Ainsi, il semblerait qu'une barrière thermique frittée à 1250 °C présente une meilleure cohésion. Ceci sera vérifié et discuté ultérieurement.

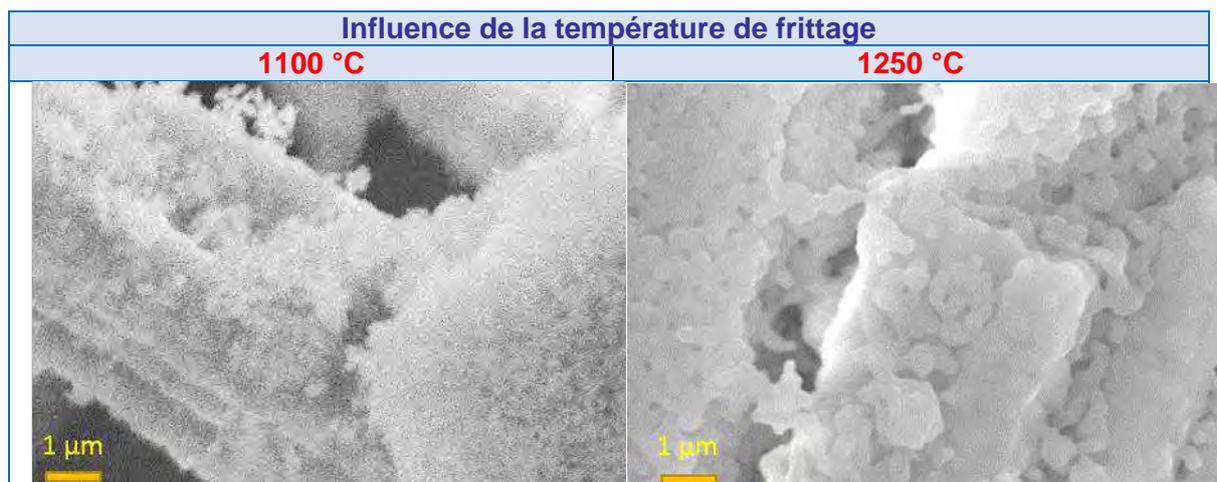


Figure 108 : Microscopies MEB-FEG des ponts de frittage entre les fibres et les particules à morphologie sphérique au sein de la barrière thermique à 1100 °C et à 1250 °C

D'après ces premières conclusions, les barrières thermiques ayant un taux de fibres supérieur à 37.5 %F de fibres et frittées à 1250 °C présentent les morphologies les plus prometteuses pour l'optimisation de leur durée de vie.

Une étude complète a été réalisée sur des revêtements barrières thermiques composées de 37.5 %F à 80 %F de fibres et frittées à 1250°C par voie sol-gel (cf. Figure 109). La morphologie de ces revêtements est présentée et une analyse d'images a été réalisée pour déterminer leur taux de porosité.

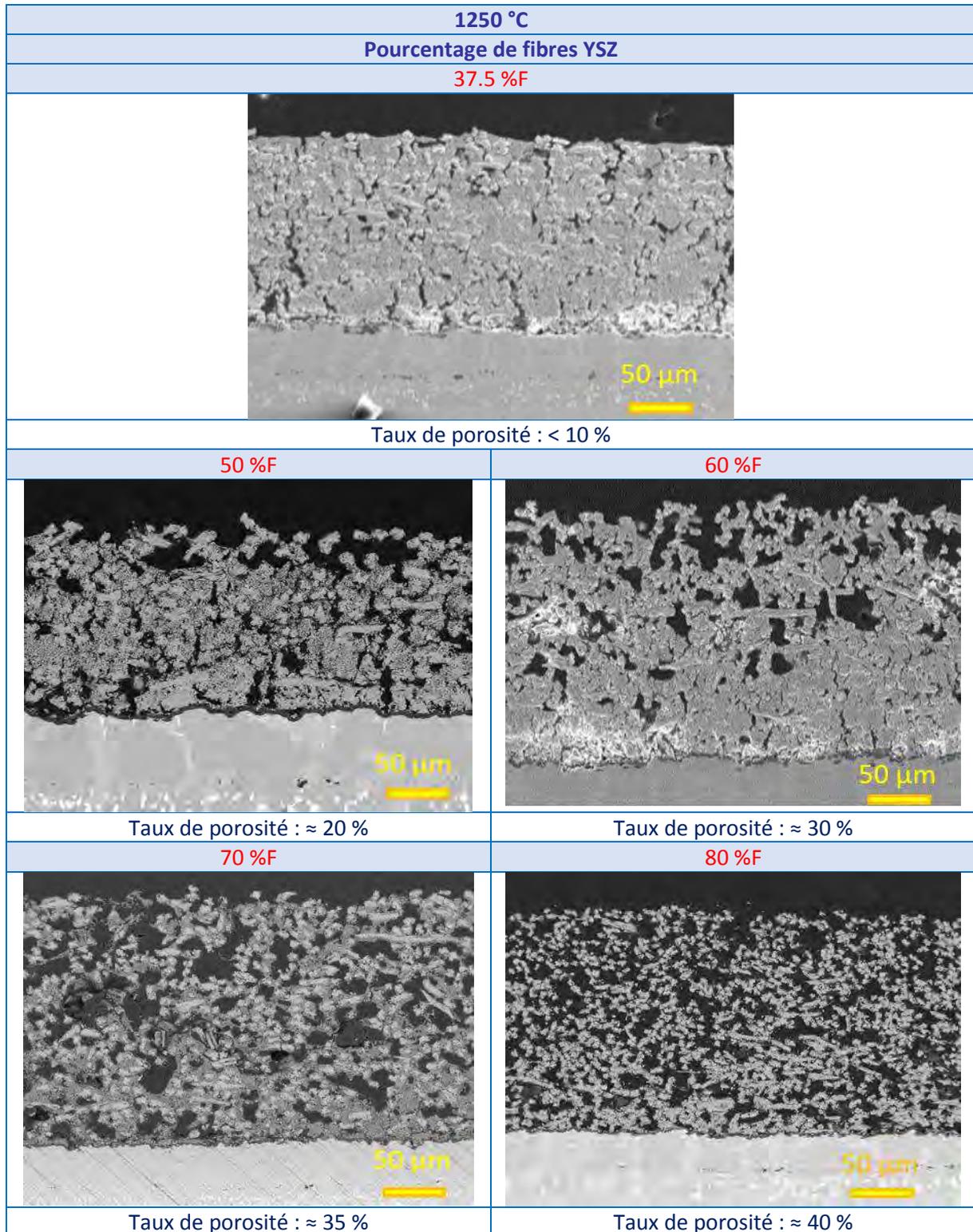


Figure 109 : Microscopies MEB-FEG de barrières thermiques frittées à 1250 °C avec un taux de fibres compris entre 37.5 %F et 80 %F

Ainsi, le taux de porosité augmente régulièrement avec le pourcentage de fibres de la barrière thermique.

## 2. Étude du comportement thermomécanique des barrières thermiques à base de fibres lors de l'oxydation cyclique

Après avoir analysé la microstructure des barrières thermiques, elles ont été caractérisées en oxydation cyclique.

Afin de faciliter la compréhension des résultats, nous allons présenter un bilan des essais réalisés en oxydation cyclique, le lecteur pourra trouver l'ensemble des graphes de pourcentages d'écaillage massique et d'écaillage surfacique en fin de document dans la rubrique [Annexes](#).

Ainsi, afin d'étudier les influences de la température de frittage et du taux de fibres, plusieurs barrières thermiques traitées à 1100 °C et à 1250 °C ayant un pourcentage de fibres compris entre 37.5 %F et 80%F ont été caractérisées en oxydation cyclique.

Ci-dessous le nombre de cycles enregistré pour 20 %S d'écaillage surfacique (valeur limite imposée) et le pourcentage d'écaillage surfacique à 1000 cycles pour les revêtements frittés à 1250 °C sont représentés (*cf. Figure 110*). L'analyse de l'influence de chaque paramètre va être détaillée dans les paragraphes suivants.

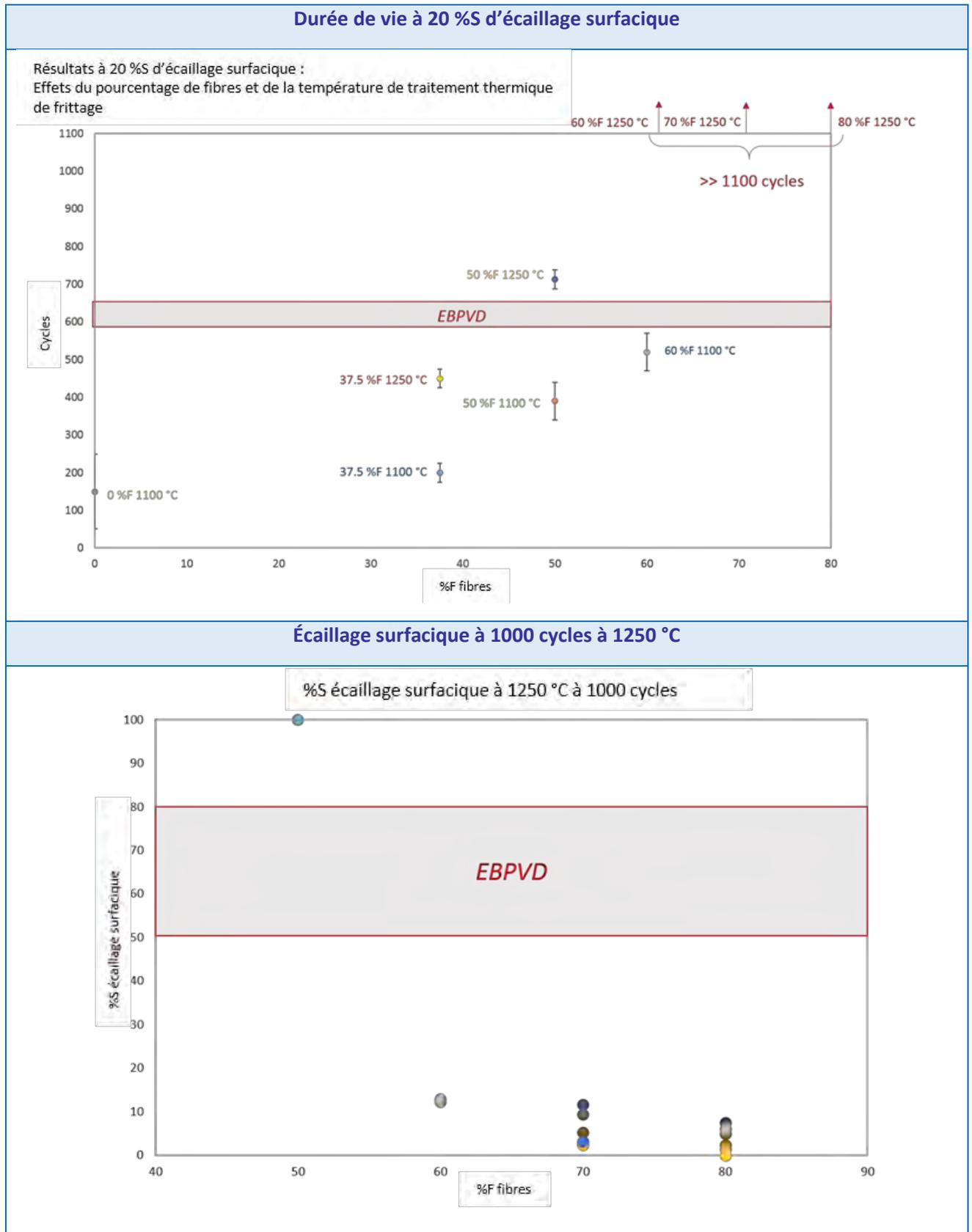


Figure 110 : Ecaillage surfacique à 20 %S et à 1000 cycles à 1250 °C

### a) Influence de la température de traitement thermique de frittage de la barrière thermique

Comme indiqué en préambule, réaliser un frittage à 1250 °C plutôt qu'à 1100 °C permet d'optimiser la cohésion entre les fibres et la matrice chargée en poudres, et de réaliser un frittage à une température supérieure à la température de sollicitation (1100 °C pour l'oxydation cyclique).

Ainsi, les barrières thermiques sol-gel frittées à 1250 °C, ont une durée de vie supérieure à celles frittées à 1100 °C (cf. [Figure 110](#)). Pour 20 %S d'écaillage surfacique : une barrière thermique avec 37.5 %F de fibres a une durée de vie environ égale à 200 cycles lorsqu'elle a été frittée à 1100 °C, alors qu'elle est d'environ 450 cycles pour celles frittées à 1250 °C ; de la même manière pour un système avec 50 %F et 60 %F de fibres, la durée de vie est doublée lorsque le frittage est réalisé à 1250 °C plutôt qu'à 1100 °C (de 350 à 700 cycles pour 50 %F et de 500 à plus de 1000 cycles pour 60 %F).

Enfin, toutes les barrières thermiques traitées thermiquement à 1250 °C et ayant un taux de fibres compris entre 60 %F et 80 %F ont une durée de vie supérieure à 1000 cycles pour 20 %S d'écaillage surfacique. Dans ces derniers cas, les barrières thermiques à base de fibres ont une durée de vie supérieure à celle des barrières thermiques élaborées par EBPVD.

L'influence de la température de frittage sur les propriétés mécaniques des barrières thermiques poreuses est importante, en effet, comme discuté dans le [Chapitre 1](#), plusieurs essais ([90], [252], [259]) ont démontré son rôle dans l'amélioration des propriétés mécaniques notamment sur la résistance à la compression.

Par conséquent, les barrières thermiques sol-gel avec fibres seront traitées dans la suite des travaux à 1250 °C.

### b) Influence du taux de fibres dans la barrière thermique

A partir de l'analyse de la durée de vie à 20 %S d'écaillage surfacique (cf. [Figure 110](#)), il est possible de conclure sur l'influence du taux de fibres. En effet, celle-ci augmente avec la quantité de fibres. En outre, d'après l'analyse du pourcentage d'écaillage surfacique à 1000 cycles à 1250 °C (cf. [Figure 110](#)), une gamme optimisée de taux de fibres à utiliser est déduite. Plusieurs points sont représentés sur ce graphe afin de justifier la reproductibilité des systèmes à base de fibres et donc la répétabilité du procédé sol-gel. Ainsi, à 1000 cycles : avec 50 %F de fibres, la barrière est complètement écaillée ; tandis qu'à 60 %F de fibres, le système présente environ 15 %S d'écaillage surfacique ; pour 70 %F de fibres, l'écaillage surfacique est égal à environ 6 %S ; enfin à 80 %F de fibres, la barrière thermique subit environ 3 %S d'écaillage surfacique seulement.

La durée de vie d'un système est donc corrélée au taux de fibres. En effet, grâce à l'ajout des fibres, le taux de porosité est accru or la porosité joue un rôle important sur l'accommodation des contraintes ([260]). Un point à souligner également est que les fibres jouent un rôle de renfort dans le composite et améliorent les propriétés mécaniques de la céramique ([90]). Une étude plus exhaustive de cette amélioration sera présentée ultérieurement.

Pour conclure, les barrières thermiques seront donc synthétisées à partir de sol fortement chargé en fibres, puis frittées à 1250 °C. Pour la suite, les barrières thermiques seront élaborées à partir d'un taux de fibres supérieur ou égal à 60 %F.

### 3. Reproductibilité : barrières thermiques à base d'un taux de fibres optimisé

Différentes barrières thermiques à base de fibres ont donc été évaluées afin de déterminer laquelle aurait la meilleure composition pour maximiser leur durée de vie. Les pourcentages de fibres choisis sont : 60 %F, 70 %F et 80 %F, le traitement thermique est réalisé à 1250 °C.

Afin de déterminer le système ayant la composition optimale, l'écaillage massique est comparé à l'écaillage surfacique. Rappelons qu'il est souhaitable d'associer les deux types d'écaillages pour pouvoir conclure sur les performances d'un système.

Plusieurs échantillons de chaque composition ont été réalisés afin de vérifier la reproductibilité du comportement des barrières thermiques sol-gel et donc la répétabilité du procédé. La [Figure 111](#) montre un résumé global des pourcentages de l'écaillage surfacique et de l'écaillage massique. Pour l'écaillage massique, durant environ les 200 premiers cycles, la perte de masse est attribuée aux effets de bords inhérents au procédé sol-gel, ainsi les courbes de chaque système sont présentées sans cette perte.

En effet, pour les pourcentages d'écaillage massique et d'écaillage surfacique respectivement, les conclusions sont les suivantes : **(i)** la durée de vie est d'environ 900 cycles pour **60 %F** de fibres (pour 21 %m et moins de 10 %S) ; **(ii)** pour un système à **70 %F** de fibres, la durée de vie est supérieure à 1000 cycles (à 1000 cycles l'écaillage massique est de 16 %m seulement et le surfacique de moins de 5 %S) ; **(iii)** enfin une barrière thermique avec **80 %F** de fibres atteint 1238 cycles pour 19 %m et moins de 10 %S.

En outre, un échantillon avec 80 %F de fibres a atteint une durée de vie supérieure à 1400 cycles, néanmoins, ce résultat reste à reproduire. Il est important de signaler qu'une barrière thermique réalisée par EBPVD a une durée de vie environ égale à 600 cycles pour 25 %m et 20 %S, ainsi les systèmes à base de fibres semblent présenter des performances équivalentes ou supérieures.

Bien entendu, les valeurs des pourcentages d'écaillage massique et d'écaillage surfacique sont différentes, ceci s'explique par les phénomènes décrits ci-dessus. Néanmoins, l'écaillage massique prouve qu'il n'y a pas de délamination partielle dans l'épaisseur de la barrière thermique, qui se manifesterait par une perte importante de matière en masse.

Pour chaque composition, plusieurs systèmes ont été caractérisés en oxydation cyclique, les résultats obtenus sont donc reproductibles au niveau des comportements des barrières thermiques sol-gel et donc justifient la répétabilité du procédé ([cf. Annexes](#)).

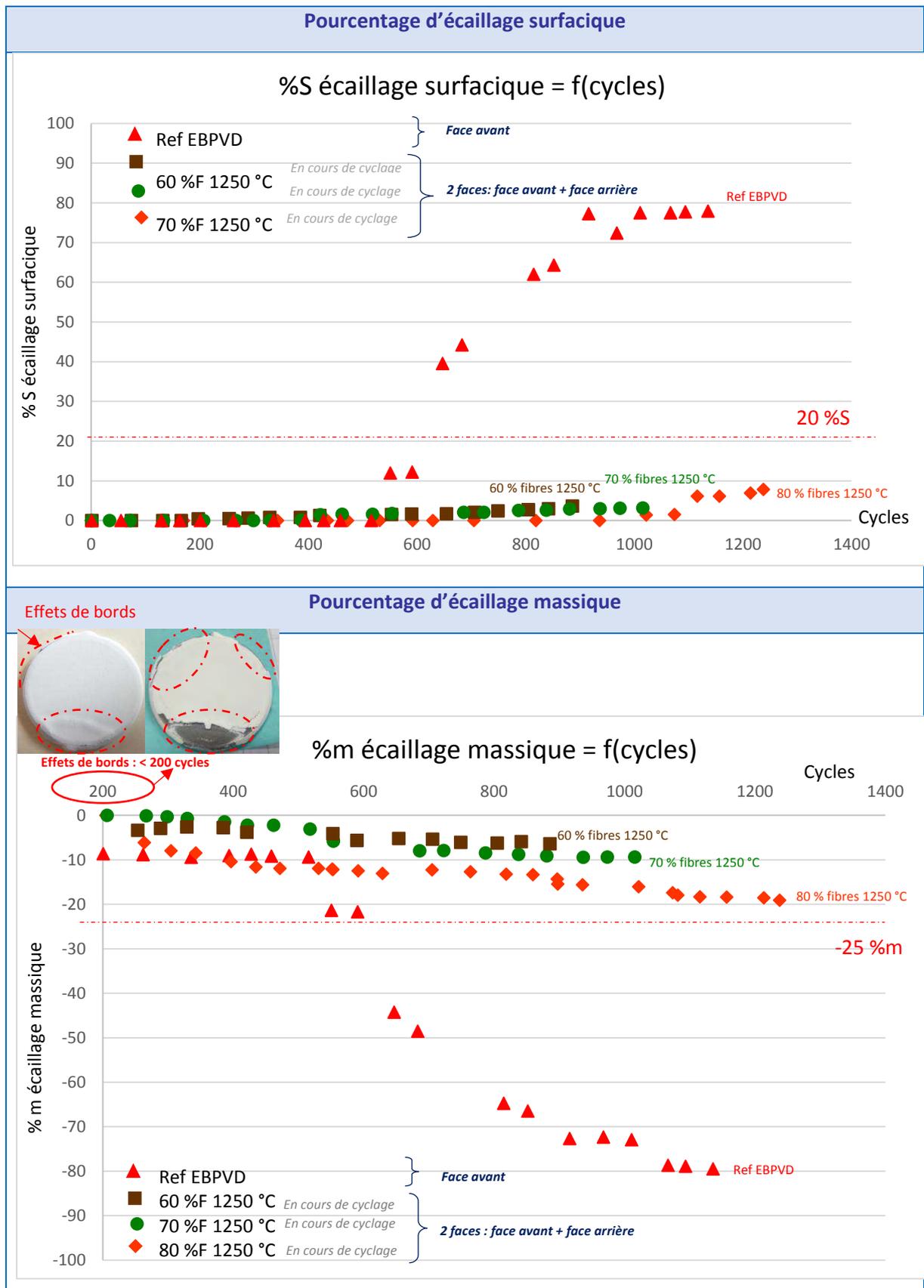


Figure 111 : Bilan des pourcentages d'écaillages surfacique et massique de barrières thermiques optimisées

Afin de donner un aperçu général des barrières thermiques sol-gel réalisées, certaines photographies de ces systèmes sont données en annexe (*cf. Annexes*). Ci-dessous, certaines

barrières thermiques de la gamme [60 – 80 %F] ont été photographiées grâce à une lumière sous incidence rasante. Aucune délamination n'est visible (cf. Figure 112) :

Pourcentage de fibres YSZ		
1250 °C		
60 %	70 %	80 %
		
886 cycles	1016 cycles	1136 cycles
3.9 %S	3.2 %S	3.4 %S

Figure 112 : Observations en lumière rasante des barrières thermiques à base de fibres et de poudres commerciales

Pour conclure sur cette étude sur la réalisation de barrières thermiques à base de fibres ayant une durée de vie optimisée, il est nécessaire d'avoir **un taux de fibres compris entre [60 – 80 %F] et une température de frittage égale à 1250 °C** pour obtenir des durées de vie supérieure à 1000 cycles. Le taux de porosité de ces systèmes est de 30-40 %. En effet, les barrières thermiques à base de 60 %F ont une durée de vie égale à environ 900 cycles ; celles à base de 70 %F de fibres atteignent une durée de vie supérieure à 1000 cycles ; enfin les revêtements céramiques de 80 %F de fibres arrivent à dépasser 1200 cycles avec un échantillon ayant même obtenu une durée de vie égale à 1417 cycles. Le système à 50 %F peut présenter un compromis intéressant avec une porosité de 20 % seulement et une durée de vie similaire voire légèrement supérieure à celle des barrières thermiques EBPVD (700 cycles).

Il est à noter que de nombreux échantillons sont encore en cours d'oxydation cyclique, les résultats sur les premières centaines de cycles sont similaires à ceux présentés ci-dessus. Il a été prouvé par de nombreux essais (entre 6 et 10 échantillons par composition) que ces systèmes fibreux sont reproductibles dans leur comportement thermomécanique, ceci validant la reproductibilité du procédé d'élaboration sol-gel utilisé. Ce dernier aspect est très intéressant pour la validité et la robustesse de ce procédé à plus grande échelle.

Le mode de dégradation des barrières thermiques à base de fibres se rapproche davantage du mode de dégradation des systèmes industriels réalisés par EBPVD, *i.e.* par strates de taille importante de céramiques ([28], [29], [55], [261]–[264]). En effet, les barrières EBPVD subissent une délamination à cause du flambage du revêtement céramique, il y a une faible adhérence entre celui-ci et le substrat métallique et à cause des différences entre les coefficients de dilatation de ces deux systèmes, la couche de TGO subit alors des contraintes thermomécaniques importantes entraînant la décohérence de la barrière thermique à son interface. *A contrario*, pour les barrières thermiques élaborées à partir de poudre commerciale YSZ via le procédé sol-gel, le revêtement céramique subit un écaillage sous forme d'îlots, en

effet, il y a une adhérence relativement importante entre ce type de revêtement et le substrat métallique, mais à cause des fortes contraintes que subit la TGO, il y a formation d'un micro-réseau fissuré entraînant la formation d'îlots.

Ainsi, le mode de dégradation des barrières thermiques à base de fibres se rapproche davantage du mode de dégradation des systèmes industriels issus des procédés EBPVD (*cf. Annexes*). Dû à l'enchevêtrement des fibres au sein de la matrice de zircone yttrée classique, la cohésion de l'ensemble est accrue et la barrière thermique se dégrade par zones de taille conséquente et non pas sous forme d'îlots. L'ajout de fibres au-delà de 37.5 %F, provoque une augmentation suffisante de l'énergie de rupture du revêtement pour que celle-ci devienne supérieure à l'énergie d'adhésion du revêtement.

Ainsi, en fonction du cahier des charges exigé (compromis porosité / durée de vie), plusieurs systèmes différents à base de fibres peuvent être choisis. Un autre paramètre pourra être optimisé, il s'agit de la facilité de mise en œuvre. En effet les fibres sédimentent dans le sol chargé et il est nécessaire de bien agiter la suspension entre chaque immersion par dip-coating, ceci d'autant plus que le taux de fibres augmente. Aussi, dans les conditions actuelles de dépôt par dip-coating, pour avoir à la fois la facilité de mise en forme et une durée de vie supérieure à 1000 cycles, le meilleur compromis proposé est donc d'élaborer un revêtement céramique avec 70 %F de fibres. Une élaboration par pulvérisation pourrait, par exemple, être proposée pour s'affranchir des contraintes de préparation liées à l'utilisation du dip-coating.

Afin de comprendre au mieux les bonnes performances de ces barrières thermiques à base de fibres ainsi que leurs modes de dégradation, une analyse du comportement avec en particulier l'analyse des modes de fissuration et de développement de la couche TGO est présentée ci-après.

#### **4. Compréhension du comportement des barrières thermiques à base de fibres**

##### **a) Amélioration des propriétés des barrières thermiques grâce à leur porosité**

Avec l'augmentation de la quantité de fibres au sein de la barrière, le pourcentage de porosité augmente (*cf. Figure 109*). Généralement, des barrières thermiques élaborées par APS ou par EBPVD ont un taux de porosité compris entre 20 % et 30 %. D'après l'étude menée en oxydation cyclique, les barrières thermiques sol-gel avec une quantité de fibres comprises entre 60 %F et 80 %F ont une durée de vie optimisée. Or, leur pourcentage de porosité est compris entre 30 à 40 %. Par conséquent, la porosité de ces systèmes est supérieure à celle des systèmes industriels.

De plus, grâce au procédé sol-gel, la morphologie des barrières thermiques obtenues est uniforme et équiaxe. En effet, les fibres sont uniformément dispersées dans la matrice poudreuse. Rappelons qu'une barrière thermique élaborée par EBPVD a une morphologie colonnaire lui assurant une bonne accommodation des contraintes ; et une barrière thermique réalisée par APS a une microstructure dense lamellaire provoquant une faible résistance à la déformation.

Grâce à la porosité générée par les fibres et à la morphologie obtenue par le procédé sol-gel, les barrières thermiques à base de fibres ont une durée de vie optimisée. Les fibres assurent la cohésion du système et les propriétés mécaniques sont améliorées.

La porosité du revêtement, ainsi que la porosité interne aux fibres, sont maintenues après oxydation cyclique.

### b) Amélioration des propriétés mécaniques des barrières thermiques grâce à la déviation des fissures

Au cours de cette étude, la fissuration a été étudiée et il est apparu que les fibres permettent de limiter la fissuration en la déviant ou en la bloquant (*cf. Figure 113*).

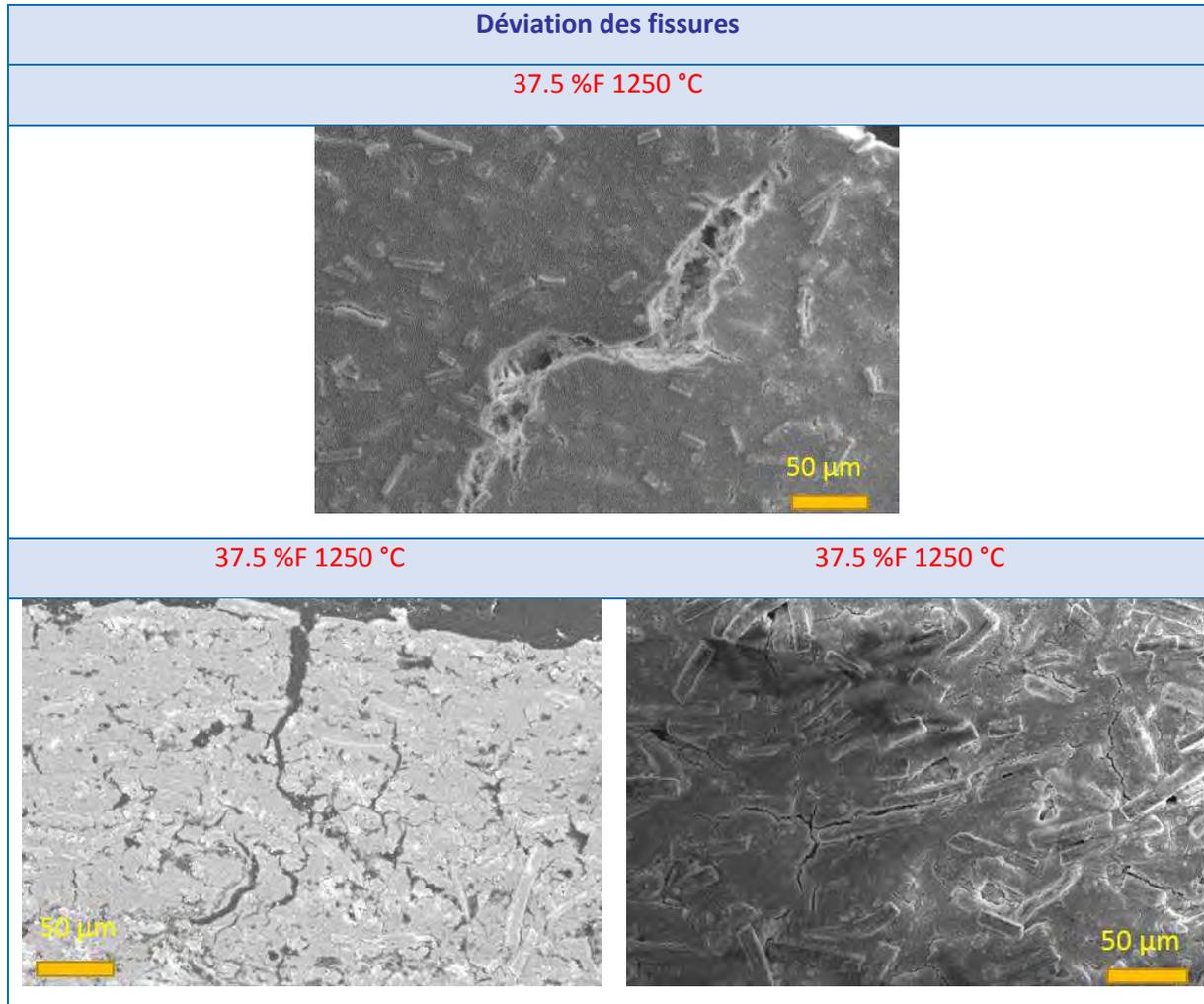


Figure 113 : Microscopies par MEB-FEG de la déviation des fissures

Ce phénomène est présent quels que soient le taux de fibres et la température de traitement thermique de frittage (*cf. Figure 114*).

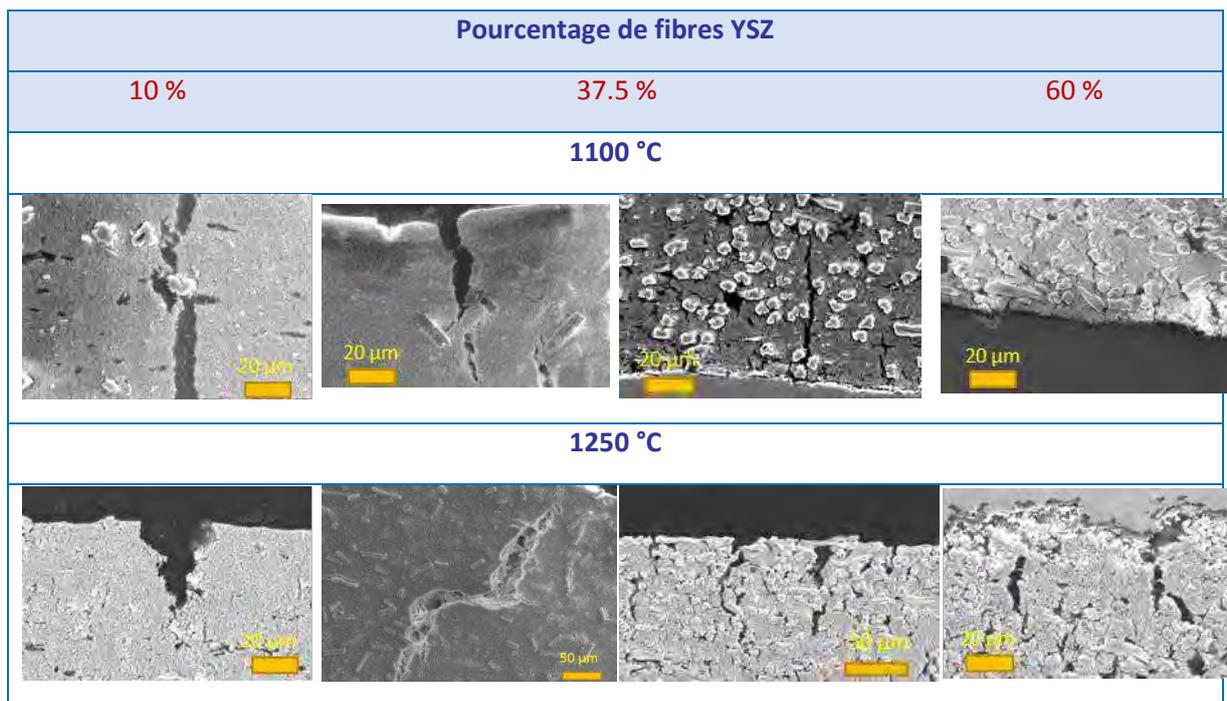


Figure 114 : Microscopies MEB-FEG de la déviation de la fissuration quels que soient le taux de fibres dans la barrière thermique et la température de traitement thermique

Ainsi, en effet en plus de générer de la porosité grâce à leur porosité interne et à leur enchevêtrement au sein de la matrice céramique, les fibres permettent de dévier les fissures et de limiter leur propagation, améliorant ainsi ses propriétés mécaniques. Ces facteurs contribuent aux performances particulièrement bonnes des barrières thermiques par voie sol-gel.

Afin de mieux comprendre les performances et le mode de dégradation de ces barrières thermiques, il est nécessaire de s'intéresser au mode de dégradation de la couche TGO qui est en général à l'origine de la délamination de la céramique.

### c) Étude du mode de dégradation de la couche intermédiaire TGO de la barrière thermique à base de fibres

Généralement, la dégradation de la barrière thermique au cours de l'oxydation cyclique à haute température dépend du comportement thermomécanique de la couche d'alumine TGO ([28], [29], [51], [265]–[270]).

Ainsi, cette couche a été étudiée afin de vérifier son incidence sur les barrières thermiques sol-gel. Au cours des cycles en température, la couche TGO augmente en épaisseur et peut changer de structure cristallographique. Ce changement de morphologie et de structure entraîne une génération de contraintes thermomécaniques au sein de la barrière thermique et à terme la délamination du revêtement céramique.

Pour rappel, dans cette étude, cette couche d'alumine a été réalisée grâce à une pré-oxxydation du substrat AM1 dans un four préchauffé à 1100 °C pendant 1h. Après dépôt du revêtement sol-gel, le traitement thermique de consolidation est de 1250 °C pendant 2h. Enfin, la barrière thermique a été caractérisée en oxydation cyclique où un cycle correspond à 1h de chauffage à une température de 1100 °C suivi d'un refroidissement à température ambiante. Par conséquent, la couche TGO se modifie lors de ces trois étapes en termes d'épaisseur et de structure cristalline. Ces deux caractéristiques ont donc été analysées : la structure cristalline par analyses Raman et l'épaisseur de la couche par microscopie MEB-FEG (*cf.*

Figure 115). Plusieurs échantillons ont été analysés pour évaluer la reproductibilité des résultats.

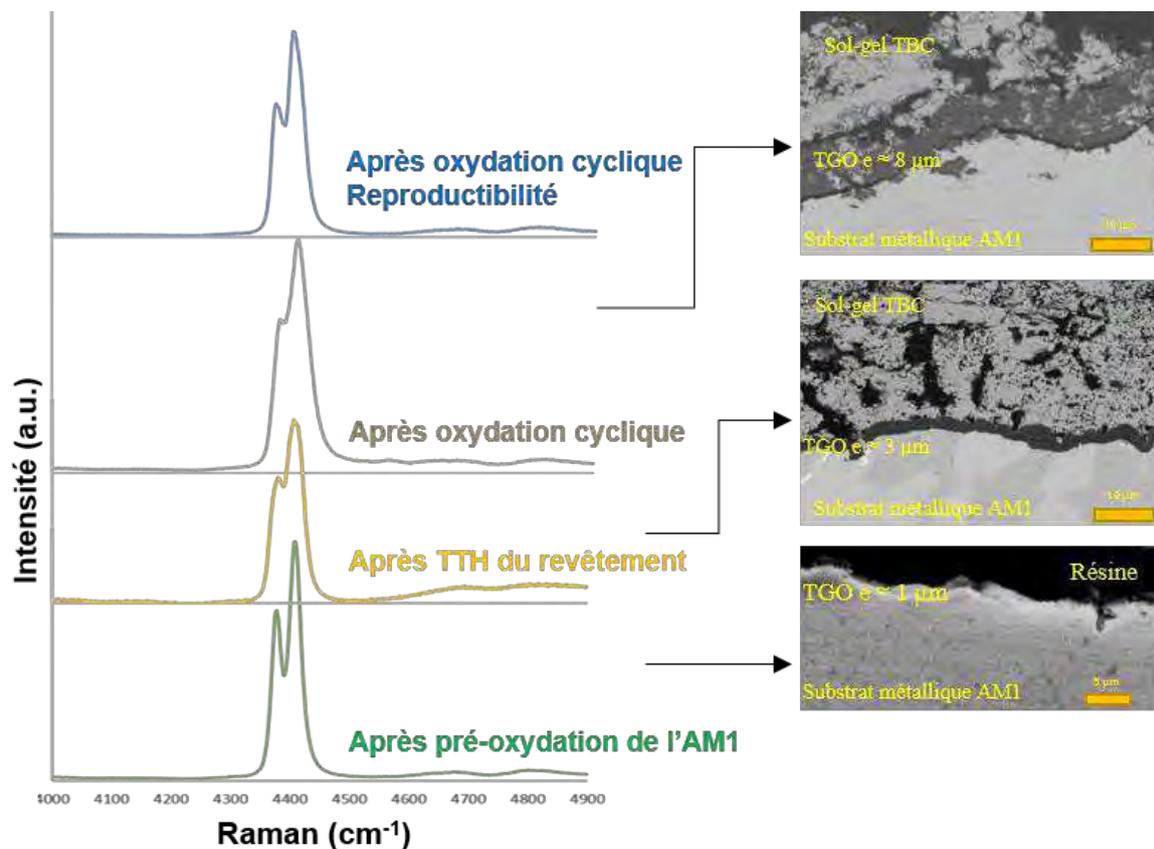


Figure 115 : Analyses Raman et microscopies MEB-FEG de la TGO à différentes étapes de son cycle de vie

D'après les analyses Raman, la couche TGO est de structure  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$  quelle que soit l'étape de sa croissance, cette phase a l'avantage d'être stable à haute température. Il n'y a pas de changement de phase lors de l'oxydation cyclique.

En température, la couche TGO croît en épaisseur : après la pré-oxydation, elle est d'environ 1  $\mu\text{m}$  ; après le traitement thermique de frittage du revêtement céramique, celle-ci est égale à 3  $\mu\text{m}$  ; enfin après oxydation cyclique (plus de 1000 cycles), la TGO est mesurée après délamination de la barrière thermique, son épaisseur atteint 8  $\mu\text{m}$ .

Lors de l'épaississement de la couche TGO et de l'augmentation des contraintes thermomécaniques associées, la barrière thermique peut subir une délamination. Plusieurs types de dégradations sont possibles et sont observés dans le cas des barrières thermiques à base de fibres réalisées par voie sol-gel : une rupture adhésive à l'interface entre la couche TGO et la barrière thermique, une rupture adhésive à l'interface entre la couche TGO et le substrat métallique et une rupture cohésive au sein de la couche TGO (cf. Figure 116). En outre, la couche TGO peut croître et être piégée dans le substrat métallique. Cette croissance conduit aussi à une délamination de la barrière (cf. Figure 116).

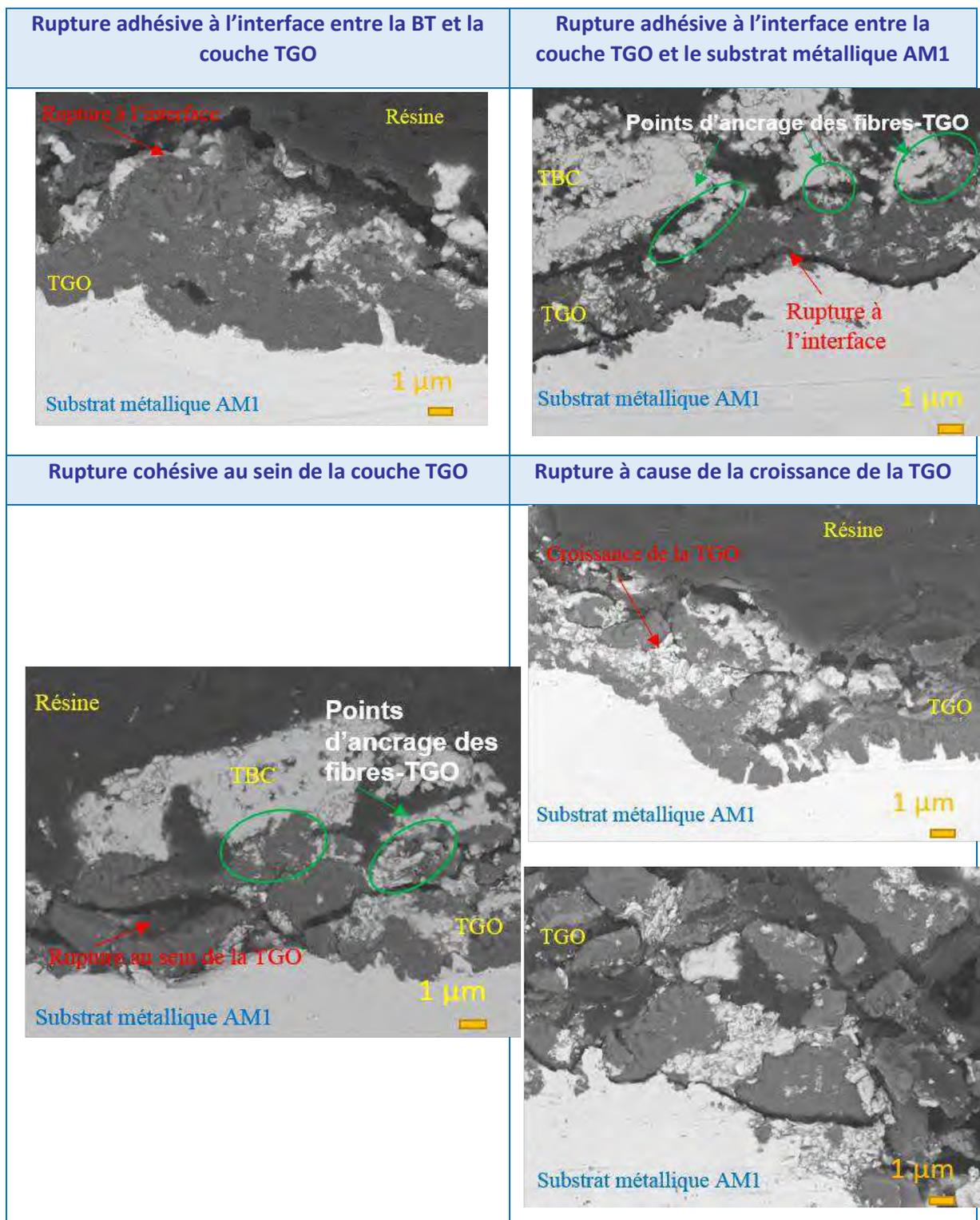
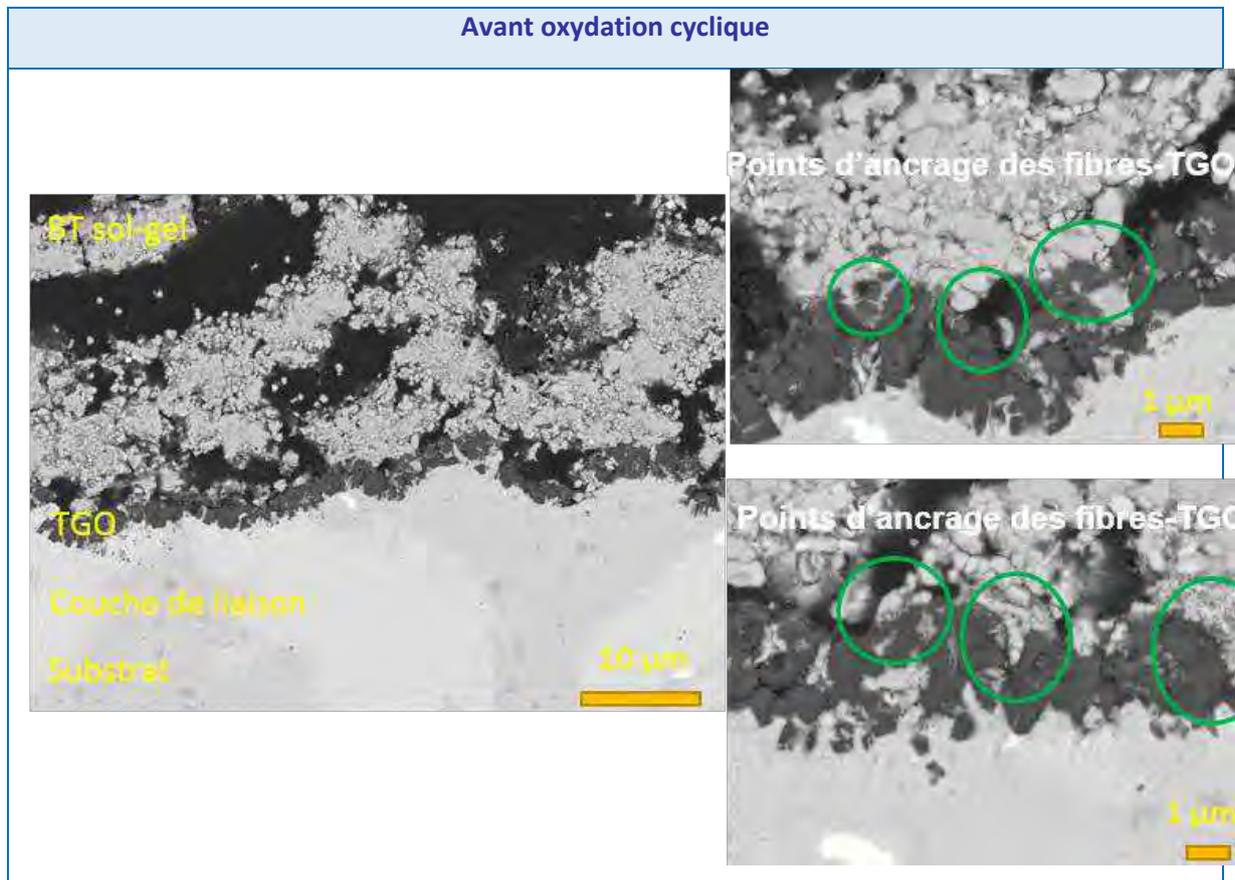


Figure 116 : Microscopies MEB-FEG du comportement de la TGO responsable de la rupture de la barrière thermique

Bien que les barrières thermiques à base de fibres réalisées par voie sol-gel présentent les différents types de dégradation classiquement décrites, elles ont surtout un comportement singulier. En effet, au cours de la croissance de la TGO, les fibres intégrées à la barrière thermique servent de points d'ancrage entre la céramique et la couche TGO (cf. Figure 117). Lors de l'oxydation cyclique (cf. Figure 117), cette dernière continue de croître autour de ces points d'ancrage dans les fibres et donc autour de la céramique assurant ainsi une meilleure

cohésion et une plus grande ténacité du système global. Ceci pourrait expliquer les phénomènes de rupture adhésive à l'interface entre la couche TGO et le substrat métallique, et la rupture cohésive au sein de la couche TGO dans les parties de la TGO sans fibres. Lorsqu'il n'y a pas suffisamment de fibres à l'interface pour servir de point d'ancrage, par exemple pour des barrières avec un faible taux de fibres, la barrière thermique présente une rupture adhésive à son interface avec la couche TGO entraînant ainsi la formation d'une cloque par flambage.



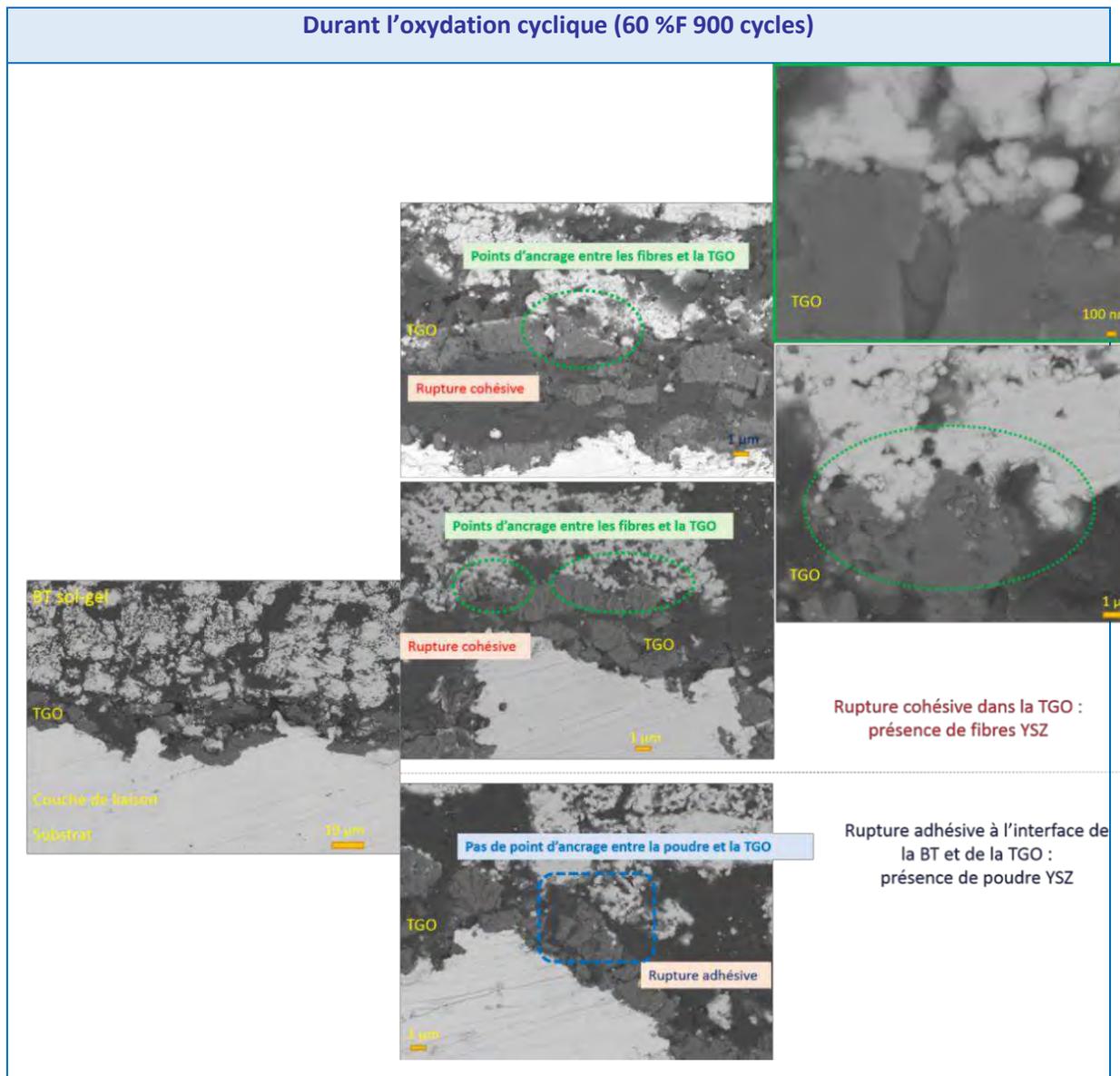


Figure 117 : Points d'ancrage observés entre les fibres et la TGO avant et pendant l'oxydation cyclique

Ainsi, lorsque le taux de fibres est suffisant, les points d'ancrage générés entre les fibres de la barrière thermique et la couche intermédiaire TGO permettent également d'optimiser les propriétés mécaniques du système en augmentant l'adhérence entre la couche TGO et la barrière thermique ainsi que la ténacité de la TGO (par consolidation par les fibres).

## 5. Estimation de la conductivité thermique du système céramique à base de fibres

Grâce à l'ajout des fibres, la porosité des barrières thermiques sol-gel est améliorée. Plusieurs études ont montré que l'augmentation de la porosité permet de réduire la conductivité thermique. En effet, l'air est piégé au sein de la céramique, or la conductivité thermique de l'air est égale à environ  $0.026 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , cette valeur est plus faible que celle de la YSZ.

Lang et al. ([87]) ont étudié l'effet de l'ajout de fibres YSZ sur la conductivité thermique de la céramique et il semblerait que les fibres permettent de diminuer la valeur de la conductivité thermique. Dong et al. ([90]) ont montré que les céramiques composées

uniquement de fibres YSZ ont une conductivité thermique égale à  $0.020 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  ce qui est plus faible que la valeur de la conductivité de la phase air. À noter que cette valeur est plus faible que celle des barrières thermiques conventionnelles, en effet, une barrière thermique élaborée par APS a une conductivité thermique de  $0.9 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  tandis qu'une barrière thermique réalisée par EBPVD a une conductivité thermique égale à  $1.5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .

Dans notre cas, la conductivité thermique a été mesurée sur des pastilles denses frittées par SPS avec 50 %F de fibres ([251]). Pour une céramique dense YSZ réalisée sans fibres, la conductivité thermique est égale à environ  $2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . Ici, la pastille dense avec 50 %F de fibres a une conductivité thermique égale à  $2.38 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  avec une capacité calorifique massique de  $470 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ , un coefficient d'expansion thermique égal à environ  $10.1-11.6.10^{-6} \text{ K}^{-1}$  et une densité de 6.05. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus pour une céramique dense YSZ sans fibres ce qui est attendu.

Des études plus précises doivent être menées sur ces revêtements céramiques à base de fibres afin de déterminer l'effet des fibres sur la porosité et donc sur la conductivité thermique. Pour rappel, les fibres présentent une porosité interne (conservée même à  $1250 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) bénéfique à l'amélioration des propriétés mécaniques, mais également pour les propriétés thermiques. En effet, le parcours des phonons au sein du revêtement est optimisé, il n'y a pas de chemins préférentiels menant jusqu'au substrat comme dans le cas d'une barrière thermique réalisée par EBPVD.

Ces deux critères permettent de supposer que les barrières thermiques à base de fibres ont une conductivité thermique plus faible que les systèmes élaborés par EBPVD ou par APS.

## **D) Conclusion**

Cette étude consistait à réaliser des barrières thermiques par voie sol-gel afin de proposer des systèmes alternatifs aux systèmes actuellement industrialisés. Plusieurs thèses réalisées au sein du laboratoire CIRIMAT, ont montré la faisabilité par le procédé sol-gel / dip-coating pour élaborer des barrières thermiques à partir d'une poudre d'aérogel, elle-même obtenue par la voie sol-gel. Ces systèmes ont permis d'atteindre des durées de vie supérieures à 1000 cycles, les rendant conformes au cahier des charges industriel.

Ici, notre objectif a été de réaliser des barrières thermiques par voie sol-gel à partir de poudres commerciales (Tosoh et Zircar Zirconia) pour envisager des transpositions industrielles de ce procédé. L'utilisation de poudres commerciales a nécessité l'adaptation des protocoles d'élaboration des barrières thermiques par voie sol-gel, notamment par le contrôle de la température et du taux d'humidité lors du dépôt.

Les barrières thermiques par voie sol-gel ont donc été caractérisées en oxydation cyclique sur le banc d'oxydation cyclique, appelé GBOC, présent au CIRIMAT (équipe MEMO). Ainsi, nos systèmes ont été caractérisés par leurs pourcentages d'écaillage massique et d'écaillage surfacique.

Plusieurs types de barrières thermiques élaborées par voie sol-gel ont été testés : celles à base de poudres commerciales où les particules ont une morphologie sphérique, des barrières thermiques à base de poudres commerciales et de graphite utilisé comme agent porogène et finalement les barrières thermiques composées de céramiques ayant différents facteurs de formes (sphériques et fibreuses).

Ce sont les barrières thermiques élaborées à partir de particules à morphologie sphérique et de fibres commerciales qui ont montré les meilleurs résultats.

L'effet du taux de fibres dans la barrière thermique et l'influence de la température de frittage du système ont été étudiés. Il est apparu que les systèmes présentant les meilleures durées de vie en oxydation cyclique sont des revêtements composés de 60 à 80 %F de fibres et frittés à  $1250 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . En effet, l'écaillage d'une barrière thermique possédant 80 %F n'était que

de 10 %S à l'arrêt du test à 1417 cycles. À noter que ces barrières thermiques ont des comportements reproductibles assurant ainsi une bonne répétabilité du procédé sol-gel.

De plus, les fibres jouent le rôle de renfort, comme dans un matériau composite, au sein de la matrice céramique et permettent d'assurer le pontage des fissures tout en limitant leur propagation. Les fissures sont déviées grâce à ces fibres. Ces systèmes mixtes induisent des propriétés thermomécaniques de la céramique améliorées. En augmentant la porosité (les fibres sont elles-mêmes poreuses et leur porosité est conservée même à 1250 °C), elles contribuent probablement à réduire la valeur de la conductivité thermique (étude en cours).

Un point important est également que les fibres servent de points d'ancrage à la couche d'oxyde TGO ce qui permet d'optimiser l'adhérence entre cette dernière et la céramique, ainsi que d'augmenter la ténacité de la TGO par renforcement par les fibres et donc d'améliorer les propriétés thermomécaniques.

Un brevet (**FR1660849**) a été déposé en partenariat avec le groupe Safran sur l'élaboration de barrières thermiques par voie sol-gel à partir de céramiques ayant différents facteurs de formes.

Pour la suite, il serait intéressant de poursuivre cette étude avec des substrats adaptés à la caractérisation en oxydation cyclique, par exemple des substrats cylindriques uniformes (limitation des effets de bord) afin de pouvoir confirmer les durées de vie atteintes.

Concernant les barrières thermiques à base de fibres, les caractérisations devront être poursuivies car ces barrières possèdent un mode d'endommagement particulier et différent des modes observés pour les barrières thermiques élaborées par EBPVD ou par sol-gel à partir de poudre d'aérogel. Par exemple, d'après nos observations, les fibres présentent des points d'ancrage sur leur surface permettant une liaison avec la couche de la TGO qui croît autour de la fibre assurant une certaine cohésion avec le matériau et permettant d'améliorer les propriétés thermomécaniques de la barrière thermique. Cette conclusion mérite d'être approfondie pour déterminer au mieux le mode de dégradation de ces systèmes fibreux. Il faudrait étudier la croissance de la TGO via une loi cinétique, au cours de l'oxydation cyclique, en analysant des échantillons régulièrement au cours du cyclage pour déterminer leur morphologie et leurs propriétés mécaniques. Néanmoins, ces contrôles sont destructifs et il est nécessaire de prévoir un nombre conséquent d'échantillons (substrats, matériaux céramiques) pour mener à bien cette étude. La densification du revêtement céramique lors de l'oxydation cyclique devrait également être analysée.

De plus, il serait intéressant d'étudier la ténacité interfaciale entre la couche intermédiaire d'alumine TGO et la barrière thermique et la ténacité volumique du revêtement céramique. En effet, les fibres semblent modifier et optimiser le comportement thermomécanique de la barrière thermique.

Afin de compléter le modèle de dégradation thermomécanique de ces barrières thermiques composées de fibres, il faudrait contrôler l'orientation des fibres au sein de la barrière thermique ; et son influence sur le comportement thermomécanique et la durée de vie de la barrière thermique. Lors de l'élaboration, les fibres sont broyées manuellement. Il pourrait être intéressant d'étudier l'influence de ce broyage et donc du facteur de forme sur le comportement thermomécanique de la barrière.



## Chapitre 4 : Revêtements anti-CMAS élaborés sur des barrières thermiques et compréhension des mécanismes d'action

Dans le [Chapitre 3](#), nous nous sommes intéressés à l'étude du vieillissement thermique en oxydation cyclique et du comportement thermomécanique à hautes températures des barrières thermiques élaborées par voie sol-gel. Dans ce chapitre, nous allons nous pencher sur l'étude de la corrosion à hautes températures des barrières thermiques.

Ce Chapitre 4 se concentre plus particulièrement sur l'étude des mécanismes d'action anti-CMAS. En effet, la corrosion des barrières thermiques par les CMAS est une problématique majeure de l'application barrière thermique. Plusieurs systèmes anti-CMAS ont été sélectionnés pour leurs bonnes propriétés anti-CMAS suite à l'étude bibliographique : l'yttrine, le zirconate de gadolinium et le zirconate d'yttrium. Ainsi, une étude étape par étape entre ces systèmes et les sables CMAS est réalisée successivement sur poudres, pastilles et revêtements. L'objectif est, à terme, de comprendre quels sont les mécanismes d'interactions entre les systèmes anti-CMAS et les CMAS. En parallèle, un travail sur l'optimisation de la synthèse de l'yttrine est réalisée afin d'obtenir, par voie sol-gel, un revêtement anti-CMAS efficace jouant le rôle de barrière à leur infiltration.

Il a été fait le choix de présenter, en premier lieu dans ce chapitre, les produits de réaction habituellement trouvés lors d'une interaction anti-CMAS, *i.e.* la phase apatite et la phase fluorite. En complément, une [Annexe](#) se penche plus précisément sur l'analyse détaillée des différentes phases et leurs compositions.

## Sommaire

<b>A.</b>	<b>Contexte .....</b>	<b>149</b>
<b>B.</b>	<b>Interactions entre les systèmes anti-CMAS et les CMAS.....</b>	<b>150</b>
<b>1.</b>	<b>Démarche de l'étude.....</b>	<b>150</b>
a)	Description des essais réalisés .....	151
b)	CMAS modèle .....	152
<b>2.</b>	<b>Etude des phases obtenues après interaction entre le système anti-CMAS et le CMAS.....</b>	<b>153</b>
a)	Système n° 1 : l'yttrine $Y_2O_3$ .....	153
b)	Système n° 2 : le zirconate de gadolinium $Gd_2Zr_2O_7$ .....	158
c)	Système n° 3 : le zirconate d'yttrium $Y_2Zr_2O_7$ .....	165
d)	Conclusion sur ces systèmes anti-CMAS .....	174
<b>3.</b>	<b>Etude de la microstructure des produits de réaction obtenus après interaction entre le système anti-CMAS et le CMAS .....</b>	<b>176</b>
a)	Système n° 1 : l'yttrine $Y_2O_3$ .....	176
b)	Système n° 2 : le zirconate de gadolinium $Gd_2Zr_2O_7$ .....	182
c)	Système n° 3 : le zirconate d'yttrium $Y_2Zr_2O_7$ .....	187
d)	Comparaison des proportions de phases fluorite / apatite selon le système.....	191
e)	Conclusion sur ces systèmes anti-CMAS .....	193
<b>4.</b>	<b>Etude de l'interaction entre le système anti-CMAS et le CMAS dans le cas d'un excès de CMAS .....</b>	<b>193</b>
<b>C.</b>	<b>Mécanismes d'interaction CMAS/anti-CMAS .....</b>	<b>197</b>
<b>D.</b>	<b>Etude de la diffusion du CMAS dans le système anti-CMAS.....</b>	<b>201</b>
<b>1.</b>	<b>Etude de la perméabilité après interaction entre le système anti-CMAS et le CMAS.....</b>	<b>201</b>
<b>2.</b>	<b>Etude de la cinétique de formation des produits de réaction après interaction entre le système anti-CMAS et le CMAS .....</b>	<b>204</b>
<b>E.</b>	<b>Conclusion sur ces trois systèmes anti-CMAS .....</b>	<b>208</b>
<b>F.</b>	<b>Caractérisations des revêtements anti-CMAS .....</b>	<b>208</b>
<b>1.</b>	<b>Démarche .....</b>	<b>208</b>
<b>2.</b>	<b>Caractérisations des trois systèmes anti-CMAS .....</b>	<b>209</b>
<b>3.</b>	<b>Caractérisation du système prometteur : <math>Y_2Zr_2O_7</math> par une double attaque CMAS</b>	<b>212</b>
<b>G.</b>	<b>Conclusion .....</b>	<b>214</b>
<b>H.</b>	<b>Vers un système dit « réel » .....</b>	<b>216</b>

## A. Contexte

Les barrières thermiques sont des revêtements céramiques assurant la protection des pièces métalliques des turbomachines. Grâce à elles, les moteurs ont pu voir leurs températures de fonctionnements augmenter. Néanmoins à cause de cette augmentation de température, les barrières thermiques sont soumises à un nouveau type de dégradation : la corrosion à haute température par les CMAS.

Les CMAS sont des oxydes mixtes de calcium, de magnésium, d'aluminium et de silicium. Ces composés sont naturels et/ou présents autour de nous, par exemple dans les sables des déserts, les cendres des volcans ou même dans les particules générées par la pollution. Leur température de fusion est généralement inférieure à la température de fonctionnement des moteurs d'avion. Ainsi, ils interagissent thermo-mécaniquement et thermo-chimiquement avec la barrière thermique provoquant un choc thermique menant à la délamination partielle voire la ruine totale du système ([11], [19], [67], [97], [98], [107], [109], [110], [113], [120]). Les pièces métalliques ne sont donc plus protégées vis-à-vis de ces particules et elles subissent une dégradation importante menant à une panne des moteurs.

En 2010 par exemple, l'éruption du volcan islandais (cf. Figure 118), l'Eyjafjallajökull, a mené à la fermeture de l'espace aérien la plus longue depuis la fin de la Seconde Guerre Mondiale. En effet, un nuage de cendres (cf. Figure 119) a traversé l'Europe durant plus d'un mois. Près de 100 000 vols ont été annulés dans onze pays européens entraînant un manque à gagner pour les compagnies de plus d'un milliard d'euros et contraignant plus de 10 millions de passagers à reporter leurs vols.



Figure 118 : Eruption du volcan islandais l'Eyjafjallajökull en 2010

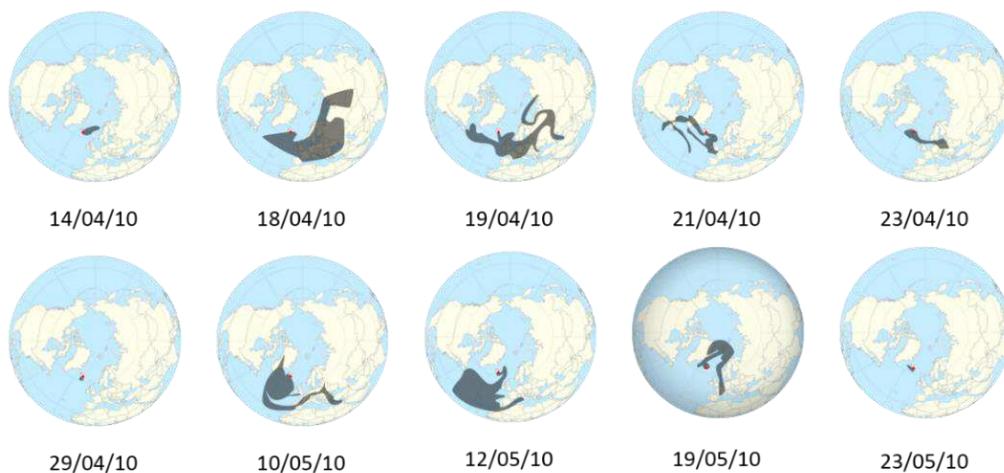


Figure 119 : Visualisation du parcours du nuage des cendres dégagées lors de l'éruption du volcan islandais l'Eyjafjallajökull

Il est donc primordial de protéger les systèmes barrières thermiques de la corrosion à hautes températures par les CMAS. Le développement de revêtements anti-CMAS est ainsi nécessaire afin d'assurer une protection efficace et durable ([111], [117], [119], [130]–[132], [138], [139], [271], [272]). Ces revêtements interagissent avec les CMAS et empêchent la dégradation de la barrière thermique.

Dans cette perspective, le laboratoire CIRIMAT, comme d'autres laboratoires, a mené plusieurs études ([1], [32], [38], [117]) en vue de protéger les barrières thermiques et en déposant un revêtement anti-CMAS.

Il a été prouvé que l'yttrine  $Y_2O_3$  joue un rôle anti-CMAS en interagissant avec les verres silicatés. L'yttrium  $Y^{3+}$ , terre rare (RE : rare earth), interagit avec le CMAS pour former la phase apatite ([117]). Industriellement, le zirconate de gadolinium  $Gd_2Zr_2O_7$  de structure pyrochlore désordonnée est une composition largement brevetée pour ses propriétés anti-CMAS ([139], [273]).

Bien que ces systèmes aient de bonnes propriétés anti-CMAS, le zirconate d'yttrium  $Y_2Zr_2O_7$  pourrait se démarquer, en effet il présente le double avantage d'un réservoir en yttrium et il est de structure pyrochlore.

Ainsi, cette partie s'est concentrée sur l'étude des trois systèmes anti-CMAS : l'yttrine  $Y_2O_3$ , le zirconate de gadolinium  $Gd_2Zr_2O_7$  et le zirconate d'yttrium  $Y_2Zr_2O_7$ . L'objectif est de déterminer quel système anti-CMAS est le plus performant pour protéger les barrières thermiques. En effet, un système anti-CMAS idéal aura une réaction rapide avec les CMAS pour former des produits de réaction, comme la phase apatite, piégeant une importante quantité de calcium ou des éléments constituant le CMAS. Ces produits de réaction seront stables chimiquement par rapport au CMAS, ils combleront la porosité de la barrière thermique et ils seront étanches à toutes futures infiltrations. Le principal objectif est de former une phase étanche aux futures attaques par les CMAS, et ce, avec la plus faible quantité de produit formé.

Pour ce faire, il est nécessaire de comprendre quels sont les mécanismes d'interaction entre ces systèmes anti-CMAS et les verres silicatés. Une fois cette étude réalisée, ces systèmes seront caractérisés en conditions réelles.

Ainsi, une première partie de ce chapitre sera consacrée à la compréhension de ces interactions anti-CMAS/CMAS, associée à la proposition de mécanismes d'actions. Ensuite, une deuxième partie sera tournée vers la mise en forme de systèmes anti-CMAS sur des barrières thermiques élaborées par EBPVD puis caractérisées par des attaques CMAS. A terme, l'objectif est de savoir quel système a le meilleur potentiel anti-CMAS.

## B. Interactions entre les systèmes anti-CMAS et les CMAS

Trois systèmes anti-CMAS ont été sélectionnés, leurs interactions avec les CMAS doivent être analysées pour pouvoir conclure sur leur efficacité.

### 1. Démarche de l'étude

Lors de la thèse menée par G. Pujol ([1]), il a été montré que l'yttrine  $Y_2O_3$  présentait de bonnes propriétés anti-CMAS, en effet l'yttrine est un réservoir en cations  $Y^{3+}$  qui permet, lors d'une attaque CMAS, de former la phase apatite  $RE_{8+x}Ca_{2+y}(SiO_4)_6O_{2+3x/2+y}$  avec  $x = -y$  (cf. *Diagramme de phases Chapitre 1*) contrairement, par exemple, à la zircone yttrée stabilisée YSZ où l'yttrium n'est pas accessible facilement et par conséquent où il n'y a pas suffisamment de cation  $Y^{3+}$  disponibles pour saturer le verre et générer cette phase apatite.

Dans la littérature, la phase pyrochlore du zirconate de gadolinium  $Gd_2Zr_2O_7$  a montré un bon effet anti-CMAS, ce système est une référence dont la formulation a été brevetée en raison de ses propriétés anti-CMAS. Cette structure forme en présence des CMAS, les phases apatite  $RE_{8+x}Ca_{2+y}(SiO_4)_6O_{2+3x/2+y}$  avec  $x = -y$  et fluorite  $Zr_2Gd_{2-x}O_7$  (cf. *Diagramme de phases Chapitre 1*).

Ces deux systèmes ont chacun de bonnes propriétés anti-CMAS, ainsi nous souhaitons utiliser un système unique alliant le réservoir d'yttrium de l'yttrine et la phase pyrochlore du zirconate de gadolinium. Notre choix s'est donc porté sur le zirconate d'yttrium  $Y_2Zr_2O_7$ , qui lui aussi forme après interaction avec les CMAS les phases apatite  $RE_{8+x}Ca_{2+y}(SiO_4)_6O_{2+3x/2+y}$  avec  $x = -y$  et fluorite  $Zr_2Y_{2-x}O_7$  (cf. *Diagramme de phases Chapitre 1*).

### a) Description des essais réalisés

Afin de déterminer les mécanismes de dégradations de ces systèmes anti-CMAS, nous devons comprendre leurs cinétiques de dissolution dans le verre de CMAS. Cette étude est similaire à certains travaux de la littérature ([1], [117], [119], [193], [274]) et a donc été menée sur les trois types de systèmes :

- Mélange équimassique entre une **poudre** anti-CMAS et des CMAS : il s'agit d'une **interaction 3D** et de l'interaction la plus sévère, les deux poudres étant broyées manuellement dans un mortier pour pouvoir être mélangées intimement,
- **Interaction 2D** entre une **pastille** anti-CMAS et une poudre de CMAS : la poudre de CMAS est ajoutée en surface de la pastille avec un taux de contamination de 10 mg/cm<sup>2</sup>, ici il s'agit d'observer les phénomènes de diffusion dans la pastille ;
- **Système réel** : un revêtement anti-CMAS à base de sol YSZ est élaboré par la voie sol-gel (dip-coating) à la surface d'une barrière thermique EBPVD, il s'agit d'une **interaction 2D**, les CMAS sont ajoutés en surface du revêtement avec un taux de contamination de 10 mg/cm<sup>2</sup>, ce dernier système permet de vérifier la perméabilité du revêtement.

Ci-dessous, une figure récapitulant les systèmes étudiés (cf. *Figure 120*) et un tableau résumant les essais effectués (cf. *Tableau 6*).

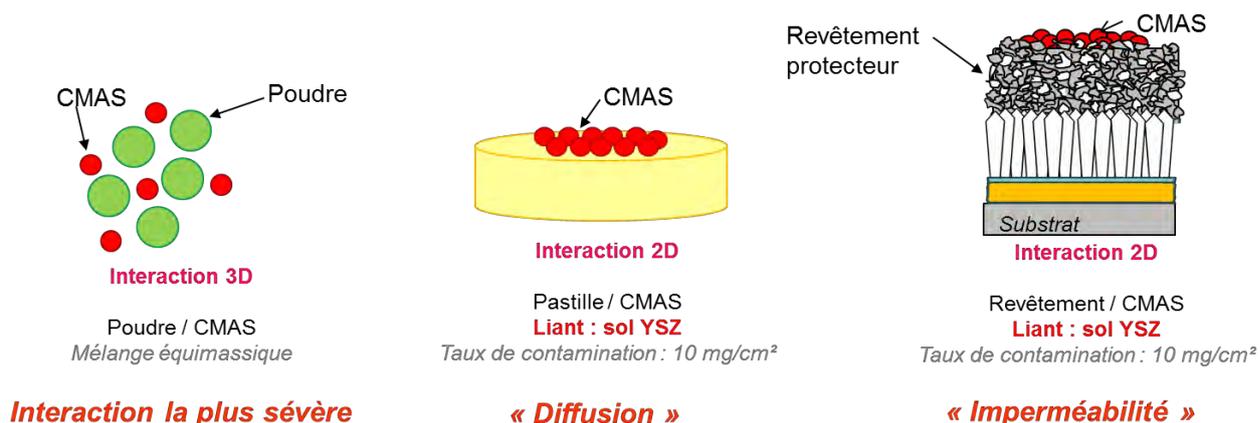


Figure 120 : Démarche relative aux systèmes anti-CMAS étudiés

Trois températures d'essais sont sélectionnées : 1200 °C, 1250 °C et 1300 °C ; en effet la température de fusion des CMAS utilisés a une valeur proche de 1250 °C. Ainsi, ces trois températures d'interactions anti-CMAS sont choisies :

- **1200 °C** : une température inférieure à la température de fusion et proche des conditions normales de vols des turbomachines,
- **1250 °C** : une température proche de celle de fusion du CMAS,

- **1300 °C** : une température supérieure à la température de fusion pouvant correspondre à des pics ponctuels de température des turbomachines en conditions réelles de fonctionnement.

Différents temps d'interactions ont été sélectionnés : **1h, 4 h, 10 h, 24 h, 48 h et 100 h**, afin de déterminer au mieux les mécanismes d'action anti-CMAS et couvrir l'ensemble de la gamme d'interaction.

Tableau 6 : Essais réalisés sur les systèmes anti-CMAS à différentes températures et à différents temps

Matériaux	Etat	Contaminant	Taux de contamination	Température de traitement thermique	Durée du traitement thermique					
					1h	4h	10h	24h	48h	100h
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Gd <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Y <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Poudre	CMAS modèle	mélange (50 / 50)	1200 °C	1h	4h	10h	24h	48h	100h
				1250 °C						
				1300 °C						
	Pastille	CMAS modèle	10 mg.cm <sup>-2</sup>	1250 °C	4 h					
	Revêtement	CMAS modèle	10 mg.cm <sup>-2</sup>	1250 °C	1h					

## b) CMAS modèle

Il n'existe pas de composition chimique unique pour les CMAS, en effet les expertises menées sur des pièces endommagées ont démontré que la composition des verres silicatés dépend de la région géographique et de la durée d'exposition. Cependant, en général, les CMAS sont des oxydes à base de calcium (CaO), de magnésium (MgO), d'aluminium (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et de silicium (SiO<sub>2</sub>). Certains systèmes sont également composés d'oxydes de fer, de nickel, de titane, de chrome, ..., mais ces éléments proviennent de l'érosion des pièces situées en amont des aubes de turbines où les débris sont transportés jusqu'aux barrières thermiques par les gaz chauds. La composition des CMAS est souvent identique, il n'y a que la teneur des éléments d'addition qui peut varier causant ainsi des dégradations plus ou moins sévères.

Plusieurs études, par souci de simplification, se concentrent sur l'analyse des interactions entre les systèmes anti-CMAS et les CMAS en utilisant des CMAS modèles composés : soit d'oxydes de calcium, d'aluminium et de silicium, le CMAS est alors appelé CAS ([97], [119]) ou soit uniquement composés d'oxydes de magnésium, d'aluminium et de silicium, le CMAS est alors nommé MAS.

Dans notre cas, la composition chimique retenue est identique à celle utilisée dans les travaux menés précédemment au laboratoire ([1]) et elle est similaire à celle fréquemment reportée dans la littérature ([64], [107], [155], [275]). Cette composition est représentative de la composition chimique moyenne des CMAS retrouvés sur pièces réelles ([94]).

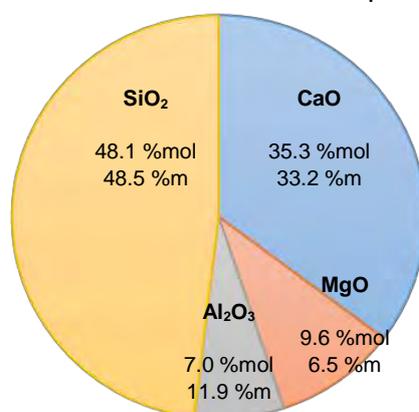


Figure 121 : Diagramme de la composition du CMAS modèle utilisé : composition molaire %mol et composition massique %m

Voici sa composition en pourcentage massique : 33.2 CaO – 6.5 MgO – 11.9 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 48.5 SiO<sub>2</sub> (cf. Figure 121). Le CMAS a été élaboré à partir d'oxydes simples de calcium CaO (Aldrich, pureté ≥ 99 %), de magnésium MgO (Sigma-Aldrich, pureté ≥ 99 %), d'aluminium Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Sigma-Aldrich, pureté ≥ 99 %) et de silicium SiO<sub>2</sub> (Aldrich, pureté ≥ 99.9 %). Ces composés sont mélangés avec de l'eau ultra pure, puis pré-séchés durant 12 h à environ 80 °C à l'étuve et placés dans un creuset en platine. Ensuite, le mélange placé dans le creuset en platine est disposé dans un four ascenseur préchauffé à 1400 °C pendant 1 heure. Au bout d'une heure, une trempe à l'eau est réalisée afin d'obtenir un matériau vitreux et amorphe (cf. Figure 122). Enfin, le verre silicaté est broyé manuellement pour obtenir une fine poudre de CMAS.

Sa température de fusion, déterminée par ATD-ATG, est comprise entre 1225 et 1235 °C.

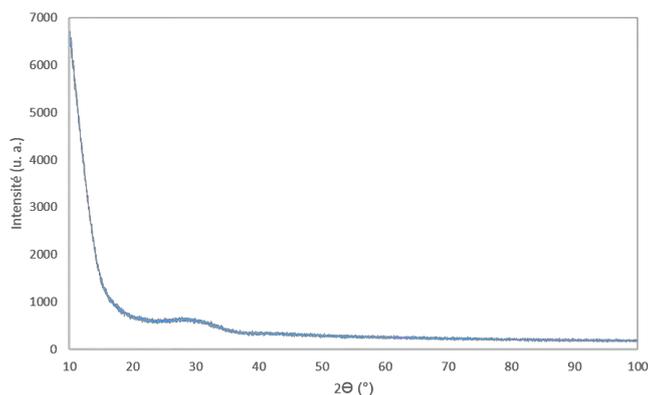


Figure 122 : Diffractogramme du CMAS modèle obtenu

## 2. Etude des phases obtenues après interaction entre le système anti-CMAS et le CMAS

Grâce à la microsonde FEG de Castaing, il est possible de mesurer les pourcentages massiques (ou atomiques) de tous les éléments présents dans le verre fondu, les phases apatite et fluorite, les phases métastables ainsi que dans la poudre vierge. Afin de simplifier la présentation des résultats, des cartographies montrant la répartition en éléments : terre rare (ou lanthanide) RE<sup>3+</sup>, zirconium Zr<sup>4+</sup>, calcium Ca<sup>2+</sup>, silicium Si<sup>4+</sup>, aluminium Al<sup>3+</sup> et magnésium Mg<sup>2+</sup> ont été réalisées pour chaque système. Ensuite, des pointés (une trentaine) par WDS de la microsonde ont été réalisés sur toutes les phases présentes dans le système observé. Quelquefois, nous avons été contraints, par manque de temps, d'utiliser des analyses EDS par le biais du microscope MEB-FEG pour compléter cette étude et déterminer au mieux la composition des produits de réaction formés. Des analyses DRX et Raman ont aussi été utiles pour confirmer certaines hypothèses émises, notamment sur la transition ordre-désordre observée lors de la déstabilisation de la structure pyrochlore (cf. Chapitre 1).

A terme, l'objectif est de connaître de façon assez exacte la composition de chaque phase et de pouvoir élaborer un bilan de matière.

Pour rappel, une [Annexe](#) est disponible en fin de chapitre pour compléter les résultats présentés dans ce chapitre.

### a) Système n° 1 : l'yttrine Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

#### • Vue d'ensemble

Ci-dessous (cf. Figure 123) sont présentées les cartographies obtenues pour un échantillon traité à 1300 °C pendant 1 h. Ces paramètres traduisent un état intermédiaire du

système mais nous sommes à une température supérieure à la température de fusion du CMAS donc la plupart des produits de réaction se sont formés et peu de phases métastables sont observables. La zone analysée est constituée de poudre d'yttrine vierge en cours de dissolution dans le verre de CMAS fondu ainsi que de phase apatite.

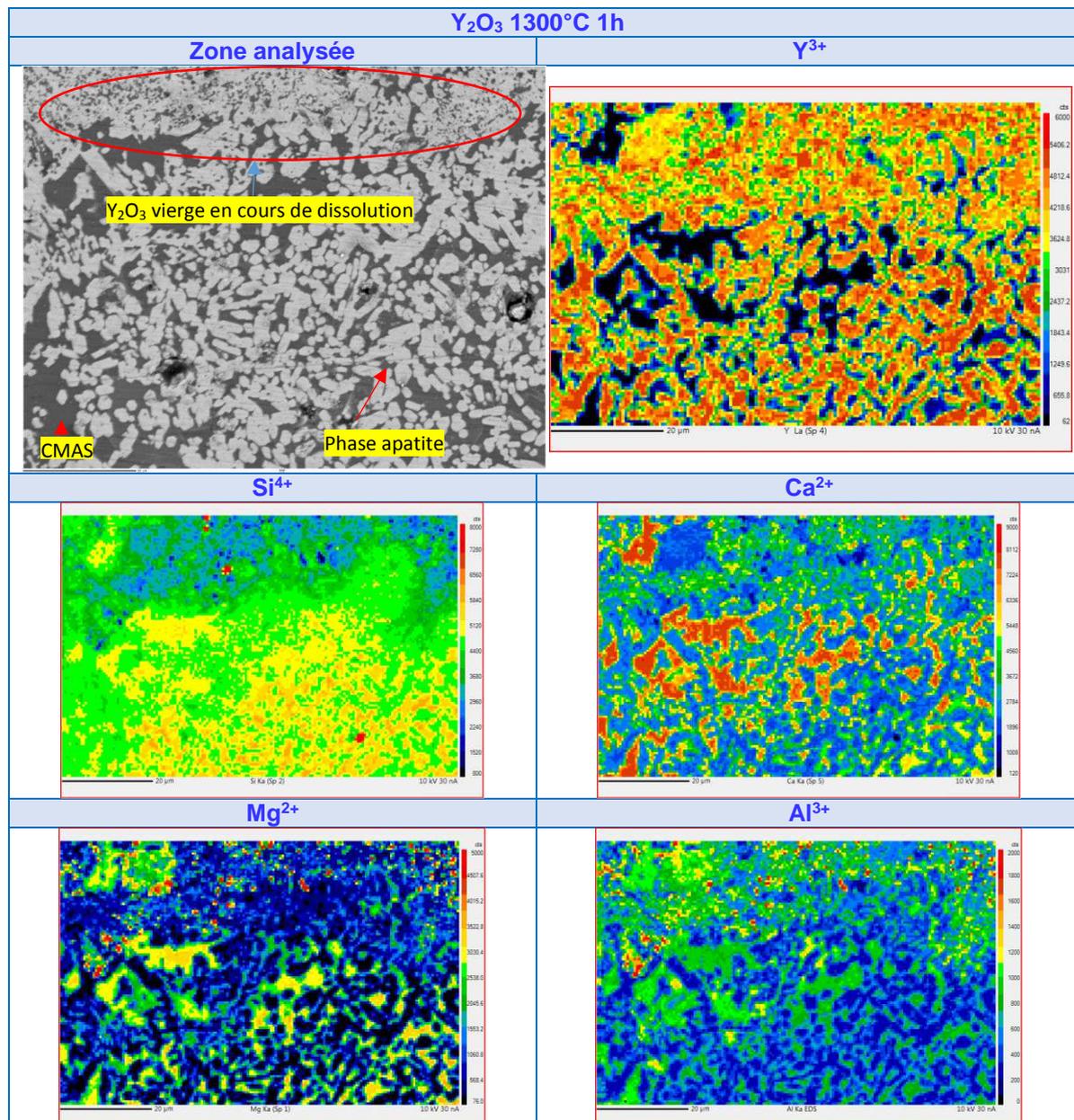


Figure 123 : Cartographie WDS d' $Y_2O_3$  après interaction avec le CMAS fondu à 1300 °C pendant 1 h

Pour information, lorsque sur une cartographie, l'élément est représenté de couleur bleue voire noire cela signifie que cet élément n'est que très peu voire pas du tout présent dans le système intermédiaire. *A contrario*, si l'élément est de couleur rouge ou orange, il est présent en fortes concentrations dans le système. Enfin, s'il est de couleur verte, il s'agit d'un état intermédiaire, l'élément est présent en quantité moyenne.

D'après ces cartographies, l'yttrium est présent en grande quantité dans la poudre vierge d'yttrine en cours de dissolution et dans la phase apatite. Le silicium est présent de manière uniforme dans verre de CMAS fondu ; en plus grande concentration au sein de la phase apatite ; il est dans le verre piégeant la poudre vierge d'yttrine en cours de dissolution mais il

n'y en a pas dans cette poudre. Le calcium, le magnésium et l'aluminium ne sont pas détectés dans cette poudre, ce qui corrobore le fait que la poudre d'yttrine observée dans cette analyse est la poudre initialement présente, encore non touchée par l'attaque CMAS. Le calcium est présent en grande quantité dans le verre fondu et en moindre concentration dans la phase apatite, comme le silicium, il piège la poudre vierge mais n'est pas présent en son sein. Pour rappel, le magnésium est présent en très faible quantité dans le verre de CMAS initial, après interaction avec le CMAS, il n'est présent que dans le verre de CMAS fondu, il ne participe pas à l'élaboration de la phase apatite. Enfin, l'aluminium n'est pas dans la phase apatite et il est seulement présent dans le verre silicaté.

L'étude quantitative de la composition des différentes phases et de leur évolution au cours du temps est présentée dans les paragraphes suivants.

- **Evolution de la composition du verre**

La concentration en yttrium dans le verre fondu de CMAS a été analysée (cf. Figure 124).

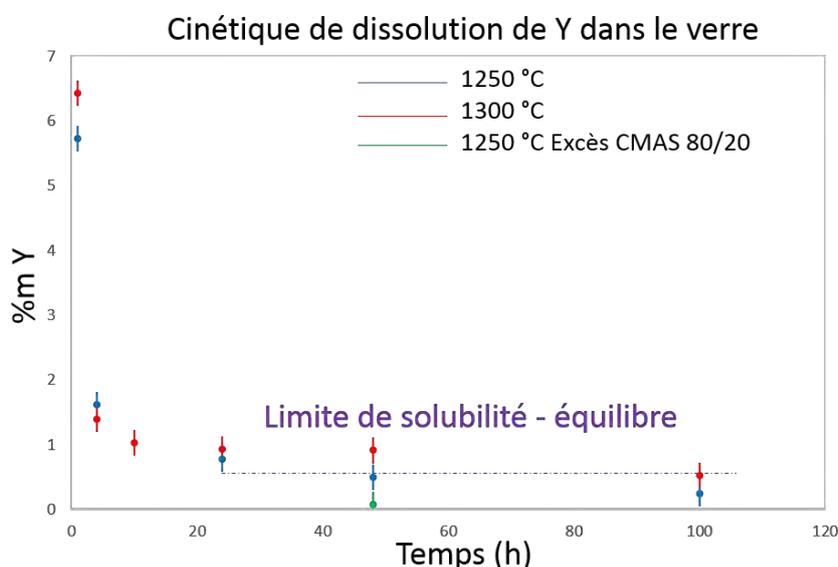


Figure 124 : Cinétique de dissolution de l'yttrium dans le verre fondu de CMAS – analyses WDS

Quelle que soit la température, le taux d'yttrium décroît progressivement dans le verre, ceci s'explique par la formation de la phase apatite. Au bout d'un temps d'interaction supérieur à 24 h, un équilibre est atteint entre le verre et la phase apatite formée. Grâce à cette analyse, la limite de solubilité de la phase apatite riche en yttrium peut être déterminée. La limite de solubilité de la phase apatite est supérieure lorsque la température augmente de 1250 °C à 1300 °C. Dans les deux cas, la concentration en yttrium dans le verre est déjà très élevée au bout d'une heure d'interaction, la dissolution de l'yttrine dans le CMAS est donc très active dès le début de l'attaque. Les observations par microscopie indiquent que la phase apatite se forme dès le premier temps d'interaction analysé (<1h).

A noter que la phase apatite se forme en très grande quantité, lors de temps d'interactions anti-CMAS/CMAS importants, par exemple à 100h, il est difficile de mesurer le pourcentage massique d'yttrium dissous dans le verre résiduel. Ainsi, ces valeurs sont à prendre avec précaution.

En effet, d'après la littérature [136], la terre rare se dissout progressivement dans le verre jusqu'à atteindre un palier. Mais, dans notre étude, nous obtenons une courbe décroissante traduisant la précipitation en continue de la phase apatite jusqu'à atteindre l'équilibre de solubilité de la terre rare dans le verre. Avant 1h, la dissolution de l'yttrine dans

le verre permet d'obtenir une grande quantité d'ions yttrium  $Y^{3+}$  dans le CMAS résiduel. Ensuite, il y a précipitation de la phase apatite donc la teneur en  $Y^{3+}$  diminue. De plus, d'après nos observations, il n'y a plus suffisamment de verre pour continuer à précipiter la phase apatite et atteindre l'équilibre entre la phase apatite et le verre. Le mélange étant trop chargé, le verre est en trop faible quantité pour pouvoir mesurer cet équilibre entre la phase apatite et le verre. De plus, les valeurs mesurées sur le graphe ci-dessus traduisent une limite de solubilité trop faible et trop proche des deux températures expérimentées :  $1250^{\circ}C$  et  $1300^{\circ}C$ , ainsi cette mesure est sans doute erronée. L'équilibre entre la phase apatite et le verre n'est pas atteint à cause de la trop faible quantité de CMAS résiduel. A noter que ces résultats sont semblables à ceux mesurés par Poerschke [276] qui démontre que l'équilibre entre la phase apatite et le verre n'est pas atteint.

- **Evolution de la composition de la phase apatite**

L'yttrium peut former plusieurs phases apatites possibles :  $Ca_4Y_6(SiO_4)_6O$  et  $Ca_2Y_8(SiO_4)_6O_2$  (cf. *Diagramme de phases Chapitre 1*). Afin de déterminer quelle phase est formée dans ce cas, des analyses EDS (1h, 4h et 48h) et WDS (le reste) ont été réalisées sur la phase apatite (cf. *Figure 125*).

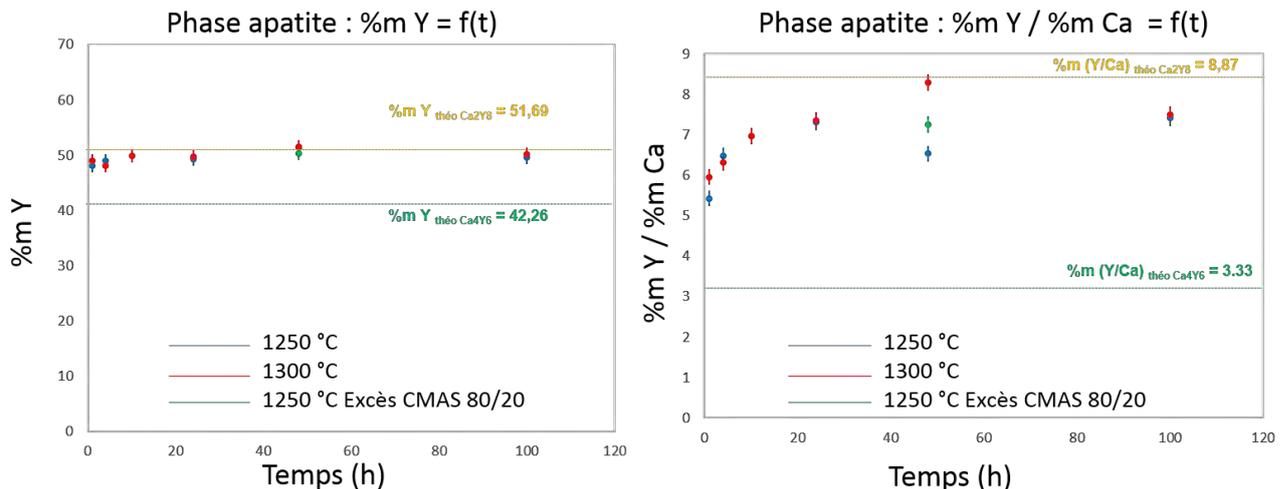


Figure 125 : Pourcentage massique d'yttrium et ratio des pourcentages massiques de l'yttrium et du calcium dans la phase apatite – analyses EDS

D'après la théorie, les phases apatites doivent avoir les pourcentages massiques suivants (cf. *Tableau 7*) :

Tableau 7 : Pourcentages massiques des phases apatites  $Ca_4Y_6(SiO_4)_6O$  et  $Ca_2Y_8(SiO_4)_6O_2$

Phase apatite	$Ca_4Y_6(SiO_4)_6O$	$Ca_2Y_8(SiO_4)_6O_2$
%m Y	42.3	51.7
%m Y / %m Ca	3.33	8.87

D'après ces graphiques, la phase apatite formée dès les premiers temps et à l'équilibre, à partir de l'yttrine est la phase  $Ca_2Y_8(SiO_4)_6O_2$ . En effet, les valeurs des pourcentages massiques correspondent bien avec la théorie. L'écart sur la courbe %m Y / %m Ca entre les valeurs théoriques et expérimentales, est probablement lié à la qualité de l'analyse (EDS MEB-FEG) pour des temps courts.

Ces poudres obtenues, après attaque par les CMAS, ont aussi été analysées par diffraction des rayons X (cf. Figure 126) :

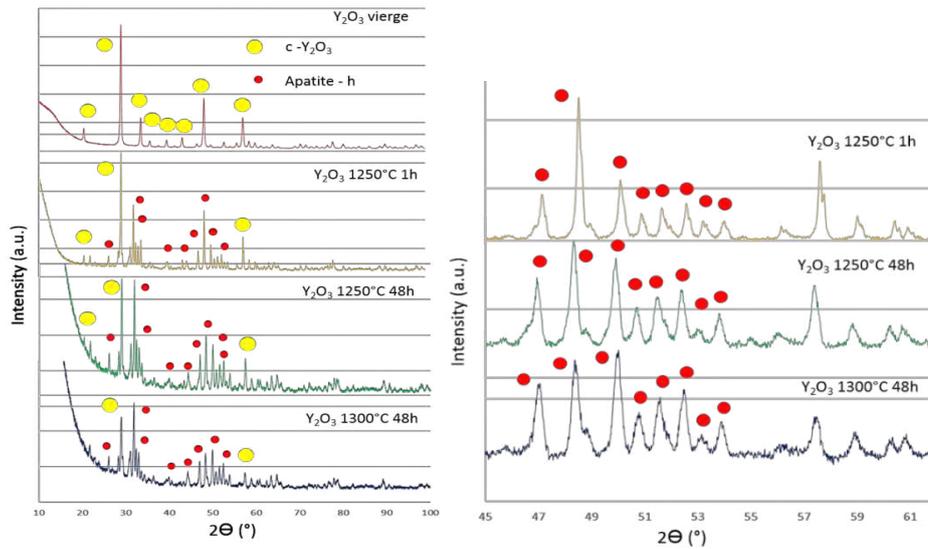


Figure 126 : Analyses DRX du mélange équimassique Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / CMAS à différents temps et températures d'interaction

Comme attendu, la phase apatite est bien formée dès 1h d'interaction. Aucune autre phase que la phase cubique de l'yttrine et la phase apatite n'apparaît. A noter que même après 48h à 1300°C ou 1250°C, il reste de l'yttrine non attaquée.

Pour information, il est difficile de différencier les phases apatites à partir de la diffraction des rayons X, en effet leurs paramètres de mailles sont très proches (cf. Tableau 8) :

Tableau 8 : Paramètres de mailles des phases apatites Ca<sub>4</sub>Y<sub>6</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O et Ca<sub>2</sub>Y<sub>8</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub>

Phase apatite	Ca <sub>4</sub> Y <sub>6</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> O	Ca <sub>2</sub> Y <sub>8</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> O <sub>2</sub>
a (Å)	9.356	9.36
c (Å)	6.793	6.78
Fiche JPCDS N°	00-027-0093	04-006-0319

- Bilan de matière**

Un bilan de matière a été réalisé à partir des analyses réalisées en WDS et des pourcentages massiques (cf. Tableau 9).

Tableau 9 : Bilan de matière du système Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mélange 50/50 avec le CMAS modèle, C=CaO, S=SiO<sub>2</sub>, A=Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, M=MgO, Y=Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%m)

%m	Phase apatite				Verre résiduel					
	Y	C	S	O	C	S	A	M	Y	O
<b>1250 °C</b>										
t = 100h	50,0	6,6	11,8	29,7	28,9	15,5	7,4	4,7	0,2	38,9
<b>1300 °C</b>										
t = 100h	50,2	6,7	11,7	29,7	28,4	15,4	8,9	4,4	0,9	39,9

❖ A 100h à 1250 °C :



❖ À 100h à 1300°C :

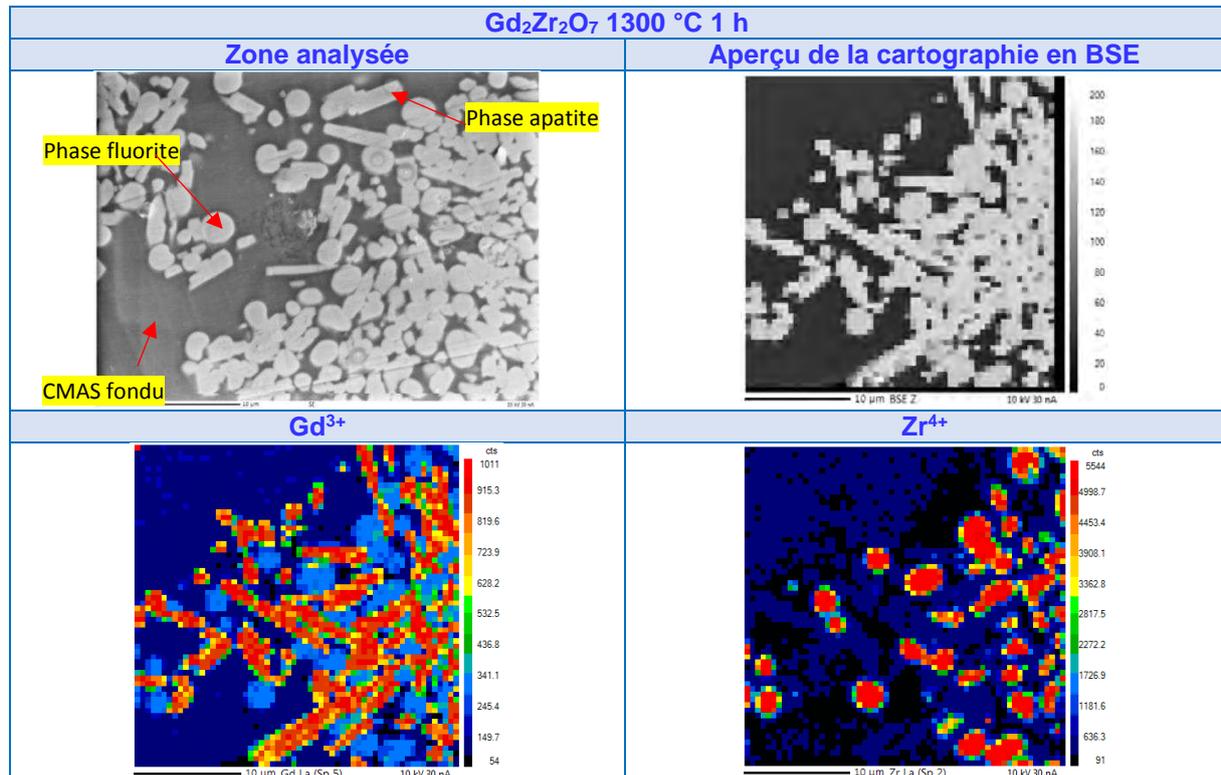


Les analyses par WDS réalisées à 100h corroborent les résultats précédemment obtenus par EDS. La composition, en pourcentage massique, de la phase apatite formée à l'équilibre à 1250 °C et à 1300 °C pour des attaques CMAS (mélange 50/50) est similaire à celle d'une phase apatite de type  $\text{Ca}_2\text{Y}_8$ . Le pourcentage massique d'yttrium est d'environ 50 %m (théorie : 51.7 %m) et le rapport %m Y / %m Ca est égal à environ 7% (théorie : 8.9 %m). Aucun autre élément n'étant détecté, il est probable que l'écart à la valeur théorique, provienne de la présence de défauts comme des lacunes cationiques ou des sites interstitiels anioniques cités dans la littérature (cf. Figure 53). Il est remarquable que le pourcentage de calcium présent dans le verre résiduel, une fois l'équilibre atteint, soit aussi élevé. Toutefois, le plus important pour l'effet anti-CMAS est que la proportion de verre dans les produits de réaction formés reste faible.

**b) Système n° 2 : le zirconate de gadolinium  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$**

• Vue d'ensemble

Ci-dessous (cf. Figure 127) sont présentées les cartographies obtenues pour un échantillon traité à 1300 °C pendant 1 h. Ces paramètres traduisent un état intermédiaire du système, tous les produits de réaction ne sont pas encore formés.



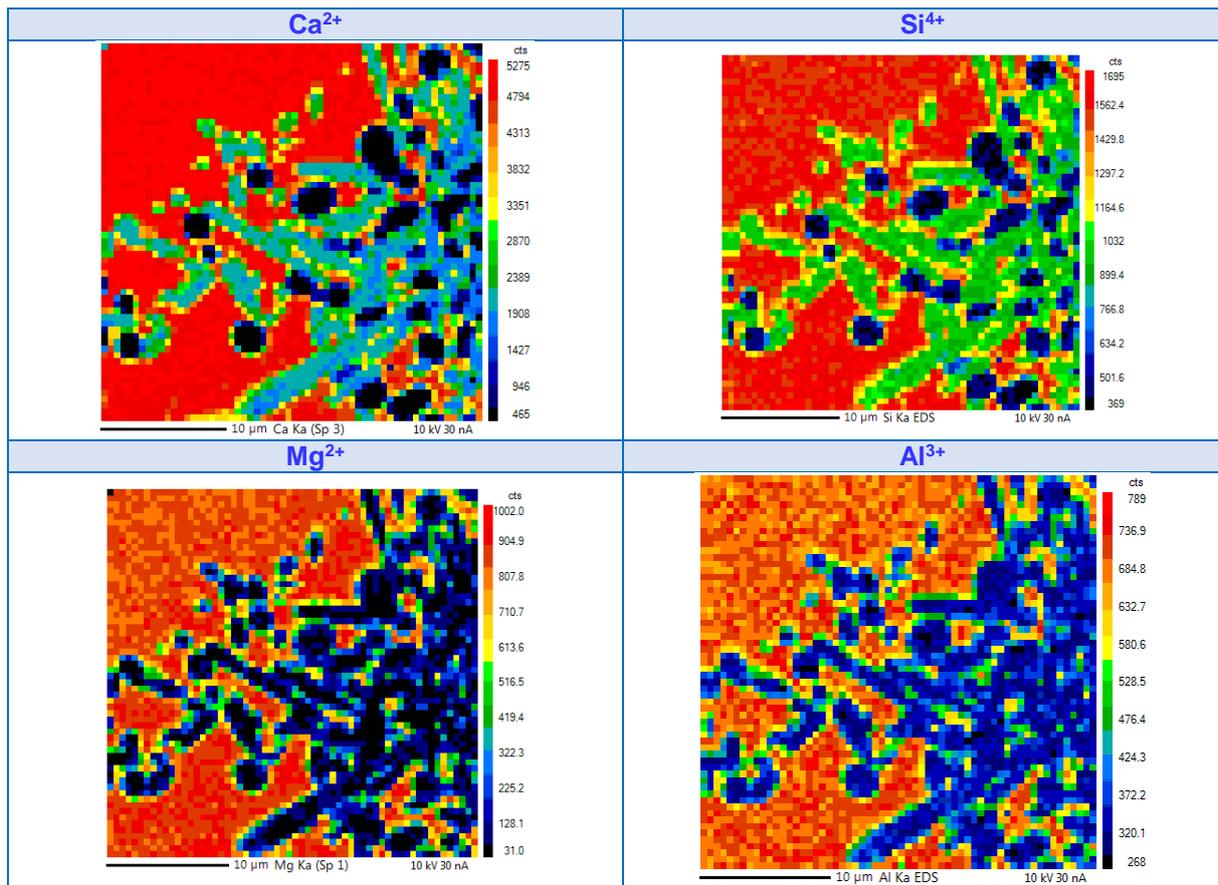


Figure 127 : Cartographie WDS de  $Gd_2Zr_2O_7$  après interaction avec le CMAS fondu à 1300 °C pendant 1 h

Le gadolinium est présent en grande quantité dans la phase apatite et en moindre quantité dans la phase fluorite, par contre il est en très faible proportion dans le verre. La concentration de zirconium est très élevée dans la phase fluorite. Le calcium et le silicium sont présents en grandes quantités dans le verre fondu et en plus faible quantité dans la phase apatite. Enfin, le magnésium et l'aluminium sont présents seulement dans le verre fondu de CMAS, ils ne participent pas à la formation des phases apatite et fluorite.

Lors de l'étude microstructurale, il a été démontré que la composition du verre de CMAS peut varier localement à cause de l'appauvrissement en ions calcium et silicium pour former la phase apatite (*cf. Annexes*).

- **Evolution de la composition du verre**

Les concentrations en gadolinium et en zirconium dans le verre fondu de CMAS ont été analysées (*cf. Figure 128*). Grâce à cette analyse, les limites de solubilité de ces éléments peuvent être obtenues permettant alors de calculer les énergies d'activation de dissolution des phases.

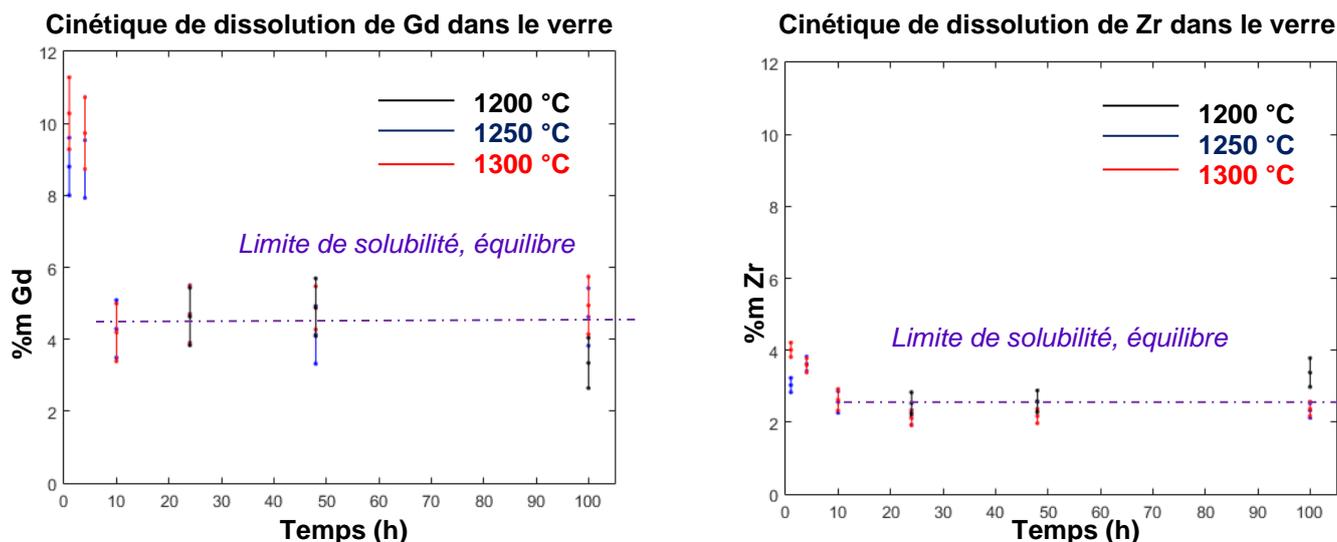


Figure 128 : Cinétique de dissolution de l'yttrium dans le verre fondu de CMAS – analyses WDS

Comme dans le système précédent, les taux de gadolinium et de zirconium diminuent progressivement, jusqu'à atteindre un palier à partir de 10 h d'interaction avec les CMAS. Ce palier traduit l'équilibre atteint par le système entre les phases apatite et fluorite et le verre fondu de CMAS. Les limites de solubilité (cf. [Tableau 10](#)) peuvent permettre de tracer les courbes suivant l'équation (1) ci-dessous :

$$\ln (\% X) = C - \frac{Ea}{R} * \frac{1}{T} \quad (1)$$

où C est une constante, Ea correspond à l'énergie d'activation en  $\text{J.mol}^{-1}$ , R est la constante des gaz parfaits égal à  $8.314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ , T est la température en K et %X correspond au pourcentage massique de l'élément étudié.

Si des droites sont obtenues cela signifiera que les phases ont des comportements arrhéniens et leurs énergies d'activation de dissolution au sein du verre seront calculées.

Tableau 10 : Limites de solubilité

	1200 °C	1250 °C	1300 °C
%m Gd	4.1 ( $\pm 0.8$ )	4.5 ( $\pm 0.8$ )	4.8 ( $\pm 0.8$ )
%m Zr	2.9 ( $\pm 0.2$ )	2.3 ( $\pm 0.2$ )	2.2 ( $\pm 0.2$ )

Dans notre étude, la faible valeur des pourcentages massiques de gadolinium et de zirconium, et l'incertitude trop élevée sur la mesure ne permet pas de calculer les énergies d'activation de dissolution.

A noter que ces valeurs de limites de solubilité pour les ions zirconium et gadolinium sont identiques à celles mesurées par Poerschke à 1300°C [276], cela permet donc de prouver la validité de notre mesure.

- Evolution de la composition de la phase apatite

Le gadolinium, comme l'yttrium, possède une large gamme d'associations possibles pour former différentes phases apatites comme :  $\text{Ca}_4\text{Gd}_6(\text{SiO}_4)_6\text{O}$  et  $\text{Ca}_2\text{Gd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  (cf.

Diagramme de phases Chapitre 1). Afin de déterminer quelle phase est formée dans ce cas, des analyses WDS ont été réalisées sur la phase apatite (cf. Figure 129).

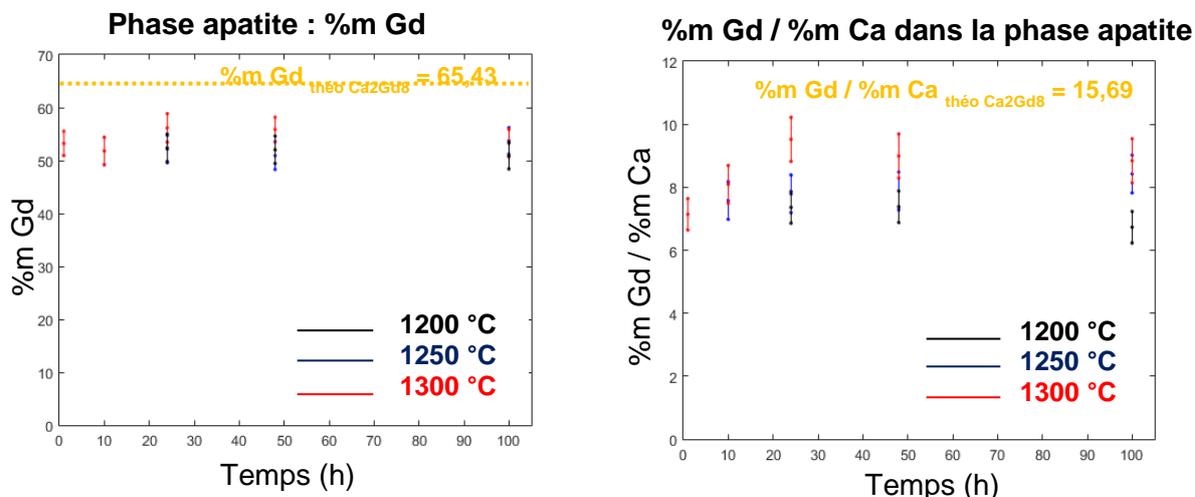


Figure 129 : Pourcentage massique du gadolinium et ratio des pourcentages massiques du gadolinium et du calcium dans la phase apatite – analyses WDS

D'après la théorie, les phases apatites doivent avoir les pourcentages massiques suivants (cf. Tableau 11) :

Tableau 11 : Pourcentages massiques des phases apatites  $\text{Ca}_4\text{Gd}_6(\text{SiO}_4)_6\text{O}$  et  $\text{Ca}_2\text{Gd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$

Phase apatite	$\text{Ca}_4\text{Gd}_6(\text{SiO}_4)_6\text{O}$	$\text{Ca}_2\text{Gd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$
%m Gd	56.41	65.43
%m Gd / %m Ca	11.77	15.69

De toute évidence, la phase apatite formée n'est pas la phase apatite la plus stable :  $\text{Ca}_2\text{Gd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ , ni celle de type  $\text{Ca}_4\text{Gd}_6(\text{SiO}_4)_6\text{O}$  bien que son pourcentage massique en gadolinium soit similaire. Ainsi, si nous regardons plus en détail la phase apatite, nous notons qu'elle contient également du zirconium quelle que soit la température ou le temps d'interaction (cf. Annexes).

D'après les analyses réalisées à la microsonde FEG de Castaing, la phase apatite contient une quantité importante de zirconium. Comme attendu, les taux de magnésium et d'aluminium sont pratiquement nuls car ils ne participent pas à la formation de cette phase. Au final, la phase apatite est composée d'environ 53 %m de gadolinium, de 7 %m de calcium, de 10 %m de silicium et de 4 %m de zirconium. Kramer et al. ([277]) ont eux aussi mis en évidence ce phénomène de substitution par le zirconium en trouvant une phase apatite composée de 18 %m de calcium, de 50 %m de gadolinium, de 6 %m de zirconium et de 45 %m de silicium.

La formulation de la phase apatite formée à partir du zirconate de gadolinium serait donc du type  $\text{Gd}_{6-y}\text{Zr}_y[\text{Gd}_{2-(2z+y)/3}\text{Ca}_{2+z}](\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  avec  $y \geq z$ .

- **Evolution de la composition de la phase fluorite**

La phase fluorite a elle aussi été analysée avec la microsonde Castaing (cf. Figure 130).

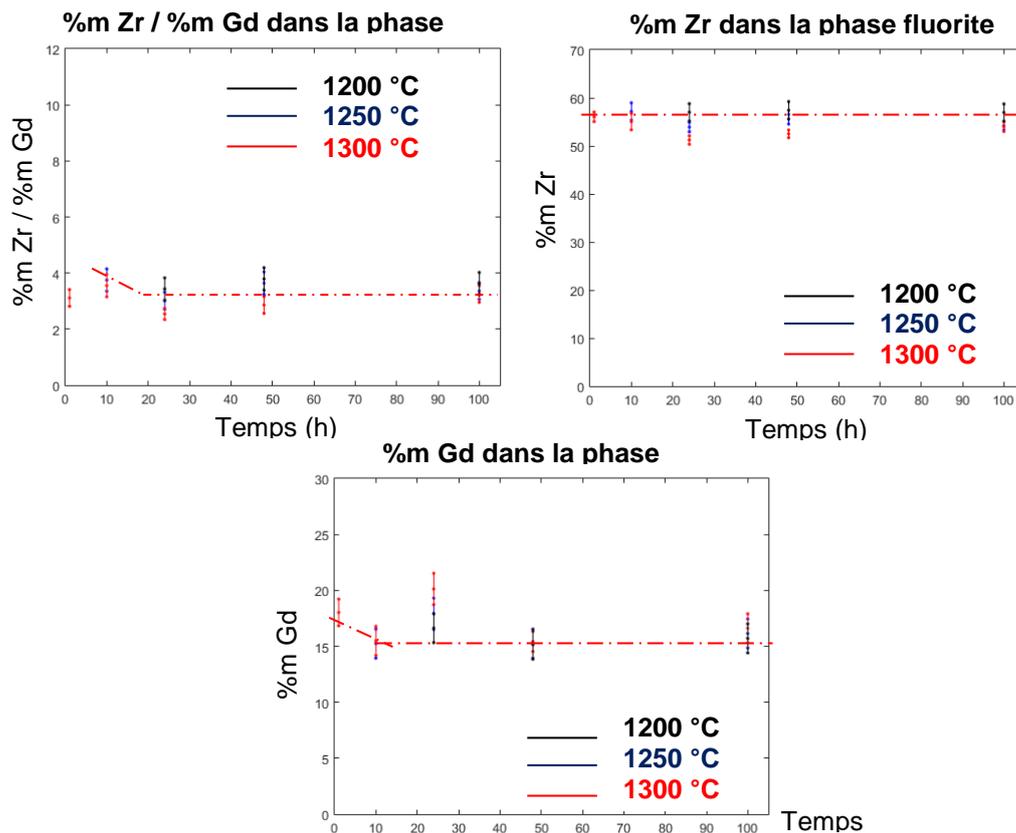


Figure 130 : Pourcentage massique du zirconium, du gadolinium et du ratio des pourcentages massiques du zirconium et du gadolinium dans la phase fluorite – analyses WDS

Quels que soient la température ou le temps d'interaction, le taux de zirconium de la phase fluorite ne varie pas, par contre le rapport %m Zr / %m Gd diminue et se stabilise aux forts temps d'interaction. Ce phénomène s'explique par la diminution de la concentration en gadolinium au sein de la phase fluorite. Les pourcentages massiques de magnésium, d'aluminium et de silicium sont nuls. Par contre, le taux de calcium est d'environ 2 %m. La phase fluorite est donc constituée d'une importante quantité de zirconium, de gadolinium et d'un peu de calcium (*cf. Annexes*). Kramer et al. l'ont aussi mis en évidence ([277]).

A noter que le mécanisme classique, largement publié dans la littérature (*cf. Chapitre 1*), d'attaque entre les CMAS et les systèmes zirconates est le suivant :

- (1) Dissolution du zirconate de terre rare jusqu'à saturation du verre résiduel en ions zirconium  $Zr^{4+}$  et terre rare  $RE^{3+}$
- (2) Puis reprécipitation de la phase apatite et d'une phase riche en zirconium contenant en solution solide des ions de terre rare  $RE^{3+}$ . Cette dernière phase peut être de structures fluorite ou monoclinique.

Ainsi, sur les graphes présentés ci-dessous, nous pouvons observer, pour de faibles temps d'interaction entre 1h et 10h, une variation du ratio Zr : RE traduisant sans doute ces phénomènes de dissolution-précipitation. Ensuite, pour des temps d'interaction plus longs ( $t > 10h$ ), il est possible que la structure fluorite continue à s'appauvrir en terre rare.

D'après la littérature (*cf. Chapitre 1*), le zirconate de gadolinium est de structure cristallographique pyrochlore désordonnée et peut subir une transition ordre-désordre menant à la formation d'une phase fluorite désordonnée. Cette transition de phase de la structure pyrochlore vers la phase fluorite désordonnée a lieu dans notre système.

Ces poudres aussi ont été analysées par diffraction des rayons X (cf. Figure 131) :

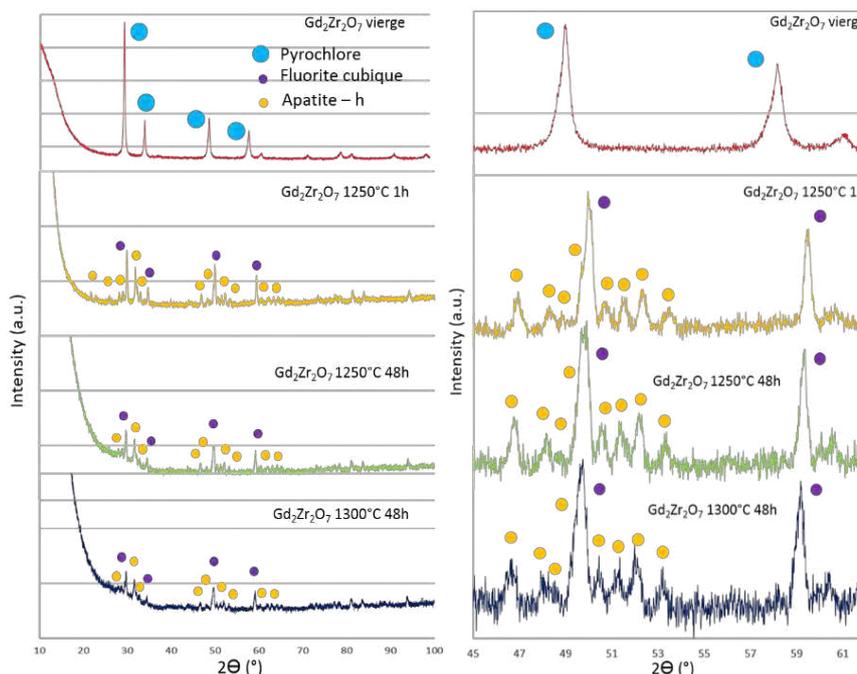


Figure 131 : Analyses DRX du mélange équimassique  $Gd_2Zr_2O_7$  / CMAS à différents temps et températures d'interaction

Ainsi, après traitement thermique, les phases apatite et fluorite sont formées, à noter que contrairement à l'yttrine, il ne reste pas de poudre de zirconate non attaquée.

Pour information, voici les paramètres de maille de la phase apatite  $Ca_2Gd_8(SiO_4)_6O_2$  (données non disponibles pour le système  $Ca_4Gd_6(SiO_4)_6O$ ) (cf. Tableau 12), c'est à partir de ces données que la phase apatite trouvée a été indexée :

Tableau 12 : Paramètres de mailles des phases apatites  $Ca_2Gd_8(SiO_4)_6O_2$

Phase apatite	$Ca_2Gd_8(SiO_4)_6O_2$
a (Å)	9.421
c (Å)	6.888
Fiche PDF N°	00-028-0212

Concernant la phase fluorite, celle-ci a été mise en évidence grâce au décalage des pics attribués à la structure pyrochlore vers les angles élevés. En diffraction des rayons X, la structure pyrochlore possède 5 pics caractéristiques : (111, 311, 331, 511, et 531). Ces pics vont se décaler vers les angles élevés à cause de la diminution du paramètre de maille qui dépend de la quantité de zirconium, or le zirconium a un rayon ionique plus faible que le gadolinium (cf. Chapitre 1).

Afin de justifier au mieux cette transformation de phases : pyrochlore désordonnée → fluorite désordonnée, des analyses Raman ont été réalisées (cf. Figure 132). La théorie des groupes prévoit 6 modes actifs en Raman pour l'oxyde de phase pyrochlore ordonnée (groupe d'espace  $Fd\bar{3}m$ ) :  $A1g \oplus E_g \oplus 4F2g$  et un seul mode (F2g) pour la structure fluorite désordonnée (groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$ ) (cf. Chapitre 1).

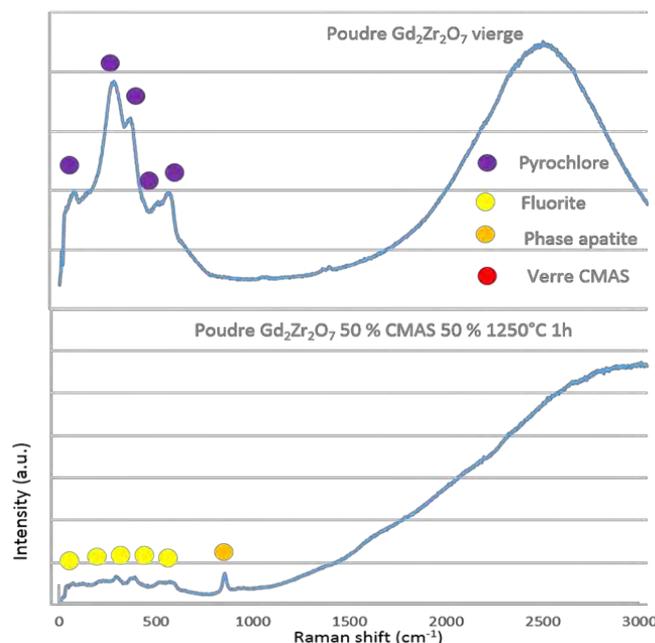


Figure 132 : Analyses Raman du mélange équimassique  $Gd_2Zr_2O_7$  / CMAS à différents temps et températures d'interaction

Cette analyse confirme bien que le zirconate de gadolinium initial est de structure pyrochlore désordonnée car l'analyse Raman ne montre que 4 modes et une atténuation des pics par rapport à un oxyde de structure pyrochlore ordonnée (cf. Chapitre 1). Après attaque CMAS, une atténuation des pics est observée traduisant ainsi la transition ordre-désordre entre la phase pyrochlore désordonnée initiale et la phase formée fluorite désordonnée.

- **Bilan de matière**

A partir de toutes ces analyses, les bilans de matières pour différents temps et températures d'interaction CMAS / anti-CMAS, peuvent être établis grâce aux pourcentages massiques (cf. Tableau 13). Les produits de réaction sont les phases **apatite** et **fluorite** et le **verre résiduel**.

Tableau 13 : Bilan de matière pour le système  $Gd_2Zr_2O_7$  C=CaO, S=SiO<sub>2</sub>, A=Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, M=MgO, G=Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Z=ZrO<sub>2</sub> (%m)

%m	Phase apatite					Phase fluorite				Verre résiduel						
	G	Z	C	S	O	Z	G	C	O	C	S	A	M	G	Z	O
<b>1200 °C</b>																
t = 100h	50,9	5,5	7,6	9,7	23,8	56,9	15,7	1,9	23,6	21,1	20,2	5,8	1,9	7,4	3,4	40,2
<b>1250 °C</b>																
t = 100h	53,7	4,0	6,4	9,2	22,6	54,2	16,1	1,8	22,4	20,3	20,0	7,0	3,8	4,6	2,3	41,1
<b>1300 °C</b>																
t = 100h	52,3	3,5	6,3	9,8	22,8	54,0	16,6	1,6	22,6	20,0	20,1	6,6	3,7	4,9	2,4	40,8

❖ À 100h à 1200 °C :



❖ A 100h à 1250 °C :



❖ A 100h à 1300 °C :



Les bilans de matière confirment la présence de défauts comme des lacunes cationiques ou des sites interstitiels anioniques largement cités dans la littérature (cf. Figure 53). En effet, la phase apatite formée diffère de celles de type  $\text{Ca}_2\text{Gd}_8$  ou  $\text{Ca}_4\text{Gd}_6$  et elle est substituée par du zirconium.

A noter que contrairement à l'yttrine, il ne reste plus de poudre de zirconate de gadolinium non transformé dès une heure de réaction.

### c) Système n° 3 : le zirconate d'yttrium $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

#### • Vue d'ensemble

Ce système est riche en produits de réaction formés : phase pyrochlore en cours de dissolution, phases métastables avec différentes compositions, phase apatite, phase fluorite, verre de CMAS fondu et variation de composition locale dans le verre (cf. Figure 133). Ces phases ont été mises en évidence par microscopie et par cartographie et analyses WDS par microsonde FEG Castaing. Les descriptions des phases métastables, la variation locale de composition du verre seront données en Annexes afin de simplifier la lecture de ce chapitre.

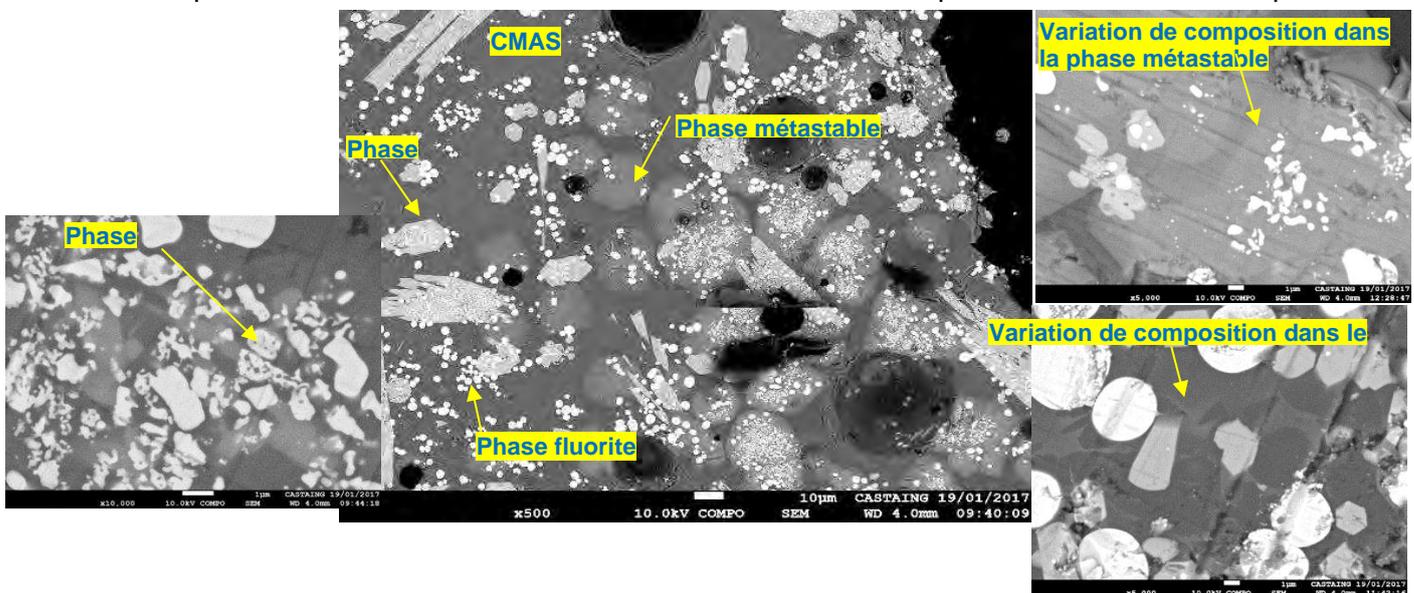


Figure 133 : Rappel des principaux états du système anti-CMAS  $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

Lors des analyses à la microsonde Castaing, différentes formes de phases « apatites » ont été mises en évidence (cf. Figure 134). En effet, la formation de la phase apatite a pu être observée, il semblerait que les phases métastables sous forme de gros hexagones gris foncé

deviennent des lamelles ou des hexagones gris foncé de phase pseudo-apatite, et pour finir des lamelles et des hexagones classiques de contraste gris clair de phase apatite.

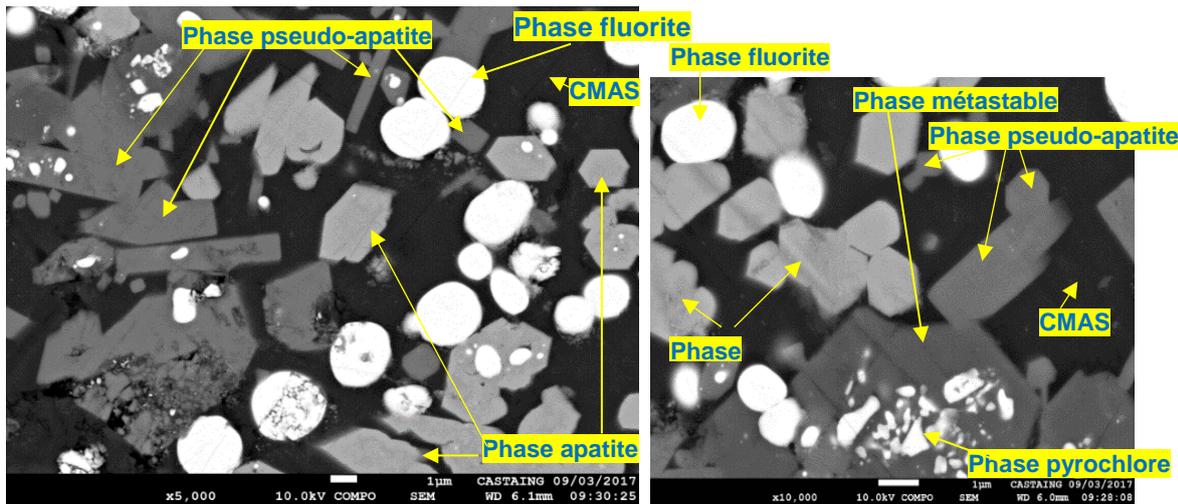
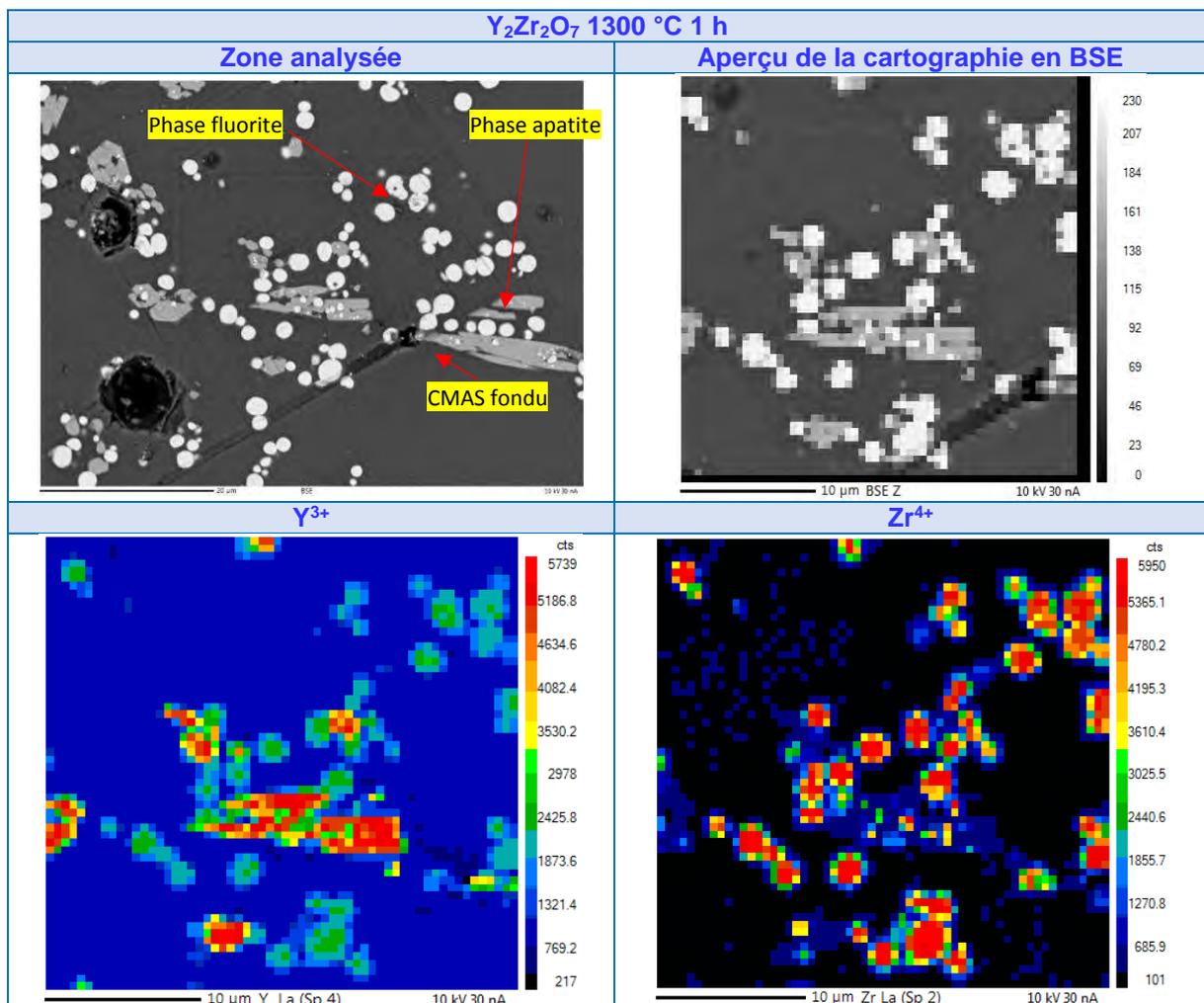


Figure 134 : Observations de la formation de la phase apatite

Ces phases sont donc analysées par microsonde Castaing pour déterminer leurs compositions exactes et les résultats sont présentés en *Annexes*.

Plusieurs cartographies ont été réalisées pour montrer la répartition des éléments au sein des produits formés à 1300 °C pendant 1h (cf. Figure 135) :



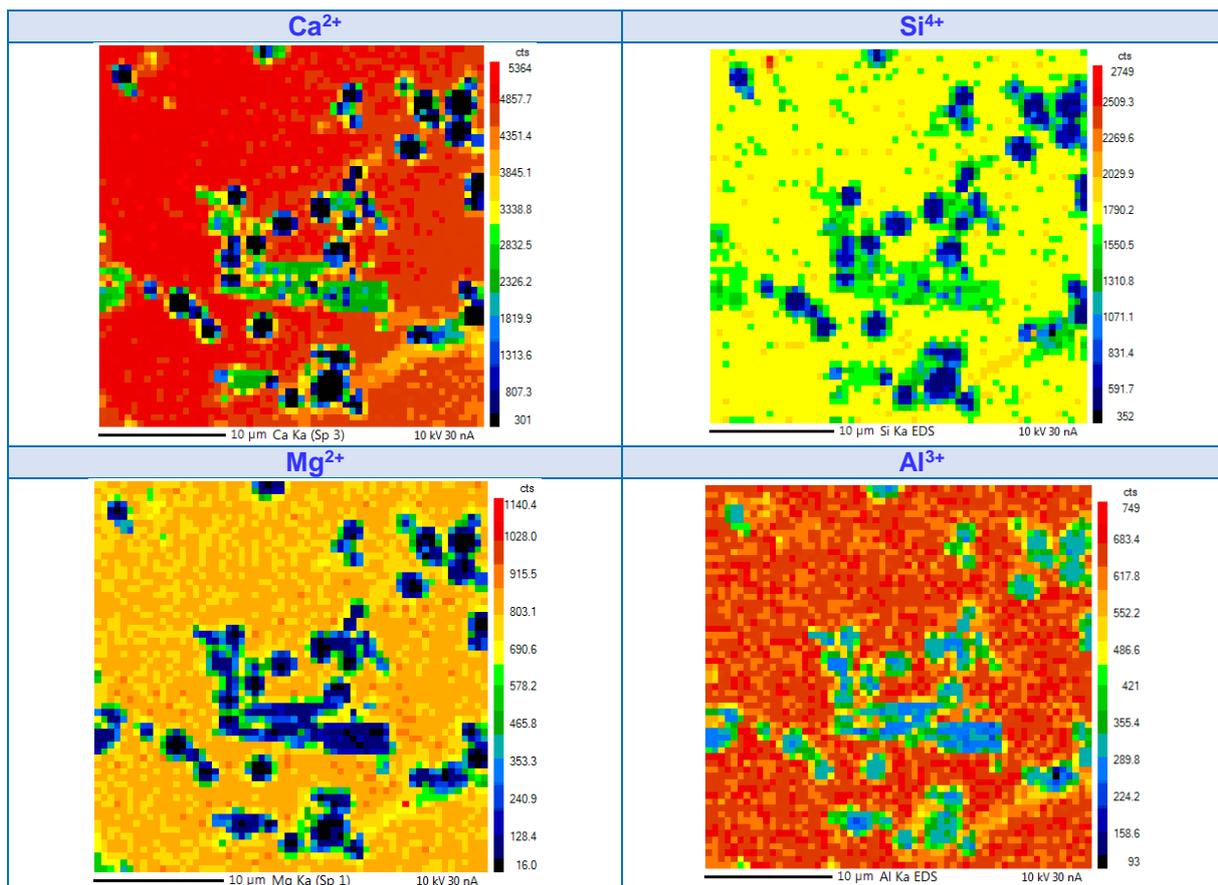


Figure 135 : Cartographie WDS d'Y<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> après interaction avec le CMAS fondu à 1300 °C pendant 1 h

L'yttrium est présent en grande quantité dans les lamelles de phase apatite et en moindre quantité dans les grains sphériques de la phase fluorite. Le zirconium est seulement présent dans la phase fluorite. Le calcium et le silicium sont en grandes quantités dans le verre fondu de CMAS et en moindres concentrations dans la phase apatite. Enfin, l'aluminium et le magnésium sont seulement présents dans le verre silicaté, ils ne participent pas ou très peu à la formation des produits de réaction.

- Evolution de la composition du verre

Les concentrations en yttrium et en zirconium dans le verre fondu de CMAS ont été déterminées par analyses WDS (cf. Figure 136).

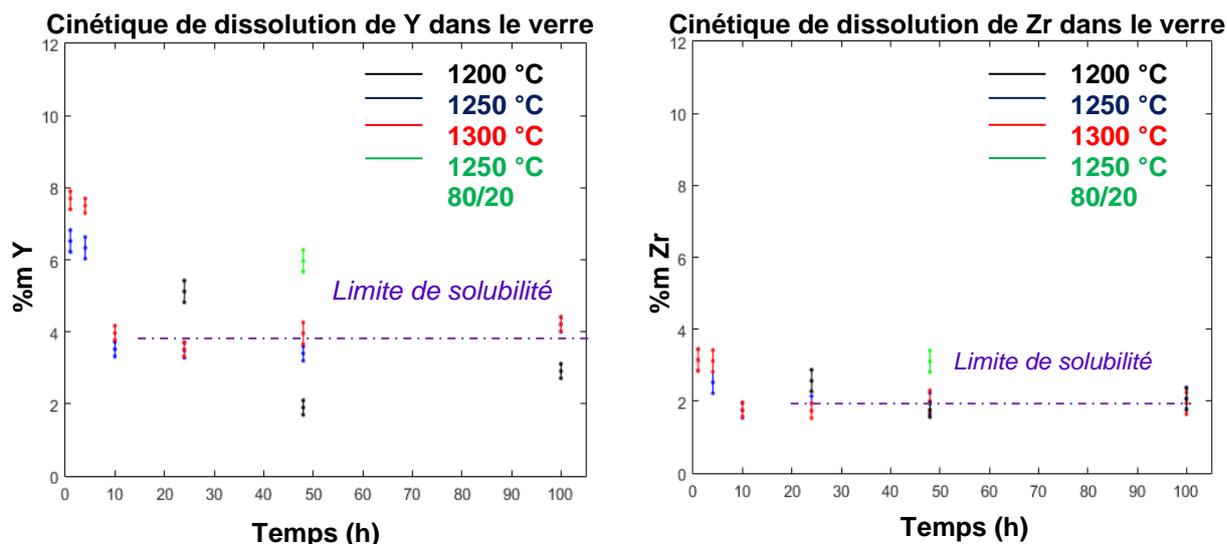


Figure 136 : Cinétique de dissolution de l'yttrium dans le verre fondu de CMAS – analyses WDS

Ainsi, comme pour les deux systèmes précédents, les pourcentages d'yttrium et de zirconium diminuent et atteignent un palier à des temps d'interaction élevés. Ce palier traduit l'équilibre atteint entre la formation des phases apatite et fluorite et le verre silicaté.

Comme pour le zirconate de gadolinium, les limites de solubilité de l'yttrium et du zirconium sont données ci-dessous (cf. [Tableau 14](#)), néanmoins, ces données ne sont pas assez précises pour le calcul des énergies d'activation.

Tableau 14 : Limites de solubilité

	1200 °C	1250 °C	1300 °C
%m Y	3.3 (±0.2)	3.7 (±0.2)	3.9 (±0.2)
%m Zr	2.1 (±0.3)	2.0 (±0.3)	1.9 (±0.3)

- **Evolution de la composition de la phase apatite**

L'yttrium peut former plusieurs types de phases apatites comme :  $\text{Ca}_4\text{Y}_6(\text{SiO}_4)_6\text{O}$  et  $\text{Ca}_2\text{Y}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  (cf. [Diagramme de phases Chapitre 1](#)). L'yttrine forme la phase apatite  $\text{Ca}_2\text{Y}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ . Or d'après le pourcentage massique d'yttrium (cf. [Tableau 8](#)) de la phase théorique  $\text{Ca}_4\text{Y}_6(\text{SiO}_4)_6\text{O}$ , le zirconate d'yttrium forme cette phase après une interaction avec les CMAS (cf. [Figure 137](#)).

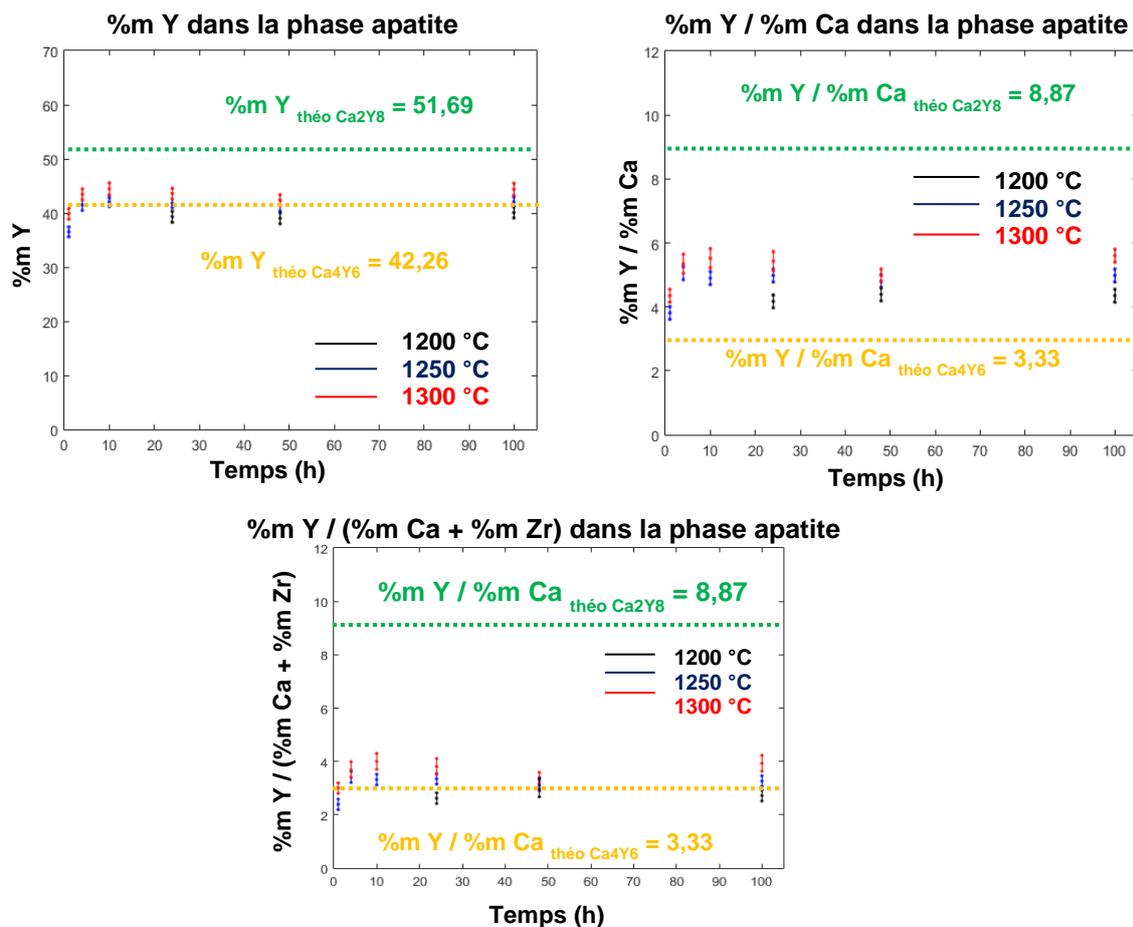


Figure 137 : Pourcentage massique de l'yttrium et ratio des pourcentages massiques de l'yttrium et du calcium dans la phase apatite – analyses WDS

Néanmoins, le ratio (Y : Ca) expérimental ne correspond pas à la valeur théorique. Par contre, cette phase apatite obtenue est composée également de zirconium (*cf. Annexes*). En tenant compte de cet élément, le ratio (Y : (Ca+Zr)) est calculé et se rapproche du taux théorique pour %m Y / %m Ca (le calcul théorique n'est pas exact mais il est donné à titre indicatif). Ainsi, la phase apatite est de type  $\text{Ca}_4\text{Y}_6$  avec une partie du calcium substituée par le zirconium.

La formulation de la phase apatite formée à partir du zirconate d'yttrium serait donc du type  $\text{Ca}_{4-x}\text{Zr}_x\text{Y}_6(\text{SiO}_4)_6\text{O}$ .

La phase apatite a aussi été analysée avec la microsonde pour déterminer sa composition exacte (*cf. Annexes*).

Comme attendu, cette phase ne contient pas d'aluminium et de magnésium. Cette phase est composée d'environ 41 %m d'yttrium, 4 %m de zirconium, 8 %m de calcium et de 12 %m de silicium. Pour remarque, le taux de zirconium décroît énormément dans la phase apatite entre 1200 °C et 1300 °C, alors que le taux d'yttrium augmente progressivement. Le calcium semble aussi diminuer entre 1200 °C et 1300 °C. Le taux de silicium reste stable.

Pour ce système, c'est la phase apatite de type  $\text{Ca}_4\text{Y}_6$  qui est formée. Celle-ci est substituée par du zirconium probablement sur les sites du calcium.

D'autre part, comme cela sera précisé ci-après, une partie de l'yttrium est piégé dans la phase fluorite et la proportion d'yttrium présente initialement dans le système de zirconate d'yttrium est inférieure à celle dans le système d'yttrine (4.2 mmol d'yttrium par gramme de

zirconate d'yttrium contre 8.8 mmol d'yttrium par gramme d'yttrine). Ces deux paramètres vont dans le sens de la formation d'une phase moins riche en yttrium, de type  $\text{Ca}_4\text{Y}_6$ , après interaction du CMAS modèle avec le zirconate d'yttrium, alors que l'yttrine forme la phase apatite riche en yttrium de type  $\text{Ca}_2\text{Y}_8$ .

- **Evolution de la composition de la phase fluorite**

La phase fluorite a été analysée avec la microsonde FEG de Castaing (cf. Figure 138).

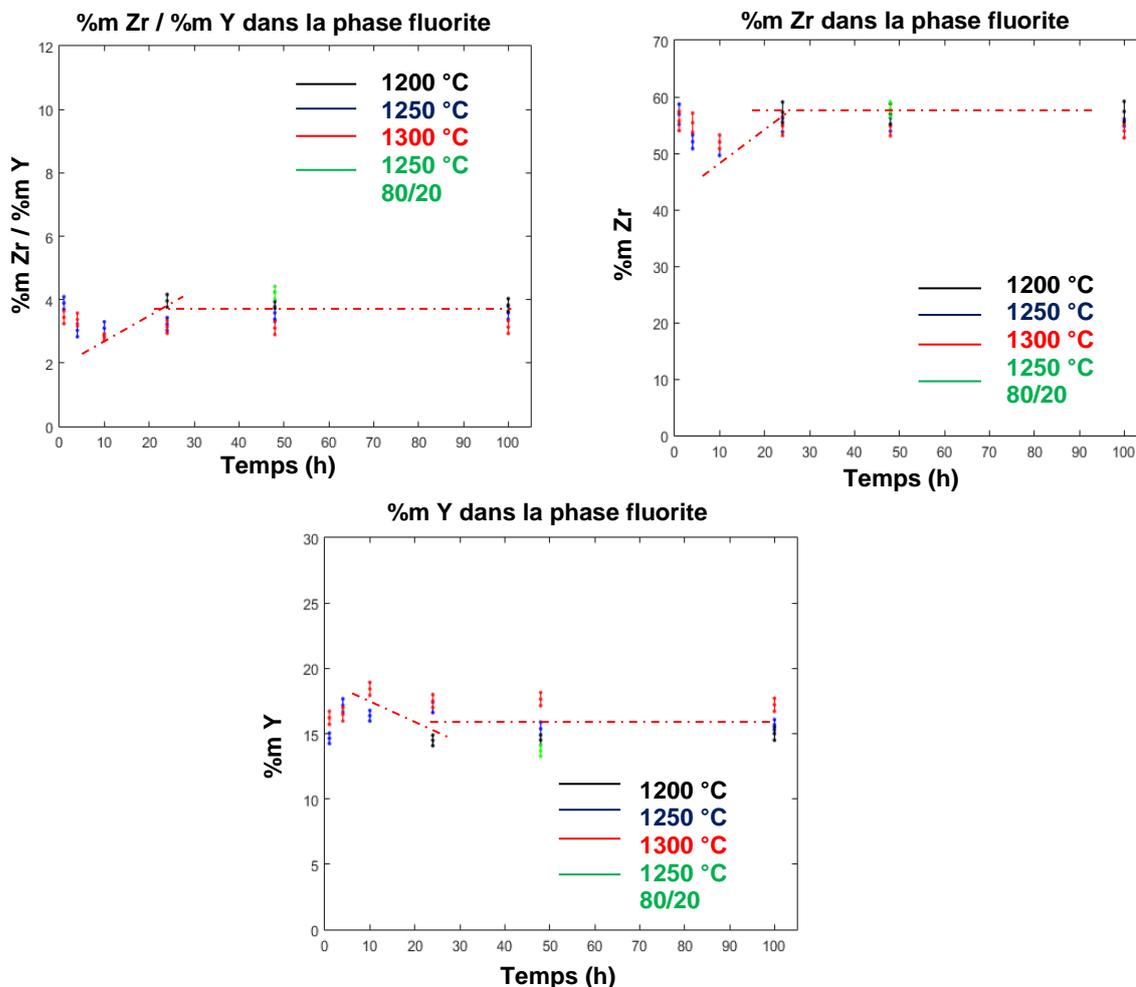


Figure 138 : Pourcentage massique du zirconium, d'yttrium et du ratio des pourcentages massiques du zirconium et d'yttrium dans la phase fluorite – analyses WDS

La phase initiale de zirconate d'yttrium est de structure fluorite désordonnée mais certaines études (cf. Chapitre 1) placent ce système à la limite de la transition ordre-désordre entre la structure pyrochlore désordonnée et la structure fluorite désordonnée. Ainsi, il est possible que notre système soit composé d'un mélange de phases pyrochlore désordonnée et de fluorite désordonnée. Ceci devra être vérifié par analyses Raman et par diffraction des rayons X (cf. Chapitre 1).

Comme pour le zirconate de gadolinium, la transition ordre-désordre semble être confirmée par l'analyse des pourcentages d'yttrium, de zirconium et de leur ratio. En effet, le taux de zirconium de la phase fluorite ne varie pas, par contre le ratio de (Zr : Y) diminue et se stabilise aux forts temps d'interaction. Ce phénomène s'explique par la diminution de la concentration en yttrium au sein de la phase fluorite. A de faibles temps d'interaction [1 h – 4 h], il se peut que le système ne soit pas complètement stabilisé et qu'il y ait des phénomènes

de dissolution et de re-précipitation au sein de la phase fluorite. De plus, cette phase est aussi composée de calcium (*cf. Annexes*).

Les pourcentages massiques de magnésium, d'aluminium et de silicium sont nuls. Par contre, le taux de calcium est d'environ 1 %m. La phase fluorite est donc constituée d'une importante quantité de zirconium, de gadolinium et d'un peu de calcium.

Pour information, le mécanisme, couramment utilisé dans la littérature (*cf. Chapitre 1*), d'attaque entre les CMAS et les systèmes zirconates est le suivant :

- (1) Dissolution du zirconate de terre rare jusqu'à saturation du verre de CMAS résiduel en ions zirconium  $Zr^{4+}$  et terre rare  $RE^{3+}$
- (2) Ensuite, reprécipitation de la phase apatite et d'une phase riche en zirconium contenant en solution solide des ions de terre rare  $RE^{3+}$ . Cette dernière phase est une structure fluorite ou monoclinique.

Sur les graphes présentés ci-dessus, nous pouvons observer, pour de faibles temps d'interaction entre 1h et 10h, une variation du ratio Zr : RE traduisant sans doute ces phénomènes de dissolution-précipitation. Ensuite, pour des temps d'interaction plus longs ( $t > 10h$ ), il est possible que la structure fluorite continue à s'appauvrir en terre rare.

Ces poudres aussi ont été analysées par diffraction des rayons X (*cf. Figure 139*) :

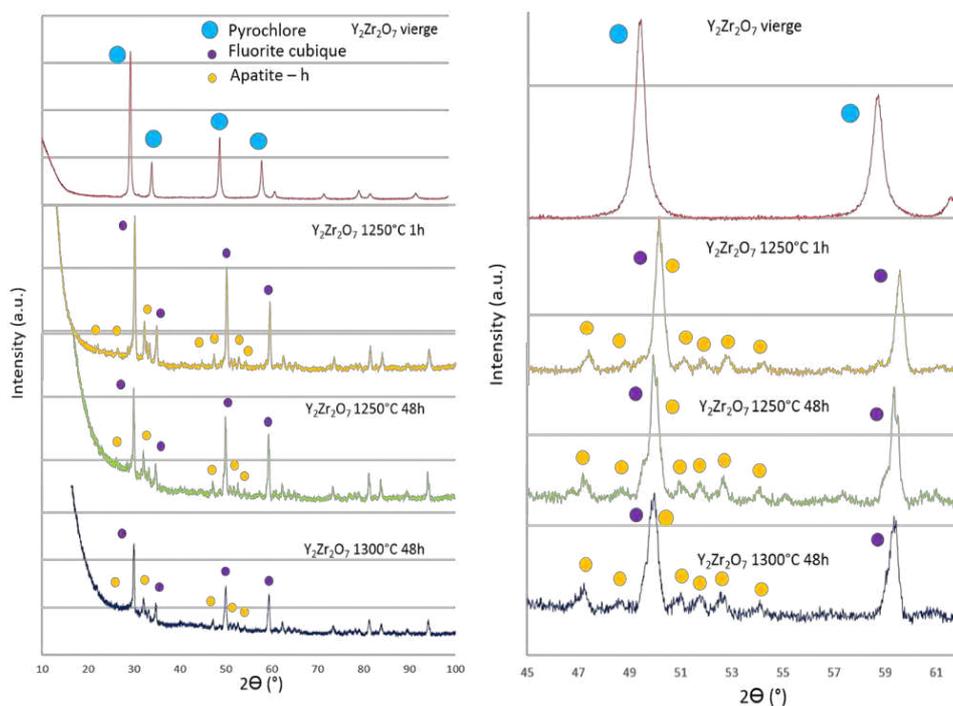


Figure 139 : Analyses DRX du mélange équimassique  $Y_2Zr_2O_7$  / CMAS à différents temps et températures d'interaction

Ainsi, après traitement thermique, les phases apatite et fluorite sont formées, à noter que contrairement à l'yttrine, il ne reste pas de poudre de zirconate d'yttrium non attaquée.

Pour information, voici les paramètres de maille des phases apatites  $Ca_4Y_6(SiO_4)_6O$  et  $Ca_2Y_8(SiO_4)_6O_2$  (*cf. Tableau 15*), c'est à partir de ces données que la phase apatite trouvée a été indexée, comme précisé précédemment les analyses par DRX ne permettent pas de distinguer ces deux phases :

Tableau 15 : Paramètres de mailles des phases apatites  $\text{Ca}_2\text{Y}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  et  $\text{Ca}_4\text{Y}_6(\text{SiO}_4)_6\text{O}$

Phase apatite	$\text{Ca}_4\text{Y}_6(\text{SiO}_4)_6\text{O}$	$\text{Ca}_2\text{Y}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$
a (Å)	9.356	9.36
c (Å)	6.793	6.78
Fiche JPCDS N°	00-027-0093	04-006-0319

Concernant la phase fluorite, celle-ci a été mise en évidence grâce au décalage des pics attribués à la structure pyrochlore vers les angles élevés (cf. Chapitre 1), comme pour le système du zirconate de gadolinium, même si ce déplacement semble moins important pour le zirconate d'yttrium.

Des analyses Raman ont été réalisées (cf. Figure 140). La théorie des groupes prévoit 6 modes actifs en Raman pour un oxyde pyrochlore ordonné (groupe d'espace  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ ) :  $(\text{A}1\text{g} \oplus \text{Eg} \oplus 4\text{F}2\text{g})$  et un seul mode (F2g) pour la structure fluorite désordonnée (groupe d'espace  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ ) (cf. Chapitre 1).

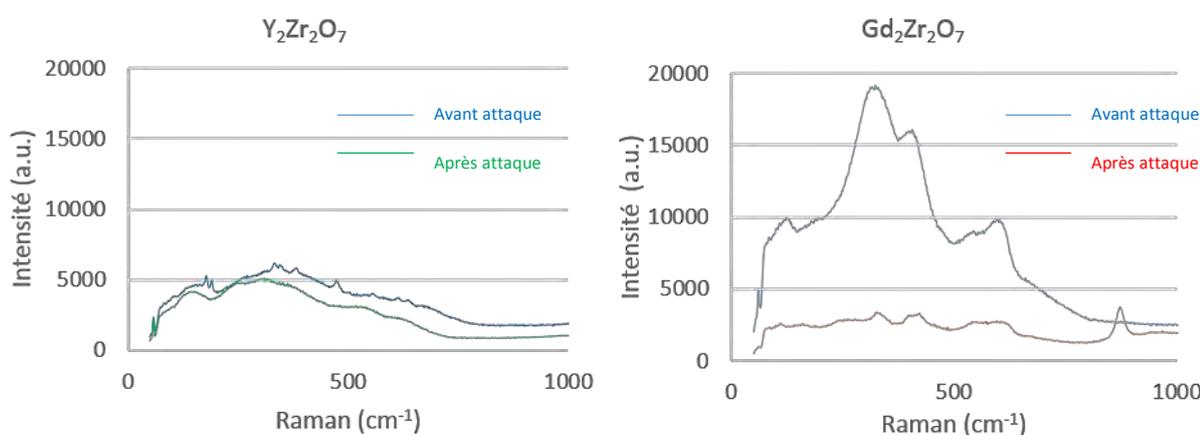


Figure 140 : Analyses Raman et comparaison entre les systèmes de zirconate d'yttrium et de zirconate de gadolinium

Contrairement au système anti-CMAS de zirconate de gadolinium où il y a une réelle différence entre les courbes obtenues avant et après attaque par les CMAS confirmant le changement de structure d'une phase pyrochlore désordonnée vers une phase fluorite désordonnée et la transition ordre-désordre, il n'y a ici qu'une légère différence, démontrée par une atténuation de la courbe et la disparition des pics des modes attribués à la pyrochlore désordonnée, entre les analyses obtenues par Raman avant et après attaque par les CMAS pour le zirconate d'yttrium.

Ainsi, alors que le zirconate de gadolinium est de structure initiale pyrochlore désordonnée et se transforme sous l'action des CMAS en fluorite désordonnée ; le zirconate d'yttrium est initialement un mélange de phases pyrochlore désordonnée (en faible quantité) et fluorite désordonnée. Après action des CMAS, le zirconate d'yttrium est de structure fluorite désordonnée.

Ces hypothèses semblent être confirmées grâce à l'analyse par diffraction des rayons X, on observe bien un changement de phases de ces systèmes après attaque par les CMAS. En effet, les pics se déplacent vers les angles les plus élevés même si ce déplacement semble être moins important pour le système de zirconate d'yttrium (cf. Figure 141).

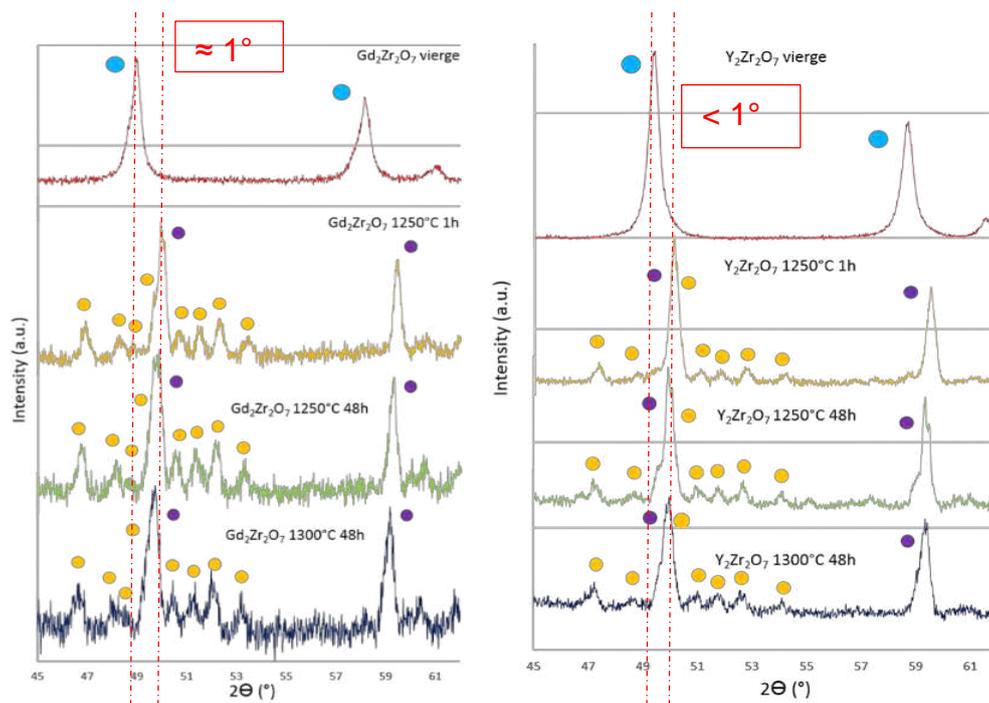


Figure 141 : Analyses par diffraction des rayons X et comparaison entre les systèmes de zirconate de gadolinium et de zirconate d'yttrium

- **Bilan de matière**

A partir de toutes ces analyses, les bilans de matière aux différents temps et températures de réaction peuvent être établis à partir des pourcentages massiques (cf. *Tableau 16*). Les produits de réaction sont les phases **apatite** et **fluorite** et le **verre résiduel**. A 1200 °C, une **phase métastable** est observée.

Tableau 16 : Bilan de matière pour le système  $Y_2Zr_2O_7$  C=CaO, S=SiO<sub>2</sub>, A=Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, M=MgO, Y=Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Z=ZrO<sub>2</sub> (%m)

%m	Phase apatite					Phase fluorite				Phase métastable						Verre résiduel							
	Y	Z	C	S	O	Z	Y	C	O	Y	Z	C	S	A	M	O	C	S	A	M	Y	Z	O
<b>1200 °C</b>																							
t = 100h	40,1	5,5	9,2	12,5	30,8	57,4	15,0	1,3	25,2	18,3	6,6	13,6	13,9	5,5	4,3	36,2	21,3	21,7	7,0	2,5	2,9	2,1	42,6
<b>1250 °C</b>																							
t = 100h	42,0	4,4	8,4	12,3	30,8	56,1	15,7	1,0	24,9								21,1	19,5	6,5	4,0	4,2	2,1	43,9
<b>1300 °C</b>																							
t = 100h	44,4	3,4	7,9	12,5	30,6	53,9	17,2	1,0	24,4								21,1	20,1	6,8	3,9	4,2	1,9	41,8

❖ À 100h à 1200 °C :



❖ A 100h à 1250 °C :



❖ A 100h à 1300 °C :



Ainsi, la phase apatite formée est de type  $\text{Ca}_4\text{Y}_6$  substituée par du zirconium. De plus, il semblerait que les bilans de matière confirment la présence de défauts comme des lacunes cationiques ou des sites interstitiels anioniques largement cités dans la littérature (cf. Figure 53).

#### d) Conclusion sur ces systèmes anti-CMAS

Dans le cas du système « yttrine », celle-ci consomme donc tout le calcium disponible (très peu de verre restant dans les produits de réaction) pour former la phase apatite de type  $\text{Ca}_2\text{Y}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ .

Le **zirconate de gadolinium**, de structure initiale **pyrochlore désordonnée**, forme une phase apatite substituée par du zirconium de type  $\text{Gd}_{6-y}\text{Zr}_y[\text{Gd}_{2-(2z+y)/3}\text{Ca}_{2+z}](\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  avec  $y \geq z$  et une phase **fluorite désordonnée**  $\text{Zr}_2\text{Gd}_{2-x}\text{O}_7$  avec un large excès de zirconium, de gadolinium et un peu de calcium. La phase apatite piège beaucoup de calcium mais pas suffisamment pour atteindre le pourcentage théorique de calcium.

Le **zirconate d'yttrium**, composé d'un mélange de phases **pyrochlore désordonnée et de fluorite désordonnée**, forme une phase apatite stabilisée par du zirconium  $\text{Ca}_{4-x}\text{Zr}_x\text{Y}_6(\text{SiO}_4)_6\text{O}$ , le zirconium substitue le calcium et cela permet d'atteindre les pourcentages théoriques de la phase apatite de type  $\text{Ca}_4\text{Y}_6$  ; et la phase **fluorite désordonnée**  $\text{Zr}_2\text{Y}_{2-x}\text{O}_7$  contenant un large excès de zirconium, d'yttrium et d'une faible quantité de calcium. Cette phase semble être le meilleur piège à calcium car les pourcentages obtenus correspondent aux pourcentages théoriques (cf. Figure 142).

La participation du zirconium, à la formation des produits de réaction, est ambivalente pour l'effet anti-CMAS du système : délétère par la diminution de la proportion de calcium piégé, favorable par la possibilité de former des produits de réaction solides dès des proportions faibles de CMAS. Un des objectifs des essais sur pastilles et sur revêtements sera d'évaluer l'effet du zirconium en conditions d'infiltration CMAS.

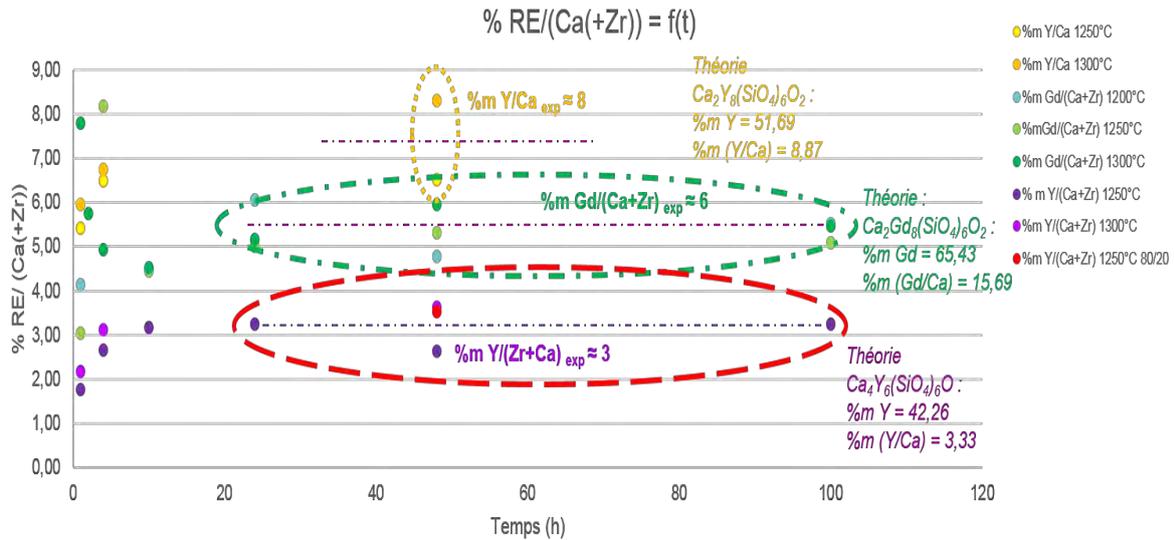


Figure 142 : Conclusion sur ces systèmes anti-CMAS

En effet, il faut environ quatre ions yttrium pour un ion calcium dans le cas de l'yttrine, environ 2.8 ions gadolinium pour un ion calcium pour le zirconate de gadolinium et 2.5 ions yttrium pour un ion calcium pour le zirconate d'yttrium (cf. Tableau 17).

Tableau 17 : Récapitulatif sur le nombre d'ions calcium par terre rare RE<sup>3+</sup>

		Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gd <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Y <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
Valeurs théoriques	1 Ca <sup>2+</sup>	4 Y <sup>3+</sup>	4 Gd <sup>3+</sup>	1.5 Y <sup>3+</sup>
Valeurs expérimentales	1 Ca <sup>2+</sup>	4 Y <sup>3+</sup>	2.8 Gd <sup>3+</sup>	2.5 Y <sup>3+</sup>

Pour information, cette substitution du zirconium dans le réseau de la phase apatite provoque un changement de couleur dans la poudre obtenue après attaque par les CMAS, cette poudre prend une légère teinte rosée (cf. Figure 143).

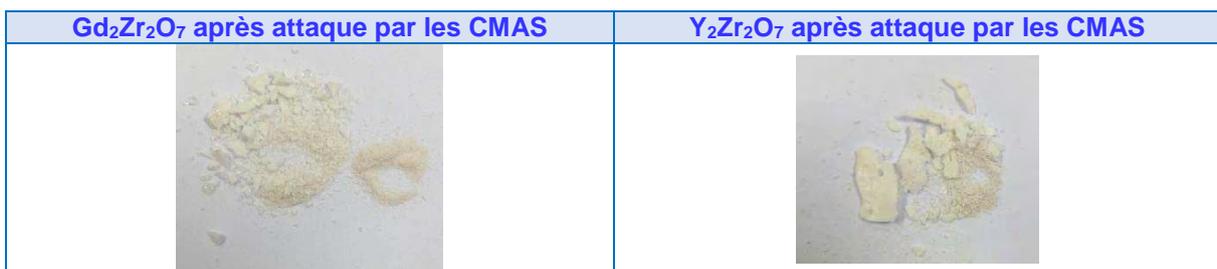


Figure 143 : Substitution des phases apatites : poudre de couleur rosée

Soulignons par ailleurs qu'il serait intéressant d'étudier les interactions entre les systèmes anti-CMAS et le CMAS avec des mélanges moins chargés en terre rare afin de compléter cette étude. Il serait également judicieux d'analyser les produits de réaction formés et le verre résiduel de CMAS après de faibles temps d'attaques inférieurs à 1h par exemple pour identifier les zones d'interaction préférentielle.

### 3. Etude de la microstructure des produits de réaction obtenus après interaction entre le système anti-CMAS et le CMAS

Une fois les produits principaux de réactions identifiés et leurs compositions déterminées, l'analyse morphologique sur des mélanges équimassiques de systèmes anti-CMAS/CMAS portés à différentes températures : 1250 °C et 1300 °C pendant des durées variant de 1 h jusqu'à 100 h, est présentée de manière à décrire les produits de réaction formés en termes de taille et de proportion. Les produits observés sont les phases principales décrites précédemment (poudre initiale, phases apatites, phases fluorites) ainsi que des phases que nous supposons métastables et qui ne sont pas répertoriées dans la littérature.

#### a) Système n° 1 : l'yttrine $Y_2O_3$

Ainsi, le système d'yttrine a subi une dégradation à 1250 °C avec le CMAS modèle (*cf. Figure 144*).

Ci-dessous, sont présentées, sur une frise chronologique, les différentes étapes de la transformation du système d'yttrine  $Y_2O_3$  mis en contact avec le CMAS à 1250 °C :

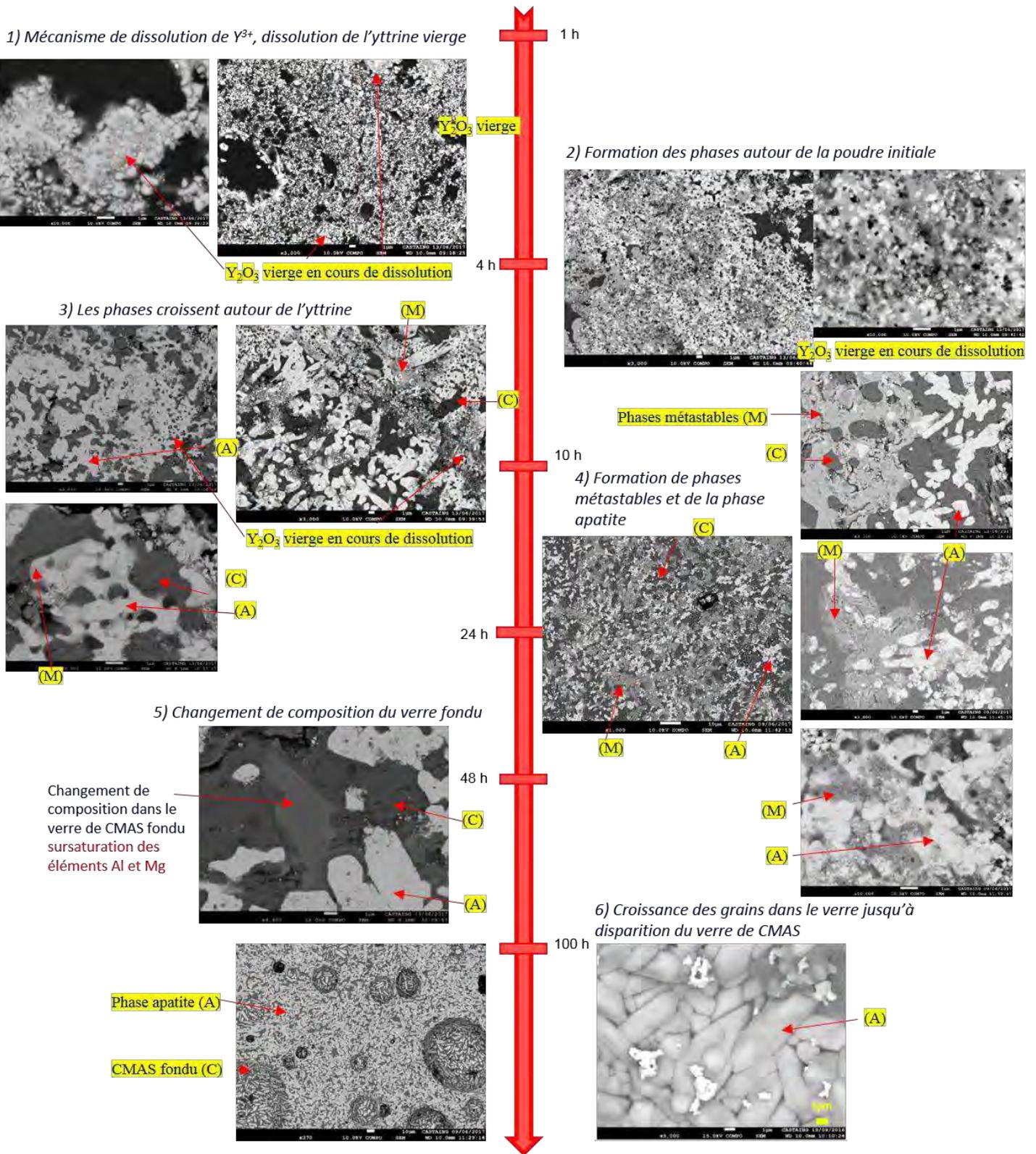


Figure 144 : Frise chronologique du système d'yttrine Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mis en contact avec le CMAS à 1250 °C

D'après cette étude, il est compliqué de conclure exactement sur l'état du système pour une durée fixée. En effet, il est possible que l'état de nucléation ne soit pas identique pour chaque grain de poudre d'yttrine mis en contact avec le verre silicaté. Par exemple, il est possible d'observer différentes étapes de dégradation de l'yttrine jusqu'à la formation de la phase apatite sur un seul cristal (cf. Figure 145) : (1) les particules intactes d'yttrine sont piégées dans le verre de CMAS, (2) ces particules subissent une « dissolution » dans le verre et (3) la phase apatite se forme dans le CMAS. Ainsi, des états transitoires peuvent être observés et vont servir à mieux comprendre quels sont les mécanismes d'action anti-CMAS. Pour conclure et avancer des hypothèses sur les mécanismes, l'étude microscopique a été réalisée sur plus d'une vingtaine de cristaux par le biais d'un grand nombre de clichés microscopiques MEB-FEG.

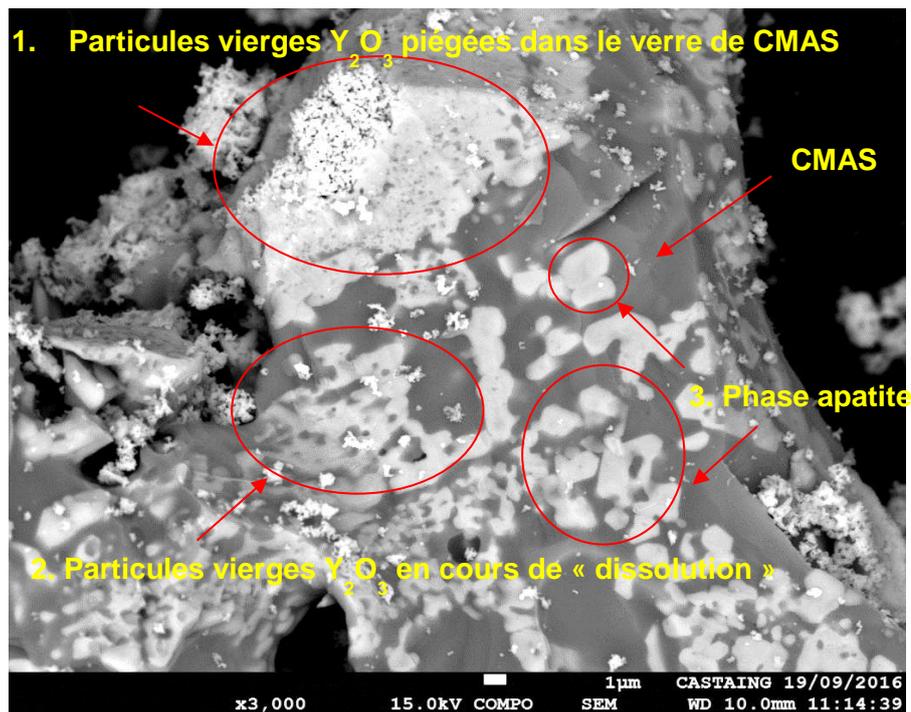


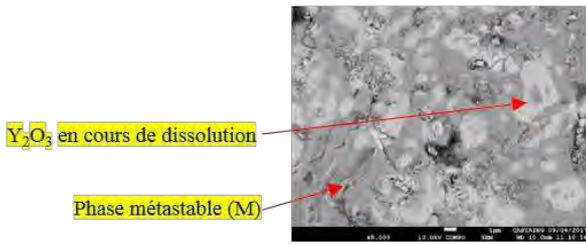
Figure 145 : Observation d'une zone à l'état transitoire : évolution de la dégradation de l'yttrine jusqu'à la formation de la phase apatite – 1h 1250 °C

D'après ces premières observations, le système anti-CMAS vierge de couleur blanche est piégé dans le verre silicaté et subit une « dissolution ». Il s'agit de la dissolution de l'ion yttrium au sein du verre de CMAS qui est de contraste noir ou gris foncé. Des phases métastables gris clair et difformes se forment autour de cette yttrine. Ces phases métastables sont riches en yttrium mais pas suffisamment pour former une phase apatite. (Ces phases sont observées après refroidissement du système, pour le moment, il nous est difficile de savoir si elles se forment à hautes températures ou lors du refroidissement). Au cours du temps et grâce à la dissolution progressive de l'yttrium au sein du verre, ces phases s'enrichissent en yttrium et forment des hexagones gris clair de taille conséquente. Lorsque le taux d'yttrium a atteint un seuil critique (limite de solubilité), la phase apatite se forme au sein de ces phases métastables. La phase apatite est de forme lamellaire ou hexagonale (observation de la section de la lamelle) et de contraste gris très clair voire blanc. Cette phase apatite et les phases métastables pompent les ions calcium et silicium pour se former et atteindre la bonne stœchiométrie. Ainsi, le verre de CMAS se retrouve localement appauvri en ions calcium et silicium. A cause de cet appauvrissement, la composition du verre est perturbée, en effet, les ions de magnésium et d'aluminium se retrouvent donc en sursaturation par rapport à ces deux éléments, entraînant ainsi un changement de composition du verre

localement représenté par une variation de contraste du verre de CMAS. Ce phénomène se produit parallèlement à la formation des phases métastables et apatite. Au bout de 48 h, les phases métastables ont laissé la place à la phase apatite qui voit la taille de ses grains croître et la proportion de verre de CMAS commence à diminuer. Finalement, au bout de 100 h, il n'y a quasiment plus de verre de CMAS, les grains de phase apatite coalescent et recouvrent l'ensemble des cristaux.

Ce système a également été étudié à 1300 °C (*cf. Figure 146*). Sont présentées, ci-après, les différentes étapes de la transformation du système d'yttrine  $Y_2O_3$  mis en contact avec le CMAS à cette température.

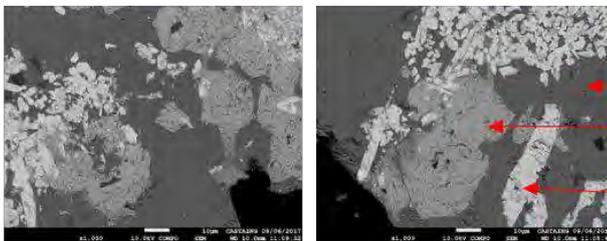
1) Mécanisme de dissolution de  $Y^{3+}$ , dissolution de l'yttrine vierge



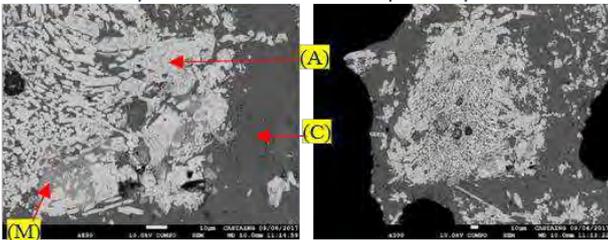
3) Formation des phases métastables autour de l'yttrine en cours de dissolution



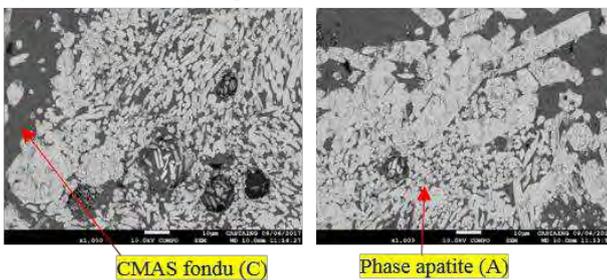
5) Les phases métastables deviennent hexagonales



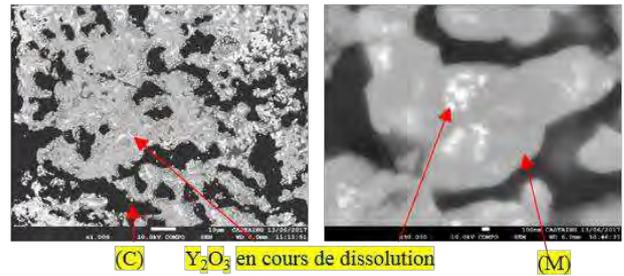
7) Formation d'amas de phase apatite : au centre mélange de résidus de phases métastables et de phase apatite



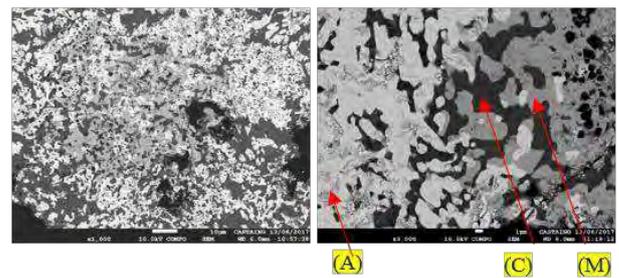
9) Expansion des amas dans le verre jusqu'à leur disparition progressive avec formation de grains de phase apatite de plus en plus gros



2) Formation des phases autour de la poudre initiale



4) Formation des phases métastables et de la phase apatite



6) Changement de composition du verre fondu



8) Au centre des amas : petits grains de phase apatite, sur le pourtour des amas : grains de phase apatite plus gros



10) Croissance des grains de phase apatite dans le verre jusqu'à disparition du verre de CMAS

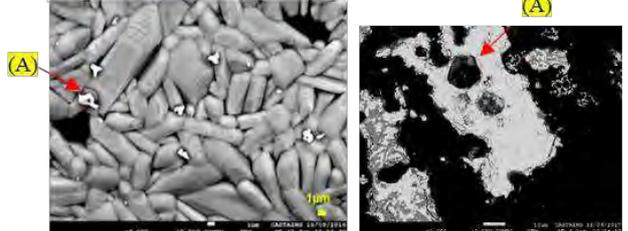


Figure 146 : Frise chronologique du système d'yttrine  $Y_2O_3$  mis en contact avec le CMAS à  $1300\text{ }^\circ\text{C}$

Ainsi, le mécanisme observé à  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  est identique à celui décrit précédemment pour une température d'interaction de  $1250\text{ }^\circ\text{C}$ .

La cinétique de formation des produits de réaction est, en revanche, accélérée. Deux étapes peuvent néanmoins être ajoutées **(1)** la formation de la phase apatite sous forme d'amas de particules où au centre se concentre un mélange de phases métastables et d'yttrine en cours de dissolution ; **(2)** la croissance des grains de la phase apatite est plus avancée en périphérie des amas par rapport au centre. Il est probable qu'il y ait une agglomération de plusieurs petits grains de phase apatite pour pouvoir former les grains plus gros, par mécanisme de type mûrissement d'Ostwald. Ensuite, ces amas se dispersent dans le verre de CMAS et ils finissent par disparaître progressivement au fur et à mesure du grossissement des grains.

Finalement, les grains de phase apatite croissent et recouvrent l'ensemble des cristaux, il n'y a presque plus de verre de CMAS entre chaque grain.

### Conclusion

Pour conclure, le mécanisme de dissolution du système anti-CMAS d'yttrine  $Y_2O_3$  au sein du verre silicaté, dans des proportions d'un mélange équimassique, est le suivant :

- La poudre d'yttrine vierge et blanche est piégée au sein du verre fondu de CMAS de contraste gris foncé,
- Dissolution progressive de l'ion yttrium  $Y^{3+}$  issu de l'yttrine dans le verre autour de la poudre d'yttrine vierge, les particules d'yttrine subissent une modification de leur surface comme s'ils étaient « rongés » par le verre silicaté,
- Formation de phases métastables M1 riches en ions yttrium et pauvres en ions calcium et silicium, d'aspect difforme et de contraste gris très clair, autour de la poudre vierge,
- Les phases métastables M2 deviennent de larges hexagones, d'un gris intermédiaire, au fur et à mesure qu'elles s'enrichissent en ions yttrium  $Y^{3+}$ , calcium  $Ca^{2+}$  et silicium  $Si^{4+}$  au cours du temps d'interaction,
- Dès lors que la concentration d'ions yttrium atteint un certain seuil, appelé seuil critique d'yttrium, au sein de ces phases métastables il y a formation de la phase apatite sous forme de lamelles ou d'hexagones de contraste gris clair,
- La composition du verre de CMAS fondu est donc modifiée localement lors de la formation de phases métastables M1 (enrichissement en  $Y^{3+}$ ), de phases métastables M2 (enrichissement en  $Y^{3+}$ ,  $Ca^{2+}$  et  $Si^{4+}$ ) et de la phase apatite (seuil critique d' $Y^{3+}$  atteint, formation d'une phase riche en  $Y^{3+}$ ,  $Ca^{2+}$  et  $Si^{4+}$ ). Ceci entraîne un appauvrissement en ions  $Ca^{2+}$  et  $Si^{4+}$  du verre silicaté par rapport à sa composition donnée. Il y a donc localement une sursaturation des ions magnésium  $Mg^{2+}$  et aluminium  $Al^{3+}$  au sein du verre. Cette sursaturation se traduit par la formation de formes géométriques ayant des tons de gris nuancés par rapport au verre de CMAS fondu. A terme, ces nouvelles phases pourraient devenir des spinelles riches en aluminium et en magnésium ([272]),
- Croissance de la phase apatite sous forme d'amas : (1) au centre : yttrine en cours de dissolution entourée de phases métastables, (2) autour du centre : formation de petits grains de phase apatite, (3) en périphérie de l'amas : formation de gros grains de phase apatite qui sont issus de la fusion des petits grains de phase apatite.
- Ces amas de particules de phase apatite se dispersent au sein du verre silicaté, ils perdent progressivement leur morphologie jusqu'à finalement disparaître,
- Les grains de phase apatite recouvrent uniformément toute la surface, ils continuent de poursuivre leur processus de croissance au sein du verre,
- Finalement, il n'y a plus suffisamment de verre de CMAS fondu et les grains de phase apatite coalescent. Par endroit, il est difficile de distinguer la morphologie de la phase apatite. Après 100h à 1300 °C, il reste moins de 10 % de verre résiduel.

### b) Système n° 2 : le zirconate de gadolinium $Gd_2Zr_2O_7$

Le système de zirconate de gadolinium a, lui aussi, subi une dégradation à 1250 °C avec le CMAS modèle (cf. Figure 147).

Ci-dessous, sont présentées, sur une frise chronologique, les différentes étapes de la transformation du système  $Gd_2Zr_2O_7$  mis en contact avec le CMAS à 1250 °C

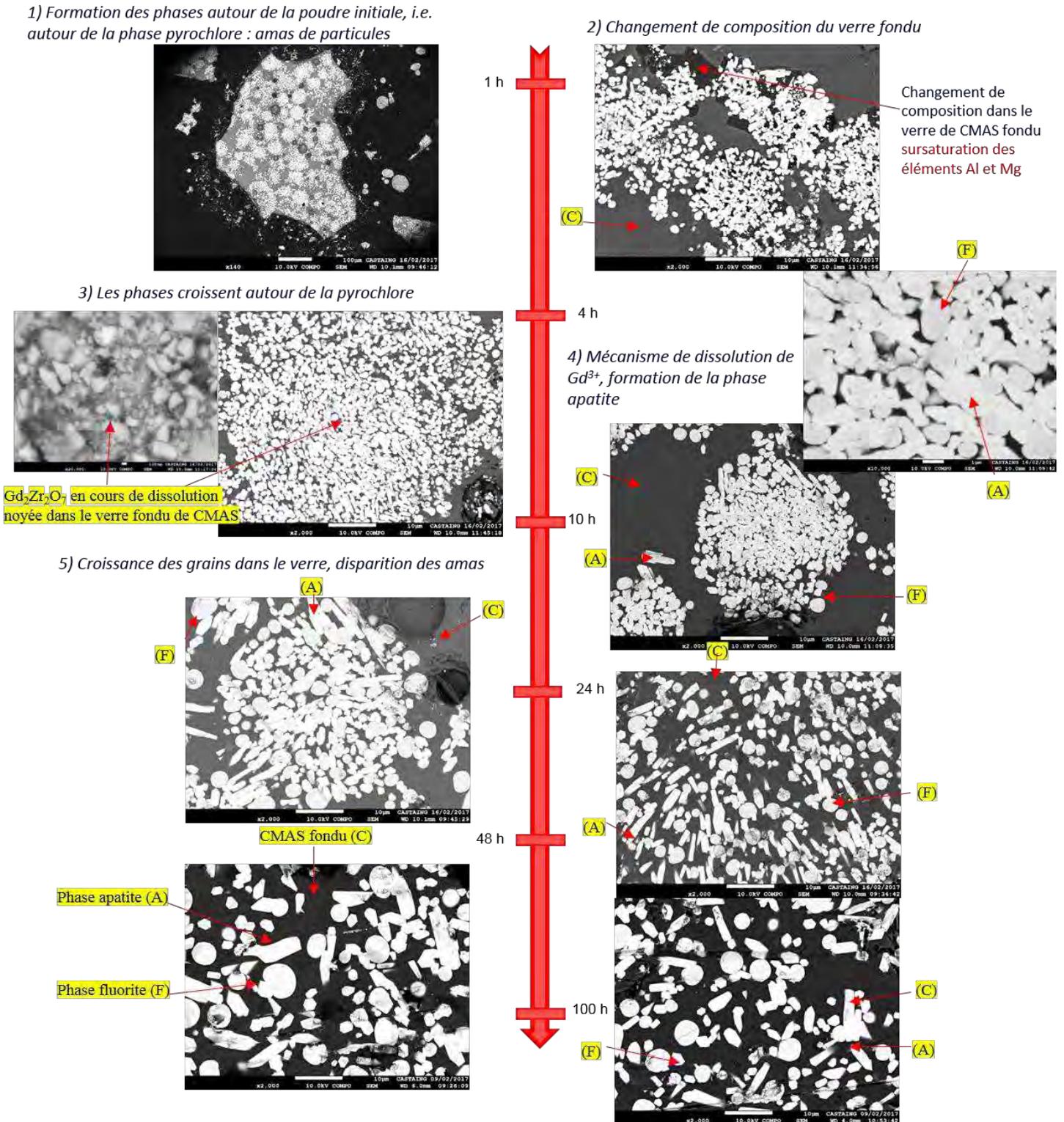


Figure 147 : Frise chronologique du système de zirconate de gadolinium  $Gd_2Zr_2O_7$  mis en contact avec le CMAS à 1250 °C

Le système  $Gd_2Zr_2O_7$  subit une dissolution, l'ion gadolinium enrichit le verre et la pyrochlore désordonnée par appauvrissement de sa terre rare devient une fluorite désordonnée  $Zr_2Gd_{2-x}O_7$  avec un fort taux de zirconium. Comme déterminé par les analyses quantitatives précédentes, l'appauvrissement en gadolinium se fait en continu dans le verre silicaté au cours du temps.

Ainsi, l'ion gadolinium se dissout et migre progressivement de la structure pyrochlore vers le verre silicaté de contraste gris foncé. L'appauvrissement de la phase pyrochlore induit une transition de phase vers la phase fluorite. La phase fluorite forme des grains sphériques. Lorsque la concentration en ions gadolinium a atteint un seuil critique, la phase apatite se forme. Cette phase se forme préférentiellement autour de la phase fluorite, c'est-à-dire aux endroits de plus forte concentration en lanthanide. Elle se présente sous la forme de lamelles ou d'hexagones (vue en section de la lamelle), comme la phase apatite observée pour le système anti-CMAS d'yttrine.

La phase fluorite est enrichie en zirconium tandis que la phase apatite est enrichie en gadolinium, ces deux éléments sont très lourds, il est donc difficile de les différencier de par leur contraste et les deux phases apparaissent de couleur blanche.

Les produits de réaction ont la forme d'amas de particules noyés dans le verre de CMAS fondu, exactement comme dans le cas de l'yttrine.

Dans ces amas de particules, **(1)** au centre, se trouvent des résidus de phases pyrochlore **(2)** mêlés à de petits grains de phase fluorite et de phase apatite et **(3)** en périphérie de l'amas, les grains des phases apatite et fluorite sont plus gros que ceux situés au centre. Ceci s'explique sans doute, comme pour l'yttrine, par la coalescence des grains de taille plus petite.

En parallèle de la formation des produits de réaction, la composition du verre est là aussi perturbée localement par l'appauvrissement en ions calcium et silicium, et la sursaturation en ions magnésium et aluminium. Cette sursaturation se traduit par la formation de formes géométriques ayant des tons de gris nuancés par rapport au verre de CMAS fondu. A terme, ces nouvelles phases pourraient devenir des spinelles riches en aluminium et en magnésium.

Au fur et à mesure, les amas de particules se dispersent dans le volume de verre fondu jusqu'à leur disparition totale. Le verre de CMAS est alors recouvert entièrement par des phases apatite et fluorite. Cependant, contrairement au système anti-CMAS d'yttrine, il reste beaucoup de verre de CMAS fondu, les grains de phases apatite et fluorite ne coalescent pas. A noter, que même au bout d'un temps d'interaction très long, la phase apatite continue de se former à partir de la phase pyrochlore et de la phase fluorite, l'équilibre n'est donc pas atteint (*cf. Figure 148*).

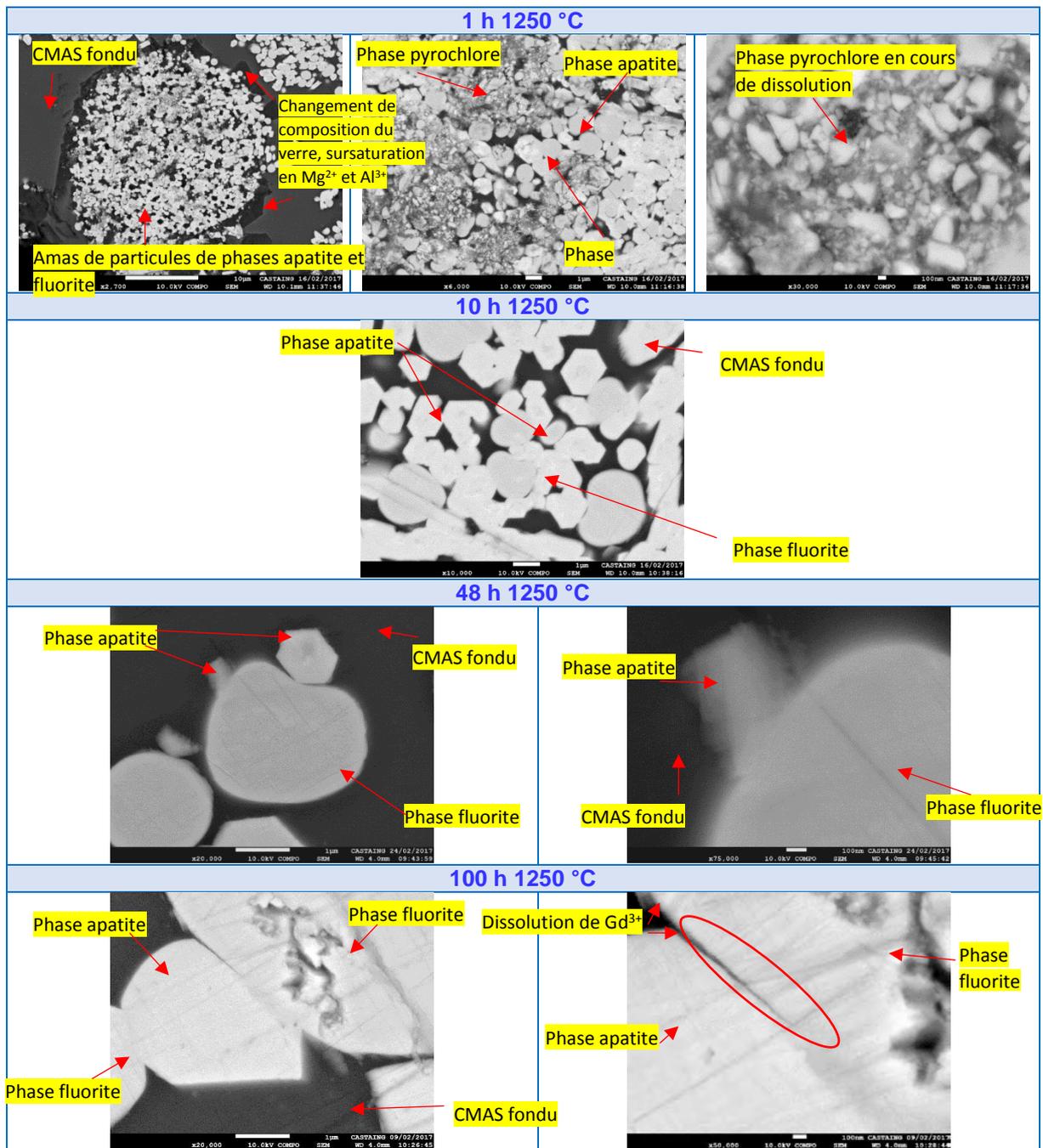
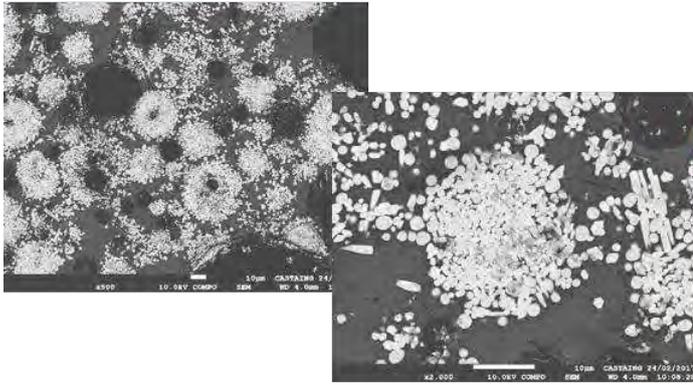


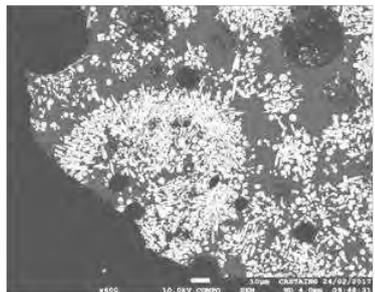
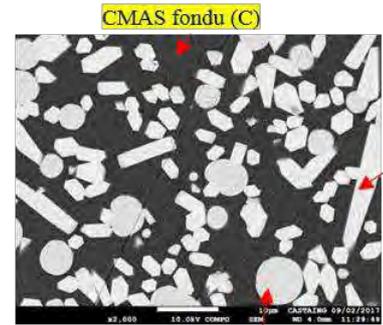
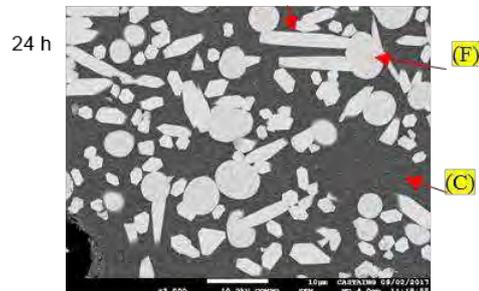
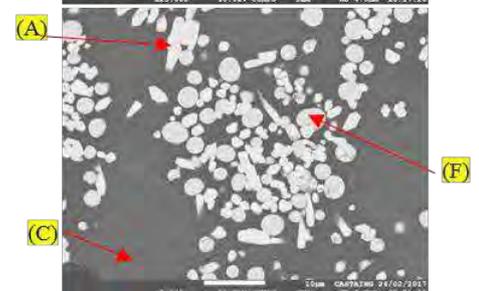
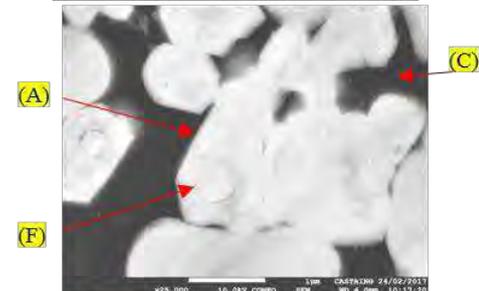
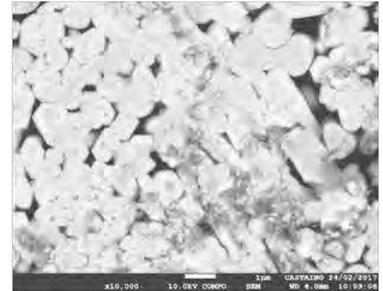
Figure 148 : La phase apatite croît autour de la phase pyrochlore/fluorite

Ce système a également été étudié à 1300 °C (cf. Figure 149). Sont présentées, ci-après, les différentes étapes de la transformation du système Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> mis en contact avec le CMAS à cette température.

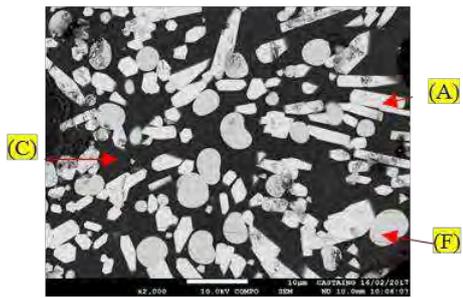
1) Formation des phases autour de la poudre initiale, i.e. autour de la phase pyrochlore : amas de particules



2) Les phases croissent autour de la pyrochlore, Mécanisme de dissolution de  $Gd^{3+}$ , formation de la phase apatite



4) Expansion des amas dans le verre, dispersion progressive



5) Croissance des grains dans le verre

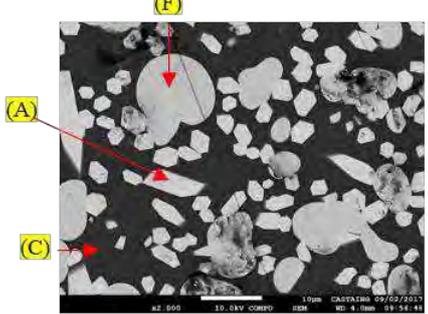


Figure 149 : Frise chronologique du système de zirconate de gadolinium  $Gd_2Zr_2O_7$  mis en contact avec le CMAS à  $1300\text{ }^\circ\text{C}$

Ainsi, le mécanisme observé à 1300 °C est identique à celui décrit précédemment pour une température d'interaction de 1250 °C.

### **Conclusion**

Pour conclure, le mécanisme de dissolution du système anti-CMAS de zirconate de gadolinium  $Gd_2Zr_2O_7$  au sein du verre silicaté, pour un mélange équimassique à 1250 °C ou 1300 °C, est le suivant :

- La poudre de zirconate de gadolinium vierge et blanche est piégée au sein du verre fondu de CMAS de contraste gris foncé,
- Dissolution progressive des ions gadolinium  $Gd^{3+}$  et zirconium  $Zr^{4+}$  issus de la structure pyrochlore dans le verre autour de la poudre de zirconate de gadolinium vierge, les particules de zirconate subissent une modification de leur surface comme s'ils étaient « rongés » par le verre silicaté,
- Phénomènes de dissolution-reprécipitation des ions  $Gd^{3+}$  et  $Zr^{4+}$ .
- Formation de phases métastables M1 riches en ions gadolinium et pauvres en ions calcium et silicium, d'aspect difforme et gris très clair, autour de la poudre vierge,
- Par appauvrissement de la terre rare, la structure pyrochlore devient une phase fluorite. La phase fluorite se présente sous la forme de grains sphériques blancs,
- Dès lors que la concentration d'ions gadolinium atteint un certain seuil, appelé seuil critique au sein du verre, il y a formation de la phase apatite sous forme de lamelles ou d'hexagones de couleur blanche,
- Il est difficile de différencier les phases apatite et fluorite de par leur contraste car l'une est enrichie en gadolinium et l'autre en zirconium, or ces deux éléments sont aussi lourds l'un que l'autre et donc leurs contrastes sont similaires sur les clichés de microscopie,
- La phase apatite croît autour de la phase fluorite voire de la phase pyrochlore car elle utilise le gadolinium dissout par ces deux systèmes pour pouvoir se former,
- La composition du verre de CMAS fondu est donc modifiée localement lors de la formation la phase apatite (seuil critique de  $Gd^{3+}$  atteint, formation d'une phase riche en  $Gd^{3+}$ ,  $Ca^{2+}$  et  $Si^{4+}$ ). Ceci entraîne un appauvrissement en ions  $Ca^{2+}$  et  $Si^{4+}$  du verre silicaté par rapport à sa composition donnée. Il y a donc localement une sursaturation des ions magnésium  $Mg^{2+}$  et aluminium  $Al^{3+}$  au sein du verre. Cette sursaturation se traduit par la formation de formes géométriques ayant des tons de gris nuancés par rapport au verre de CMAS fondu. A terme, ces nouvelles phases pourraient devenir des spinelles riches en aluminium et en magnésium,
- Croissance de la phase apatite et de la phase fluorite sous forme d'amas : (1) au centre : la structure pyrochlore de la poudre vierge est en cours de dissolution entourée de phases métastables, (2) autour du centre : formation de petits grains de phases apatite et fluorite, (3) en périphérie de l'amas : formation de gros grains de phases apatite et fluorite qui sont issus de la fusion des petits grains de ces phases.
- Ces amas de particules de phases apatite et fluorite se dispersent au sein du verre silicaté, ils perdent progressivement leur morphologie jusqu'à finalement disparaître,
- Les grains de phases apatite et fluorite recouvrent uniformément tout le volume du verre silicaté, ils continuent de poursuivre leur processus de croissance au sein du verre,
- Contrairement au système anti-CMAS d'yttrine  $Y_2O_3$ , il reste beaucoup de verre même après des temps d'interaction très longs, les phases apatite et fluorite ne coalescent pas et elles peuvent poursuivre leur croissance. La phase apatite peut continuer à se former même au bout de 100 h à partir de la phase fluorite. Après 100h à 1300 °C, il reste environ 60 % de verre

### c) Système n° 3 : le zirconate d'yttrium $Y_2Zr_2O_7$

Le système de zirconate d'yttrium a, lui aussi, subi une dégradation à 1250 °C avec le CMAS modèle (cf. Figure 150).

Ci-dessous, sont présentées, sur une frise chronologique, les différentes étapes de la transformation du système  $Y_2Zr_2O_7$  mis en contact avec le CMAS à 1250 °C

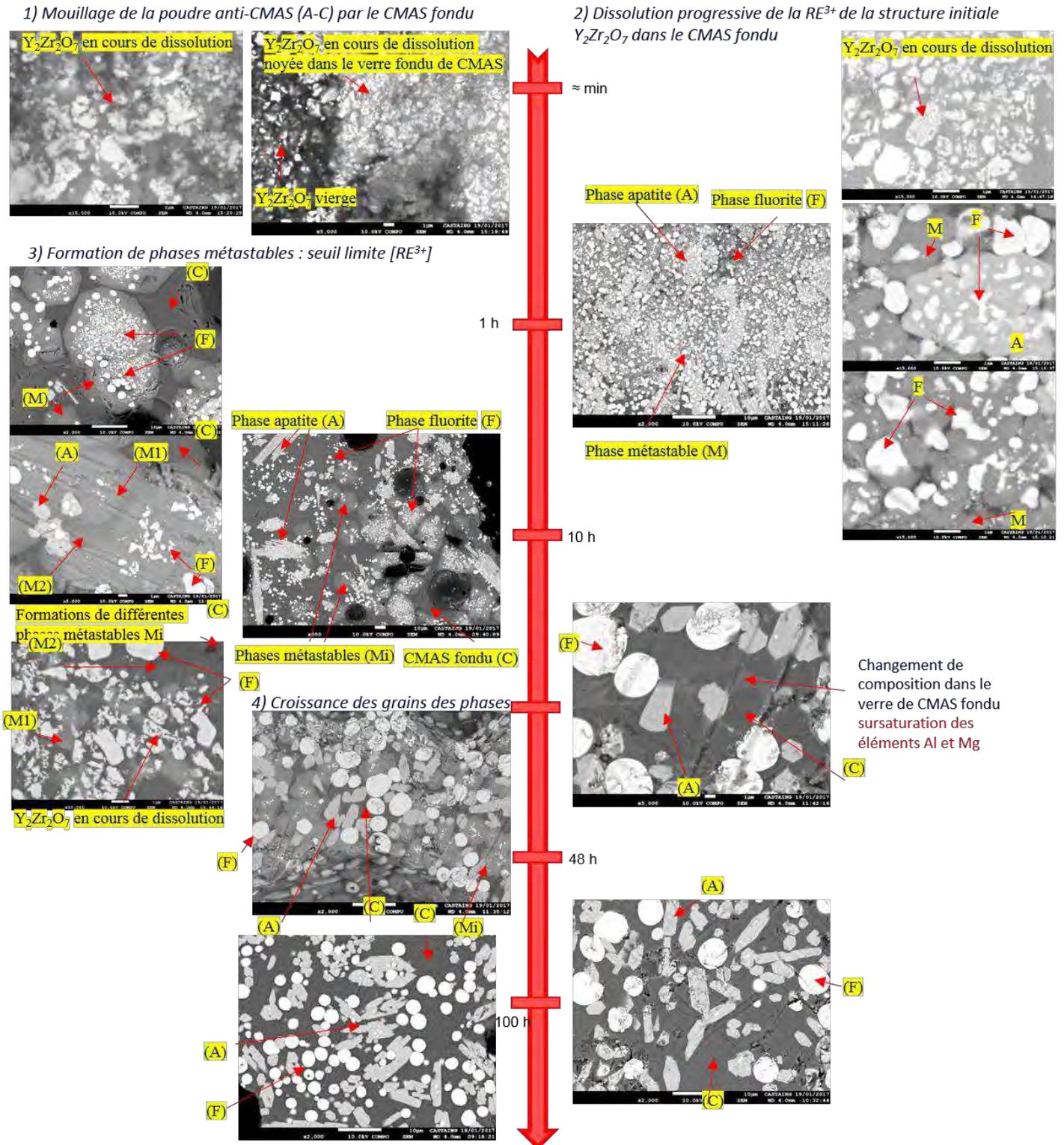


Figure 150 : Frise chronologique du système de zirconate d'yttrium  $Y_2Zr_2O_7$  mis en contact avec le CMAS à 1250 °C

D'après ces observations, ce système est assez semblable aux deux autres systèmes anti-CMAS : l'yttrine et le zirconate de gadolinium.

Le système  $Y_2Zr_2O_7$  subit une dissolution, l'ion yttrium enrichit le verre et le mélange « pyrochlore désordonnée + fluorite désordonnée » par appauvrissement en terre rare devient une fluorite désordonnée  $Zr_2Y_{2-x}O_7$  avec un fort taux de zirconium. Cet appauvrissement en yttrium se fait en continu dans le verre silicaté au cours du temps.

Le système anti-CMAS vierge de structure pyrochlore de couleur blanche est piégé dans le verre silicaté et subit une « dissolution ». Les particules voient leur morphologie modifiée, elles sont comme « rongées » par le verre fondu de CMAS. Il y a dissolution de l'ion yttrium au sein du verre de CMAS qui est de contraste noir ou gris foncé. Ainsi, des phases métastables gris clair et difformes se forment autour de ce zirconate. Ces phases métastables sont riches en yttrium mais pas suffisamment pour former une phase apatite.

A cause de cet appauvrissement en yttrium, le peu de structure pyrochlore initiale devient une phase fluorite où les grains sont sphériques et blancs. Au cours du temps et grâce à la dissolution progressive de l'yttrium au sein du verre, ces phases s'enrichissent en yttrium et forment des hexagones gris clair de taille conséquente. En leur centre résident des résidus des particules de phase pyrochlore en cours de dissolution mélangées à des grains de phase fluorite. Au sein de ces hexagones, il est possible d'observer différentes nuances de gris formant comme des halos lumineux, ceci traduit la variation de concentration en yttrium au sein de ces phases métastables. Plus on se rapproche du centre de l'hexagone, plus la concentration en yttrium est importante et donc le gris est plus lumineux et plus clair. Lorsque le taux d'yttrium a atteint un seuil critique, la phase apatite se forme au sein de ces phases métastables. La phase apatite est de forme lamellaire ou hexagonale (observation de la section de la lamelle) et de contraste gris très clair voire blanche. Cette phase apatite et les phases métastables pompent les ions calcium et silicium pour se former et atteindre la bonne stœchiométrie.

Ainsi, le verre de CMAS se retrouve localement appauvri en ions calcium et silicium. A cause de cet appauvrissement, la composition du verre est perturbée, en effet, les ions de magnésium et d'aluminium se retrouvent donc en sursaturation par rapport à ces deux éléments, entraînant ainsi un changement de composition du verre localement représenté par une variation de contraste du verre de CMAS. Ce phénomène se produit parallèlement à la formation des phases métastables, apatite et fluorite. Cette sursaturation se traduit par la formation de formes géométriques ayant des tons de gris nuancés par rapport au verre de CMAS fondu. A terme, ces nouvelles phases pourraient devenir des spinelles riches en aluminium et en magnésium.

Contrairement aux deux autres systèmes anti-CMAS, les phases formées ne se présentent pas sous la forme d'amas de particules noyées dans le volume du verre. Au contraire, les produits de réaction sont uniformément répartis dans tout le volume.

Au fur et à mesure que le temps d'interaction augmente, les phases métastables disparaissent pour laisser la place à la phase apatite. Même après des temps d'interaction très longs, la phase apatite continue de croître autour de la phase fluorite car elle se sert de l'yttrium dissout pour se former (*cf. Figure 151*).

Comme pour le zirconate de gadolinium, il reste beaucoup de verre de CMAS fondu même après des temps d'interaction très longs, les grains de phases apatite et fluorite ne coalescent pas, ils continuent de croître.

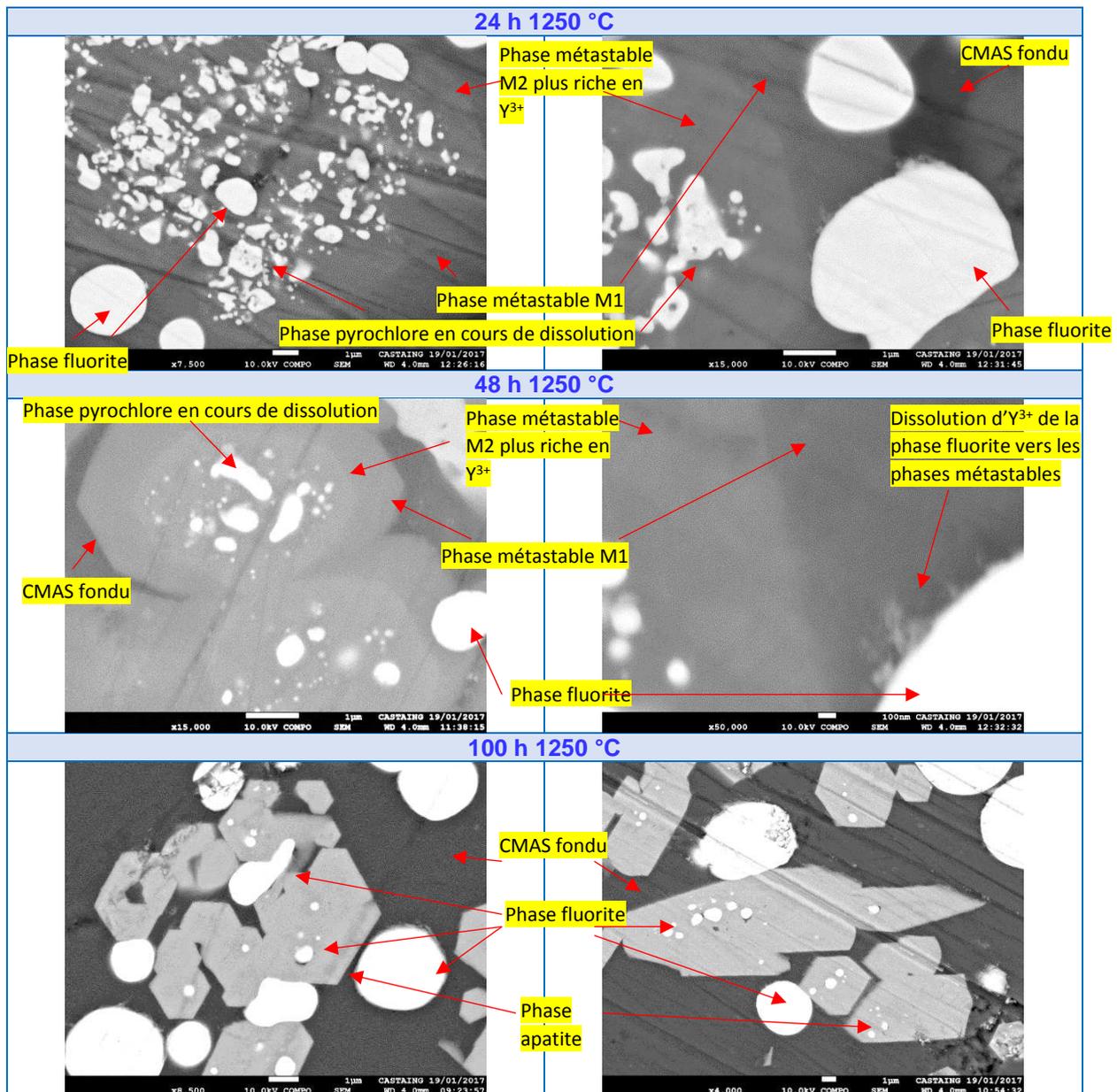


Figure 151 : La phase apatite croît autour de la phase pyrochlore/fluorite

Ce système a également été étudié à 1300 °C (cf. Figure 152). Sont présentées, ci-après, les différentes étapes de la transformation du système  $Y_2Zr_2O_7$  mis en contact avec le CMAS à cette température.

1) Dissolution progressive de RE3+ : formation de la phase apatite autour la phase fluorite

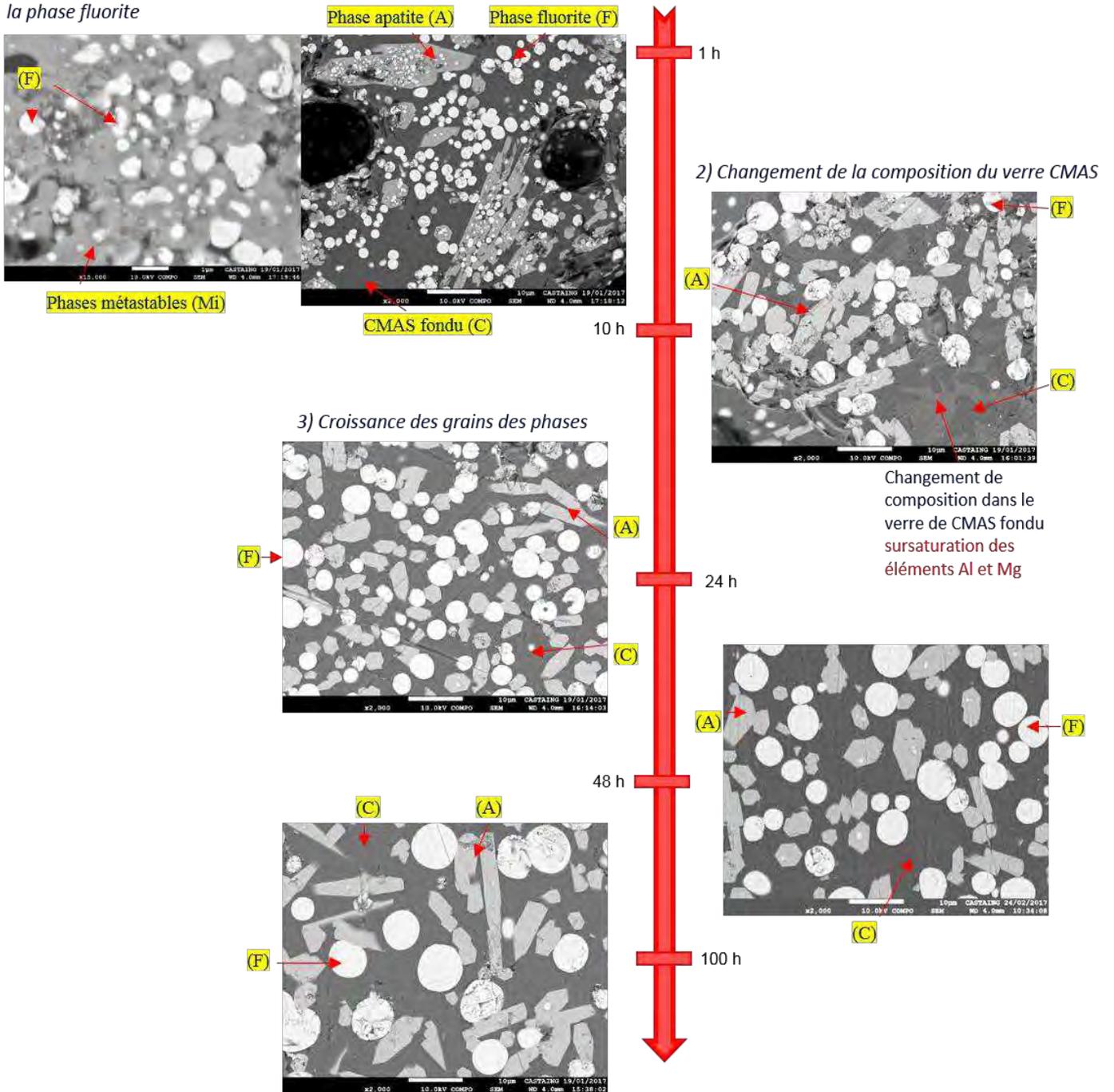


Figure 152 : Frise chronologique du système de zirconate d'yttrium  $Y_2Zr_2O_7$  mis en contact avec le CMAS à 1300 °C

A 1300 °C, le phénomène est accéléré, il n'y a pas d'état de transition observé et le mécanisme est similaire à celui observé à 1250 °C.

### ✚ Conclusion

Pour conclure, le mécanisme de dissolution du système anti-CMAS du zirconate d'yttrium  $Y_2Zr_2O_7$  au sein du verre silicaté est le suivant (*attention pour simplifier le discours la phase initiale de zirconate d'yttrium est appelée pyrochlore, mais il s'agit d'un mélange de*

*phases pyrochlore désordonnée et fluorite désordonnée qui forme, sous l'action des CMAS, une fluorite désordonnée appauvrie en yttrium) :*

- La poudre de zirconate d'yttrium vierge et blanche est piégée au sein du verre fondu de CMAS de contraste gris foncé,
- Dissolution progressive des ions yttrium  $Y^{3+}$  et zirconium  $Zr^{4+}$  issus de la structure pyrochlore dans le verre autour de la poudre de zirconate d'yttrium vierge, les particules de zirconate subissent une modification de leur surface comme s'ils étaient « rongés » par le verre silicaté,
- Phénomènes de dissolution-reprécipitation des ions  $Gd^{3+}$  et  $Zr^{4+}$ .
- Formation de phases métastables M1 riches en ions yttrium et pauvres en ions calcium et silicium, d'aspect difforme et de gris très clair, autour de la poudre vierge,
- Par appauvrissement de la terre rare, la structure pyrochlore devient une phase fluorite. La phase fluorite se présente sous la forme de grains sphériques blancs,
- Grâce à la dissolution progressive de l'yttrium au sein du verre, ces phases métastables M1 s'enrichissent en yttrium et forment des hexagones gris clair de taille conséquente et de phases métastables M2 qui sont riches en ions yttrium, calcium et silicium. En leur centre résident des résidus des particules de phase pyrochlore en cours de dissolution mélangées à des grains de phase fluorite. Au sein de ces hexagones, il est possible d'observer différentes nuances de gris formant comme des halos lumineux, ceci traduit la variation de concentration en yttrium au sein de ces phases métastables. Plus on se rapproche du centre de l'hexagone, plus la concentration en yttrium est importante et donc le gris est plus lumineux et plus clair.
- Dès lors que la concentration d'ions yttrium atteint un certain seuil, appelé seuil critique d'yttrium, au sein de ces phases métastables, il y a formation de la phase apatite sous forme de lamelles ou d'hexagones (vue en section de lamelle) de couleur blanche,
- Il est facile dans ce cas de différencier les phases apatite et fluorite par leur contraste car l'une est enrichie en yttrium et l'autre en zirconium, or l'yttrium est plus léger que le zirconium, donc la phase apatite apparaît de contraste gris clair et la phase fluorite de contraste blanc,
- La phase apatite croît autour de la phase fluorite voire de la phase pyrochlore car elle utilise l'yttrium dissout par ces deux systèmes pour pouvoir se former,
- La composition du verre de CMAS fondu est donc modifiée localement lors de la formation la phase apatite (seuil critique de  $Gd^{3+}$  atteint, formation d'une phase riche en  $Gd^{3+}$ ,  $Ca^{2+}$  et  $Si^{4+}$ ). Ceci entraîne un appauvrissement en ions  $Ca^{2+}$  et  $Si^{4+}$  du verre silicaté par rapport à sa composition donnée. Il y a donc localement une sursaturation des ions magnésium  $Mg^{2+}$  et aluminium  $Al^{3+}$  au sein du verre. Cette sursaturation se traduit par la formation de formes géométriques ayant des tons de gris nuancés par rapport au verre de CMAS fondu. A terme, ces nouvelles phases pourraient devenir des spinelles riches en aluminium et en magnésium,
- Contrairement aux deux précédents systèmes, il n'y a pas formation d'amas de particules
- Les grains de phases apatite et fluorite recouvrent uniformément tout le volume du verre silicaté, ils continuent de poursuivre leur processus de croissance au sein du verre,
- Contrairement au système anti-CMAS d'yttrine  $Y_2O_3$ , il reste beaucoup de verre même après des temps d'interaction très longs, les phases apatite et fluorite ne coalescent pas et elles peuvent poursuivre leur croissance. La phase apatite peut continuer de se former même au bout de 100 h à partir de la phase fluorite. Après 100h à 1300 °C, il reste environ 50 % de verre.

**d) Comparaison des proportions de phases fluorite / apatite selon le système**

L'yttrine ne permet pas de former la phase fluorite car elle ne contient pas de zirconium. Les deux autres systèmes permettent de former cette phase, néanmoins, le mécanisme de formation de la phase fluorite est différent d'un système à l'autre (cf. Figure 153).

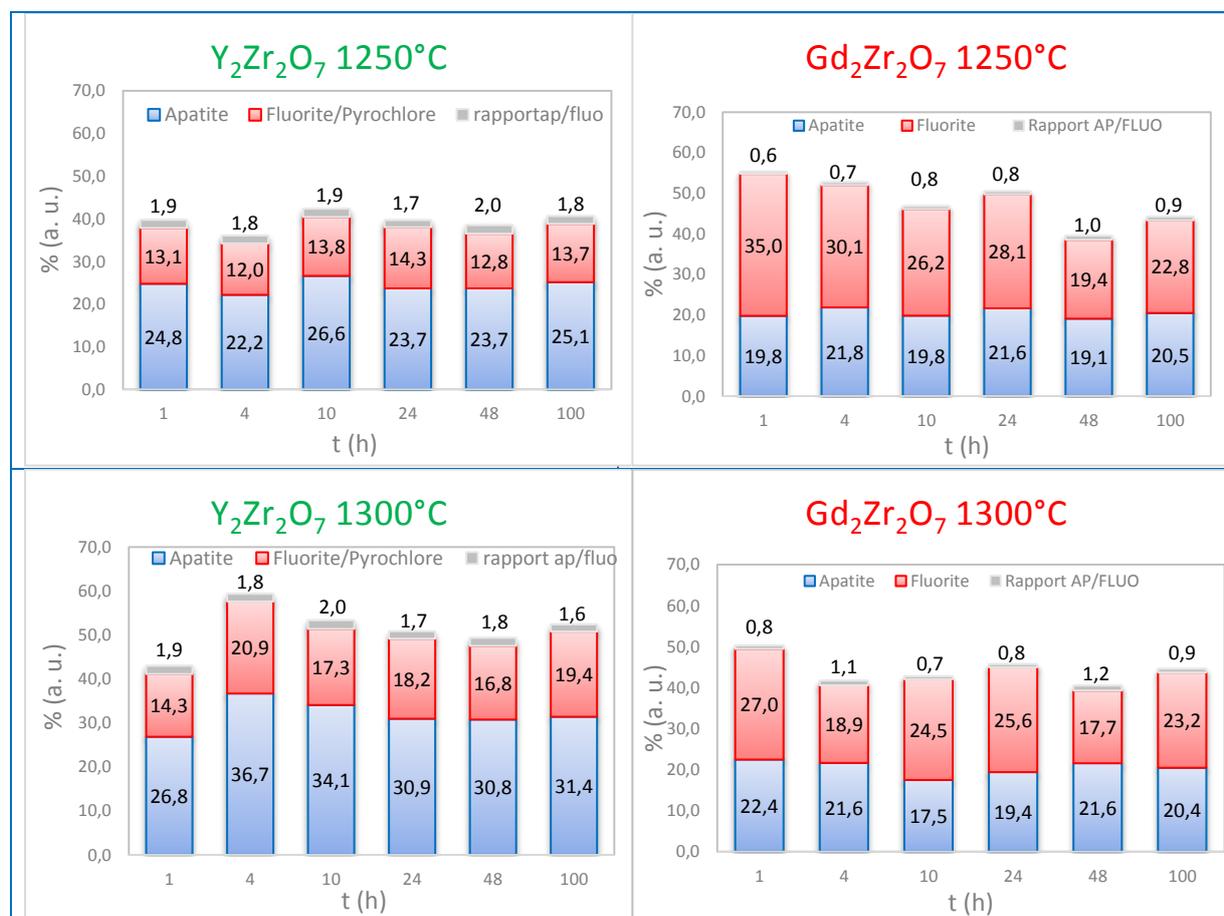


Figure 153 : Comparaison entre le mécanisme de formation de la phase fluorite des zirconates d'yttrium et de gadolinium à 1250 °C et à 1300 °C (le reste est le verre et la phase métastable)

Par analyses d'images (plus d'une cinquantaine pour chaque composition à paramètres fixes) avec le logiciel Image J, les quantités de phases apatite et fluorite (voire pyrochlore) ont été estimées.

Il apparaît que le zirconate d'yttrium forme le plus de phase apatite, tandis que le zirconate de gadolinium forme le plus de phase fluorite. Le ratio de phase apatite sur phase fluorite est plus important pour le zirconate d'yttrium que pour le zirconate de gadolinium. Ceci est cohérent avec la nature différente des phases apatites formées : plus riche en terre rare pour le zirconate de gadolinium et moins riche pour le zirconate d'yttrium. Ainsi, bien que le zirconate d'yttrium soit moins riche en terre rare initialement et bien que la quantité de terre rare consommée par mole de phase apatite soit plus faible, finalement, dans le cadre de cette étude, la quantité de phase apatite est plus grande. Ceci est donc un avantage pour limiter l'infiltration des CMAS au sein de la barrière thermique.

Pour le zirconate d'yttrium, il y a une augmentation de la quantité des phases apatite et fluorite mais les ratios restent identiques entre 1250 °C et 1300 °C. Pour le zirconate de gadolinium, les quantités de phases restent identiques entre 1250 °C et 1300 °C. Par conséquent, ceci montre qu'il n'y a pas d'état de transition pour le zirconate de gadolinium, ce système est déjà stable à 1250 °C, ce qui présente un certain avantage. La cinétique est plus lente pour le zirconate d'yttrium, il n'est pas un système stable à 1250 °C, il faut attendre 1300 °C pour ne plus observer de phases métastables.

### e) Conclusion sur ces systèmes anti-CMAS

Pour conclure sur ces trois systèmes anti-CMAS, ils ont des mécanismes d'action vis-à-vis des CMAS assez similaires, avec la cristallisation de phase apatite et sa croissance après dissolution de la terre rare dans le verre. Pour les zirconates, l'appauvrissement en terre rare induit la formation d'une phase fluorite désordonnée riche en zirconium et appauvrie en terre rare, l'yttrine est simplement dissoute dans le verre.

Les points suivants peuvent les différencier :

#### ✚ Proportion de verre restant après attaque (par exemple après 100 h à 1300 °C pour un mélange équimassique)

- $Y_2O_3$  : la phase apatite occupe tout le volume, il reste moins de 10 % de verre résiduel,
- $Gd_2Zr_2O_7$  : il reste environ 60 % de verre résiduel,
- $Y_2Zr_2O_7$  : il reste environ 50 % de verre.

#### ✚ Nature de la phase apatite formée

- $Y_2O_3$  : forme la phase apatite de type  $Ca_2Y_8(SiO_4)_6O_2$  avec probablement des lacunes d'oxygène
- $Gd_2Zr_2O_7$  : forme une phase apatite de type  $Gd_{6-y}Zr_y[Gd_{2-(2z+y)/3}Ca_{2+z}](SiO_4)_6O_2$
- $Y_2Zr_2O_7$  : forme une phase apatite de type  $Ca_{4-x}Zr_xY_6(SiO_4)_6O$

#### ✚ Cinétique de formation des produits de réaction

La cinétique de formation de la phase apatite est plus rapide pour le zirconate de gadolinium contrairement aux systèmes composés d'yttrine. En effet, il n'y a pas de formation de phase métastable comme celles observées pour les deux autres systèmes à 1250 °C et à 1300 °C (formation de phases métastables à 1200 °C (cf. Annexes)).

### 4. Etude de l'interaction entre le système anti-CMAS et le CMAS dans le cas d'un excès de CMAS

Ainsi, ces systèmes anti-CMAS forment des phases apatite et fluorite voire des phases métastables dans le cas où il y a un mélange équimassique.

Bien que ce mode de dégradation soit très sévère, la question est de savoir si ces phases seraient capables de se former lorsque le CMAS est en large excès par rapport aux systèmes anti-CMAS. Ainsi, des mélanges intimes entre les poudres de systèmes anti-CMAS et le CMAS modèle ont été réalisés avec respectivement 20 % et 80 %, puis portés à 1250 °C pendant 48 h (cf. Figure 154). Ces deux paramètres ont été choisis car ils sont au plus proche d'une dégradation en conditions réelles.

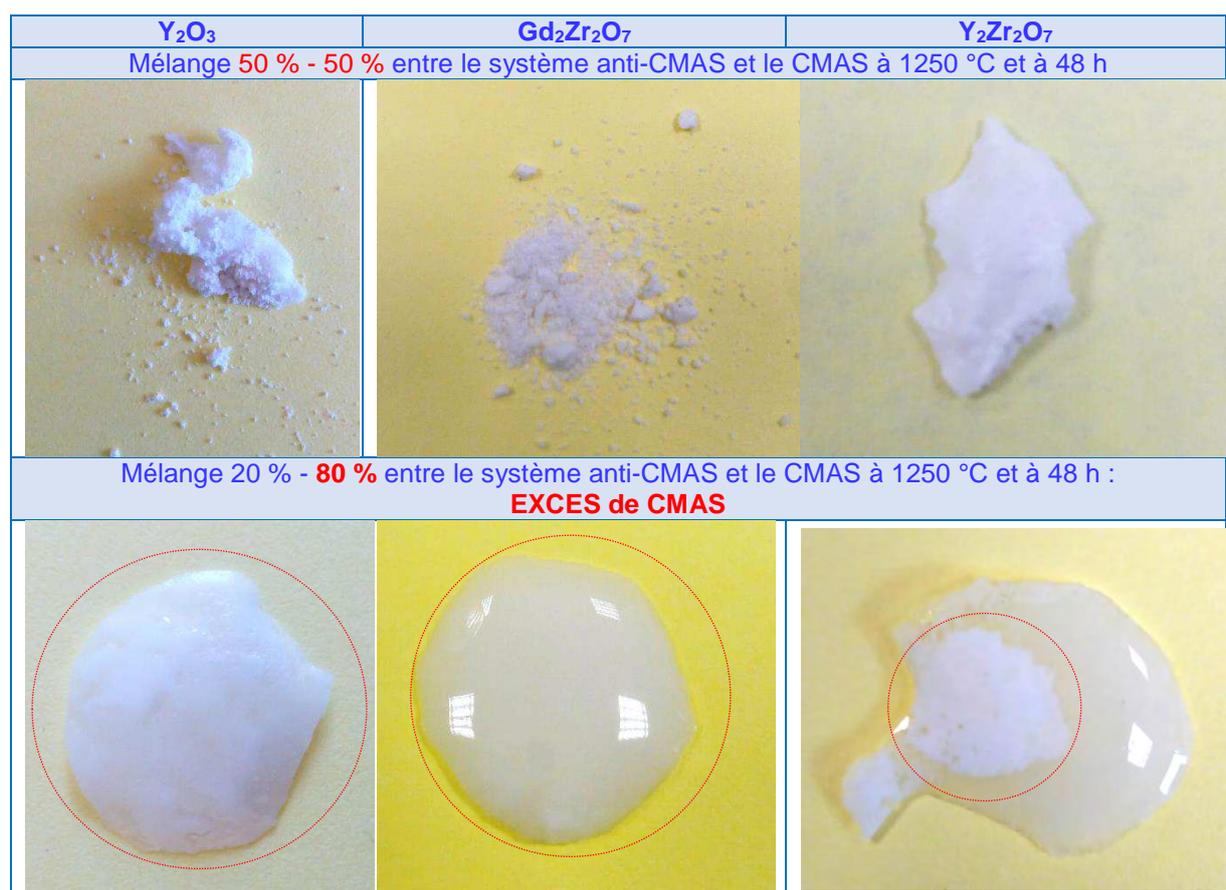


Figure 154 : Comparaison des interactions entre les systèmes anti-CMAS avec un mélange équimassique et un mélange avec un large excès de CMAS à 1250 °C à 48 h

Dans le cas d'un mélange avec un excès de CMAS, les poudres sont noyées dans le verre de CMAS fondu contrairement à un mélange équimassique. Par contre, il semblerait que le zirconate d'yttrium forme moins de produits de réaction par rapport aux deux autres systèmes anti-CMAS. En effet, les produits de réaction de l'yttrine et du zirconate de gadolinium sont entièrement dispersés dans le volume de verre fondu, alors que ceux du zirconate d'yttrium sont présents seulement dans une partie du verre. Ceci s'explique par la quantité initiale de terre rare ou de lanthanide présente dans le réactif initial. En effet, pour 1 g de réactif initial, l'yttrine contient 8.8 mmol d'yttrium, le zirconate de gadolinium est constitué de 3.3 mmol de gadolinium et le zirconate d'yttrium est composé de 4.2 mmol. De plus d'après la littérature, la cinétique de formation de la phase apatite riche en yttrium est plus lente que celle riche en gadolinium. Cette tendance a d'ailleurs été observée précédemment dans le cas d'un mélange équimassique. Ainsi, le zirconate d'yttrium forme moins de produits que les deux autres systèmes et sans doute plus lentement.

Ces systèmes ont été observés par microscopie à balayage (*cf. Figure 155*) :

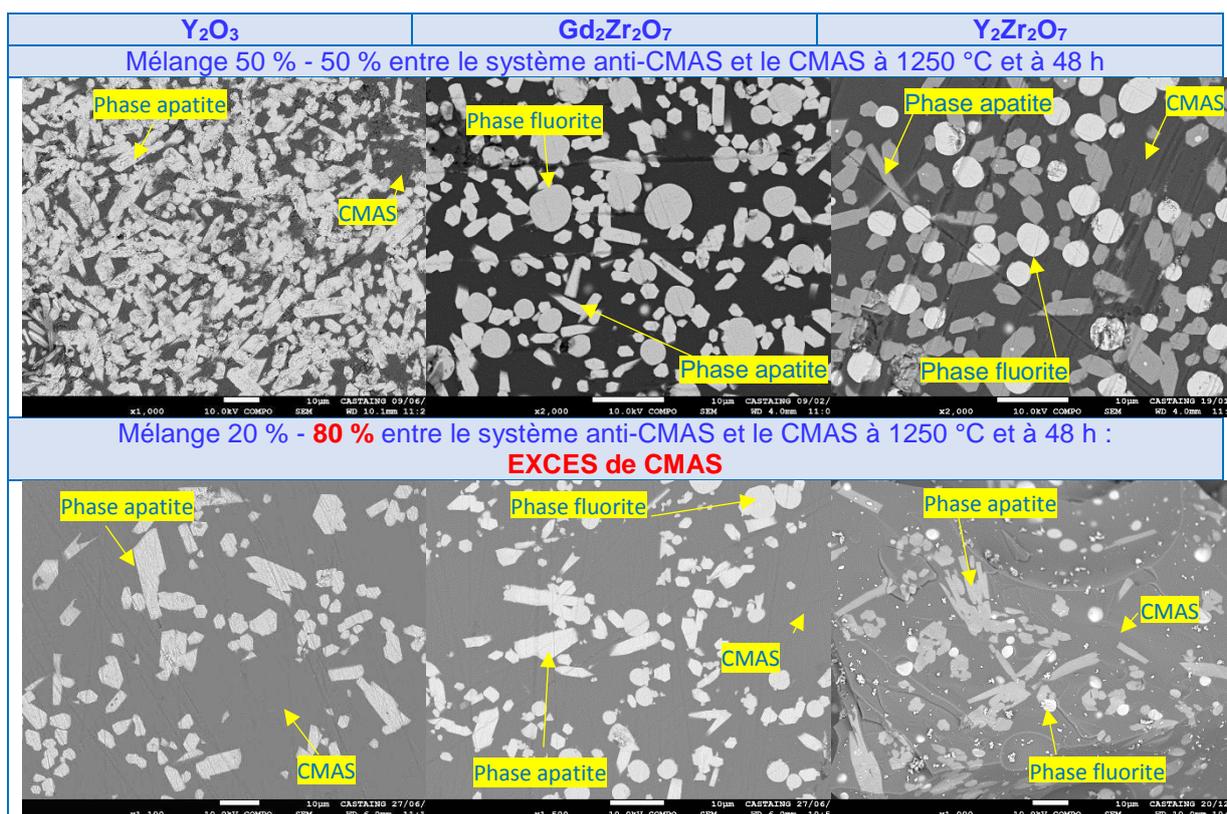


Figure 155 : Comparaison entre les interactions entre les systèmes anti-CMAS avec un mélange équimassique et un mélange avec un large excès de CMAS à 1250 °C à 48 h

D'après ces observations, il y a moins de produits de réaction formés, pour un mélange 80/20, quel que soit le système anti-CMAS observé. Notons que pour les systèmes d'yttrine et de zirconate d'yttrium, alors que dans le cas du mélange équimassique il y a formation de phases métastables par endroits dans le verre à 1250 °C, ce n'est pas le cas dans les mélanges où il y a un excès de CMAS. Les phases apatites se forment directement. La phase fluorite est également formée pour les zirconates.

Les phases formées dans le cas d'un excès de CMAS sont identiques à celles où le mélange est équimassique. Par exemple, pour le système de zirconate d'yttrium, l'analyse EDS réalisée sur les deux types de mélanges confirment bien que les phases apatites obtenues sont identiques, *i.e.* une phase apatite  $Ca_{4-x}Zr_xY_6(SiO_4)_6O$  (cf. Tableau 18). Le verre et la phase fluorite ont été analysés par microsonde (cf. Figure 156). La composition de la phase fluorite entre un mélange équimassique et un mélange avec un excès de CMAS est différente : il y a moins de zirconium et plus d'yttrium dans un mélange en excès de CMAS, par contre le taux de calcium est identique. Pour le verre, les pourcentages d'yttrium et de zirconium sont plus élevés dans le cas d'un mélange en excès de CMAS (rapport environ 2) car beaucoup moins de phases apatite et fluorite sont formées.

Tableau 18 : Analyses EDS des deux systèmes anti-CMAS pour le cas du zirconate d'yttrium – phase apatite – analyses EDS

Mélange 50 % - 50 %	Mélange 20 % - 80 % EXCES de CMAS
%m Y	
36.8	40.0
%m Y / %m Ca	
3.9	5.7
%m Y / %m Zr	
8.4	9.2
%m Y / (%m Ca + %m Zr)	
2.6	3.5

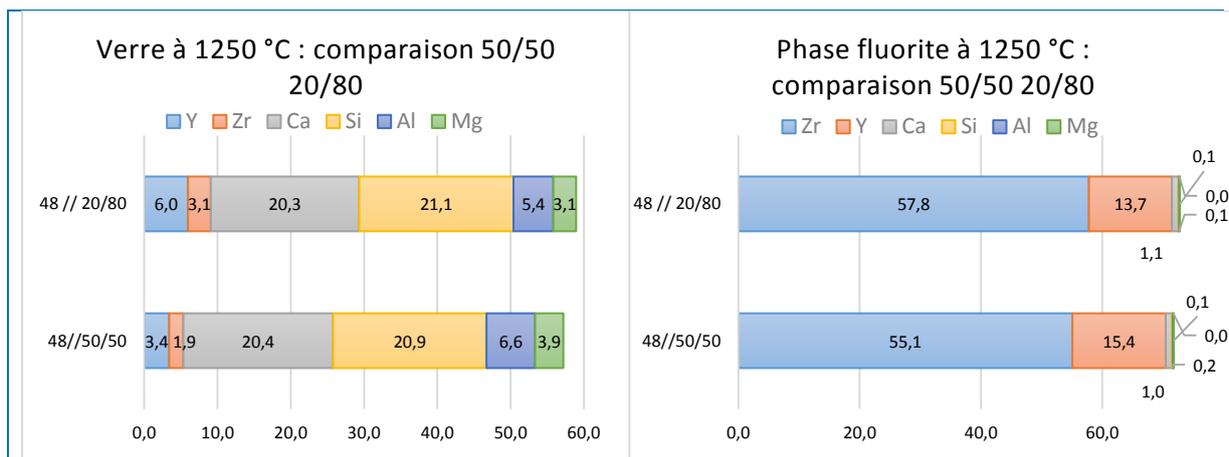


Figure 156 : Comparaison entre les interactions entre les systèmes anti-CMAS pour le cas du zirconate d'yttrium – analyses du verre et de la phase fluorite WDS

Après interaction avec les CMAS, certaines zones sont plus riches en phases apatite et fluorite que d'autres où il n'y a pratiquement que du verre (*cf. Annexes*). Néanmoins, la phase apatite arrive à se former même si c'est en moindre quantité.

D'après ces observations, la phase fluorite est formée avant la phase apatite. En effet, avec un mélange où le CMAS est en excès, il y a formation de la phase fluorite mais de très peu de phase apatite. En effet, il y a un **seuil critique de terre rare [RE<sup>3+</sup>]** à atteindre au sein du verre fondu de CMAS. La terre rare se dissout progressivement dans le verre silicaté mais cet enrichissement est local.

Par exemple (*cf. Figure 157*), dans un mélange en excès de CMAS pour le zirconate d'yttrium, la phase apatite ne se forme que dans certaines zones car c'est seulement à ces endroits que le taux critique de terre rare a été atteint comme dans certaines zones d'un mélange équimassique. De plus, lorsque la zone d'interaction contient trop de CMAS par rapport à la terre rare, il n'y a pas formation de phase apatite.

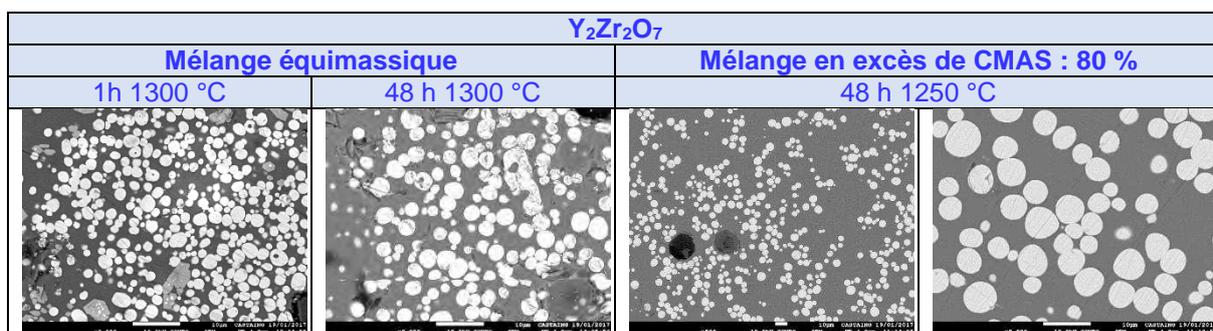


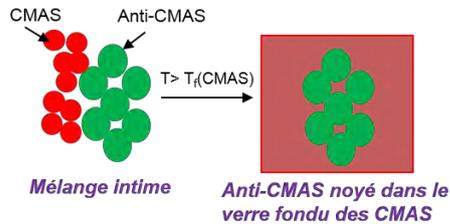
Figure 157 : Formation de la phase fluorite dans le cas du zirconate d'yttrium

En comparant ces trois systèmes anti-CMAS, dans des conditions d'excès de CMAS, on remarque que le zirconate d'yttrium semble former moins de phase apatite et donc moins de produits de réaction que les deux autres systèmes. Comme indiqué précédemment ce système contient de la terre rare en moindre proportion par rapport aux deux autres systèmes, et il est fort probable que la cinétique de formation de la phase apatite à base d'yttrine soit plus lente que celle à base de gadolinium. Cette hypothèse sera vérifiée par l'étude menée sur les pastilles anti-CMAS présentée ultérieurement.

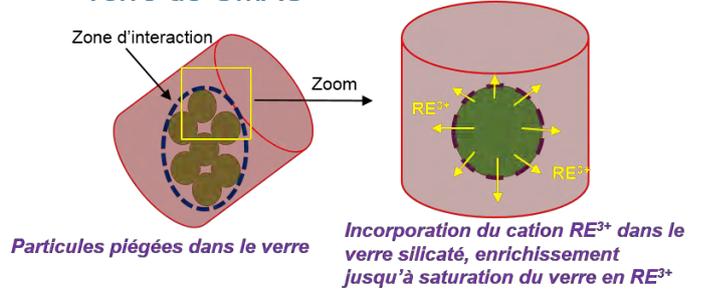
### C. Mécanismes d'interaction CMAS/anti-CMAS

À partir des résultats obtenus ci-dessus et de l'étude bibliographique réalisée préalablement (cf. Chapitre 1), plusieurs hypothèses ont été émises en vue d'établir les mécanismes d'interaction entre les systèmes anti-CMAS et les CMAS (cf. Figure 158).

#### 1) Contact entre l'anti-CMAS et le CMAS



#### 2) Dissolution de la terre rare dans le verre de CMAS



#### 3) Formation des produits de réaction

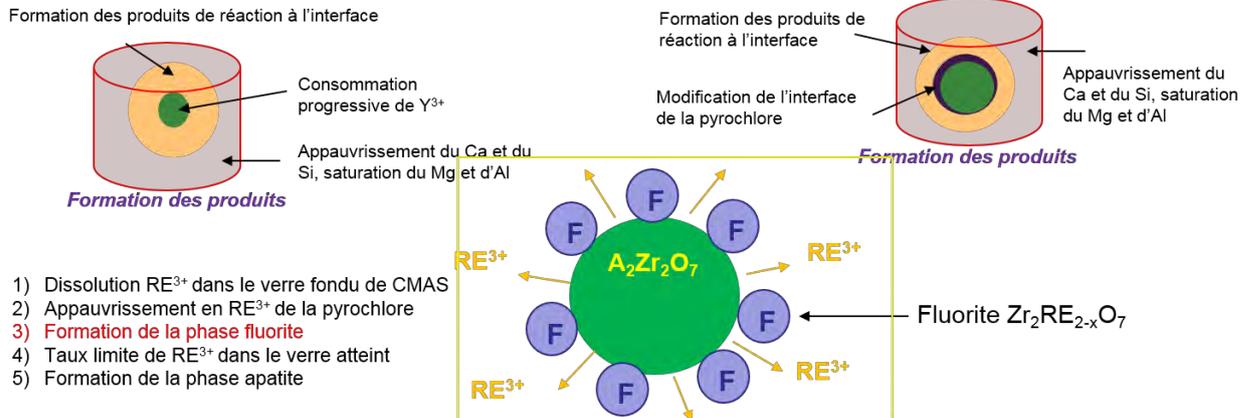


Figure 158 : Mécanisme d'interaction CMAS / anti-CMAS

#### • 1<sup>ère</sup> étape : Contact entre l'anti-CMAS et le CMAS

Le CMAS et le système anti-CMAS sont mis en contact dans un creuset en platine, un mélange intime a été réalisé entre les deux poudres. Le mélange est placé dans le four à une température supérieure à la température de fusion du CMAS. Ainsi, le CMAS fond et mouille la poudre du système anti-CMAS. Ce dernier est noyé dans le verre fondu du CMAS (cf. Figure 159). Pour le moment, les particules d'anti-CMAS sont non attaquées.



Figure 159 : Contact entre l'anti-CMAS et le CMAS

- **2<sup>ème</sup> étape : Dissolution de la terre rare dans le verre de CMAS**

Le système anti-CMAS est donc piégé dans le verre fondu de CMAS. Les particules sont comme « rongées » par le verre silicaté et elles perdent progressivement leur morphologie caractéristique. Il y a dissolution de la terre rare ou du lanthanide du système anti-CMAS, soit  $Y^{3+}$  ou  $Gd^{3+}$ , ainsi que du zirconium pour les systèmes zirconates  $Gd_2Zr_2O_7$  et  $Y_2Zr_2O_7$ . Ces ions vont enrichir petit à petit le verre silicaté. Il y a incorporation de ces éléments dans le verre. Il y a des phénomènes de dissolution-reprécipitation. Ainsi, des phases métastables à l'aspect difforme sont présentes tout autour de la poudre d'anti-CMAS initiale qui est en train de se dissoudre. Au fur et à mesure que le temps d'interaction augmente, ces formes deviennent des hexagones. Ces phases sont enrichies en yttrium dans le cas de l'yttrine et du zirconate d'yttrium ; et enrichie en zirconium dans le cas du zirconate de gadolinium (cf. Annexes).

Le verre silicaté va donc s'enrichir en  $RE^{3+}$  et  $Zr^{4+}$  jusqu'à saturation du verre en  $RE^{3+}$  et en  $Zr^{4+}$  pour les zirconates (cf. Figure 160).

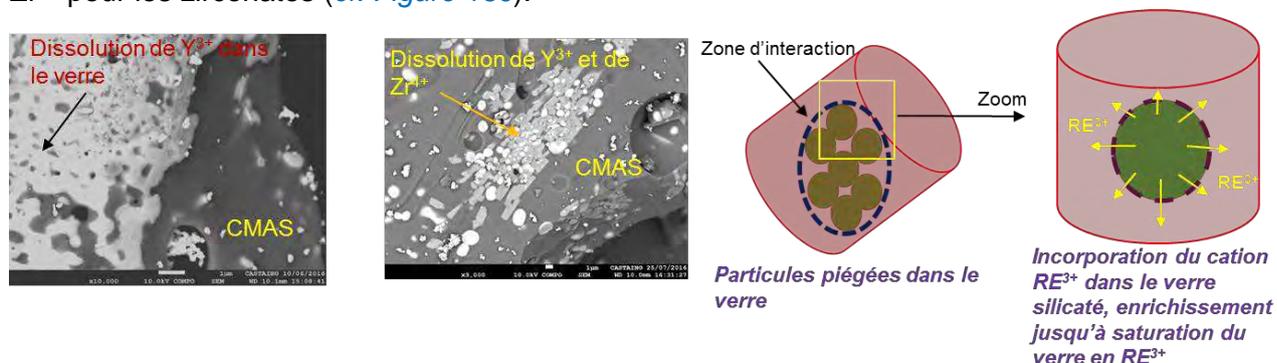


Figure 160 : Dissolution de la terre rare dans le verre de CMAS

- **3<sup>ème</sup> étape : Formation des produits de réaction**

Lorsque le taux de terre rare ou de lanthanide  $RE^{3+}$  est suffisant, *i.e.* dès que le taux limite de saturation, appelé aussi seuil critique, du verre est atteint, alors la phase apatite peut se former. Afin de mieux comprendre les mécanismes d'action, nous avons décidé de présenter séparément le cas de l'**yttrine** et des **structures pyrochlore**.

Pour le cas de l'**yttrine**, il y a une consommation progressive de l'yttrium des particules non-attaquées, le système s'enrichit en cation  $Y^{3+}$  jusqu'à atteindre un seuil limite. Ainsi, la phase apatite peut se former.

Avec la formation des phases métastables ou apatite, la composition du verre est perturbée. En effet, il y a un appauvrissement du verre en ions calcium et silicium et donc une sursaturation en ions magnésium et aluminium, certaines zones sont aussi enrichies en terre rare. Ces phénomènes entraînent un changement de composition localement au sein du verre silicaté, menant ainsi à la formation de phases métastables.

La phase apatite se forme et prend l'aspect d'îlots ou d'amas de particules noyées dans le verre silicaté. Au centre de ces amas, se trouvent des particules d'yttrine en cours de dissolution entourées par des petits grains de phase apatite. Au niveau de la périphérie de ces amas, les grains coalescent pour en former des plus gros. La quantité de phase apatite va croître jusqu'à ce qu'il n'y ait plus assez de  $Y^{3+}$  dans le verre pour le saturer suffisamment ou alors jusqu'à ce qu'il n'y ait plus assez de verre pour générer cette phase (cf. Figure 161). Au cours de cette croissance, les amas vont se disperser dans le verre de CMAS pour finir par disparaître. Ensuite, la phase apatite va recouvrir l'ensemble du volume de verre silicaté.



Formation des produits de réaction à l'interface

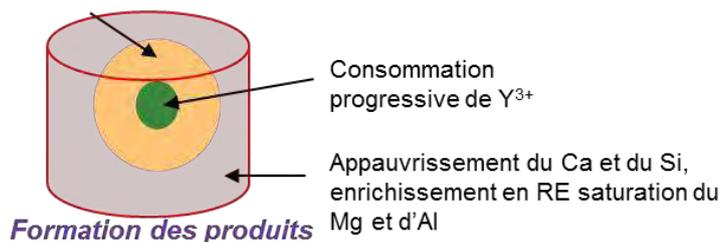


Figure 161 : Formation des produits dans le système anti-CMAS Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Nous observons bien cette consommation progressive de l'yttrium à partir de la poudre non attaquée (cf. Figure 162) :

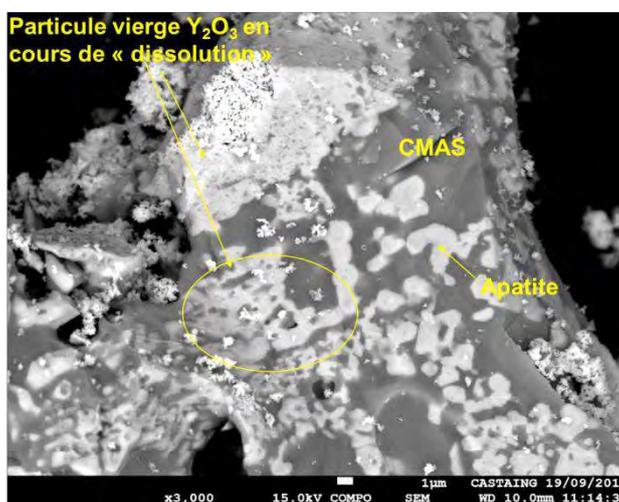


Figure 162 : Particules non-attaquées d'yttrine piégées dans le verre de CMAS, consommation progressive de Y<sup>3+</sup>

Pour le cas des structures **pyrochlore**, le mécanisme de dégradation est quelque peu différent. Il n'y a pas une simple consommation en terre rare ou lanthanide. Dans ces systèmes, le zirconium joue un rôle sur la formation des produits de réaction. En effet, la terre rare (ou le lanthanide) va enrichir progressivement le verre silicaté et la poudre initiale va s'appauvrir en terre rare. En même temps, le zirconium se dissout et enrichit lui aussi le verre résiduel. Cette poudre de zirconate va donc voir sa composition en terre rare diminuer. Ainsi, la structure pyrochlore désordonnée initiale pour le zirconate de gadolinium et le mélange de structures pyrochlore désordonnée et fluorite désordonnée pour le zirconate d'yttrium, vont progressivement se transformer en phase fluorite désordonnée. La phase fluorite appauvrie en terre rare ou en lanthanide se forme donc avant la phase apatite. A noter que le zirconium dissout dans le verre reprécipite dans la structure fluorine. Il s'agit d'un phénomène de dissolution-précipitation. Il n'y a pas de diffusion de la terre rare au sein de la phase riche en zirconium : pyrochlore ou fluorite, en effet, les coefficients de diffusion de la terre rare démontrent que c'est improbable car le processus serait infiniment long. Il s'agit bien d'une dissolution progressive de la terre rare et du zirconate de la structure initiale.

Lorsque le seuil critique de terre rare est atteint dans le verre, la phase apatite se forme, exactement comme pour le système précédent. Ainsi, la phase apatite se forme après la phase fluorite. Ceci est prouvé par l'analyse microscopique qui démontre que la phase apatite précipite autour de la phase fluorite, il y a alors précipitation hétérogène. A noter, néanmoins

que, d'après la littérature, la phase apatite se forme au bout de quelques secondes, ainsi la précipitation de ces phases est donc très rapide ce qui permet d'avoir un bon effet anti-CMAS. Comme dans le cas de l'yttrine, la composition du verre s'en trouve perturbée et il y a formation de phases métastables localement dans le verre silicaté (cf. Figure 163).



Figure 163 : Formation des produits dans le système anti-CMAS  $Gd_2Zr_2O_7$  et  $Y_2Zr_2O_7$

Nous observons bien cette consommation progressive de la terre rare et du zirconium à partir de la poudre non attaquée (cf. Figure 164) :

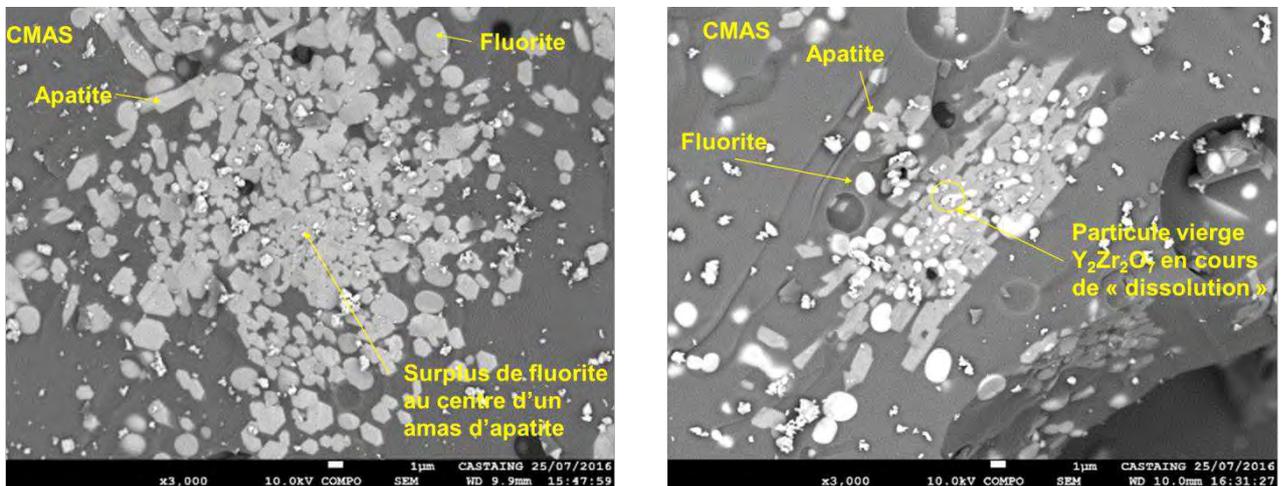


Figure 164 : Particules non-attaquées de  $Gd_2Zr_2O_7$  (à gauche) et de  $Y_2Zr_2O_7$  (à droite) piégées dans le verre de CMAS

Les CMAS, en plus de perturber la structure initiale des zirconates menant à un changement de phase par appauvrissement de la terre rare ou du lanthanide, provoquent la dissolution d'une partie du zirconium de la poudre initiale. Le zirconium se dissout dans le verre de CMAS et participe à la formation de la phase apatite qu'il stabilise.

Au final, les grains continuent de grossir et de coalescer. Par exemple, pour l'yttrine, pratiquement tout le volume du verre est couvert de grains de phase apatite. Pour les systèmes de zirconates, les grains de phases apatite et fluorite poursuivent leurs croissances.

### ✚ Conclusion

L'yttrine utilise tout le calcium présent pour former la phase apatite  $Ca_2Y_8(SiO_4)_6O_2$ . Le zirconate de gadolinium, de structure initiale pyrochlore désordonnée, forme une phase apatite substituée par du zirconium de type  $Gd_{6-y}Zr_y[Gd_{2-(2z+y)/3}Ca_{2+z}](SiO_4)_6O_2$  avec  $y \geq z$  et une phase fluorite désordonnée  $Zr_2Gd_{2-x}O_7$  avec un large excès de zirconium, du gadolinium et un peu de calcium. Cette phase apatite piège beaucoup de calcium mais pas suffisamment pour atteindre le pourcentage théorique de calcium. Le zirconate d'yttrium, composé d'un mélange de phases pyrochlore désordonnée et de fluorite désordonnée, forme une phase apatite stabilisée par du zirconium  $Ca_{4-x}Zr_xY_6(SiO_4)_6O$ , le zirconium substitue le calcium et cela

permet d'atteindre les pourcentages théoriques de la phase apatite de type  $\text{Ca}_4\text{Y}_6$  ; et la phase **fluorite désordonnée**  $\text{Zr}_2\text{Y}_{2-x}\text{O}_7$  contenant un large excès de zirconium, de l'yttrium et une faible quantité de calcium. Cette phase semble être le meilleur piège à calcium. De plus, l'expérience mettant en jeu un large excès de CMAS, semble démontrer que les systèmes d'**yttrine** et de **zirconate de gadolinium** ont des cinétiques de formation des phases plus importantes que celle du **zirconate d'yttrium**.

Ces aspects associés aux cinétiques de formation et/ou aux phénomènes de perméabilité des systèmes sont étudiés dans le paragraphe suivant.

## D. Etude de la diffusion du CMAS dans le système anti-CMAS

### 1. Etude de la perméabilité après interaction entre le système anti-CMAS et le CMAS

La perméabilité de ces systèmes anti-CMAS a été étudiée, selon l'étude menée par Drexler [271], [274], en réalisant des pastilles par pressage uni-axial ( $P=6-8$  tonnes,  $t=2$ min) composée de 50 % de système anti-CMAS et de 50 % de sol de zircone yttrée stabilisée jouant le rôle de liant, ces pastilles ont environ 15 % de porosité. Cette interaction CMAS/anti-CMAS est une interaction 2D et l'objectif est de déterminer quel est le meilleur système anti-CMAS sans tenir compte de la morphologie du système. La pastille anti-CMAS a été traitée à  $1250^\circ\text{C}$  pendant 4h avec un taux de contamination de CMAS égal à  $10\text{ mg/cm}^2$  (cf. Figure 165). Une interaction avec un tel taux peut être considérée comme sévère d'après la littérature.

L'usage de sol YSZ comme liant est à prendre en compte pour la compréhension des mécanismes. En effet, il faut tenir compte que la zircone yttrée va se décomposer. Les produits de réaction sont de la zircone monoclinique appauvrie en yttrium et le cation d'yttrium va se dissoudre dans le verre de CMAS.

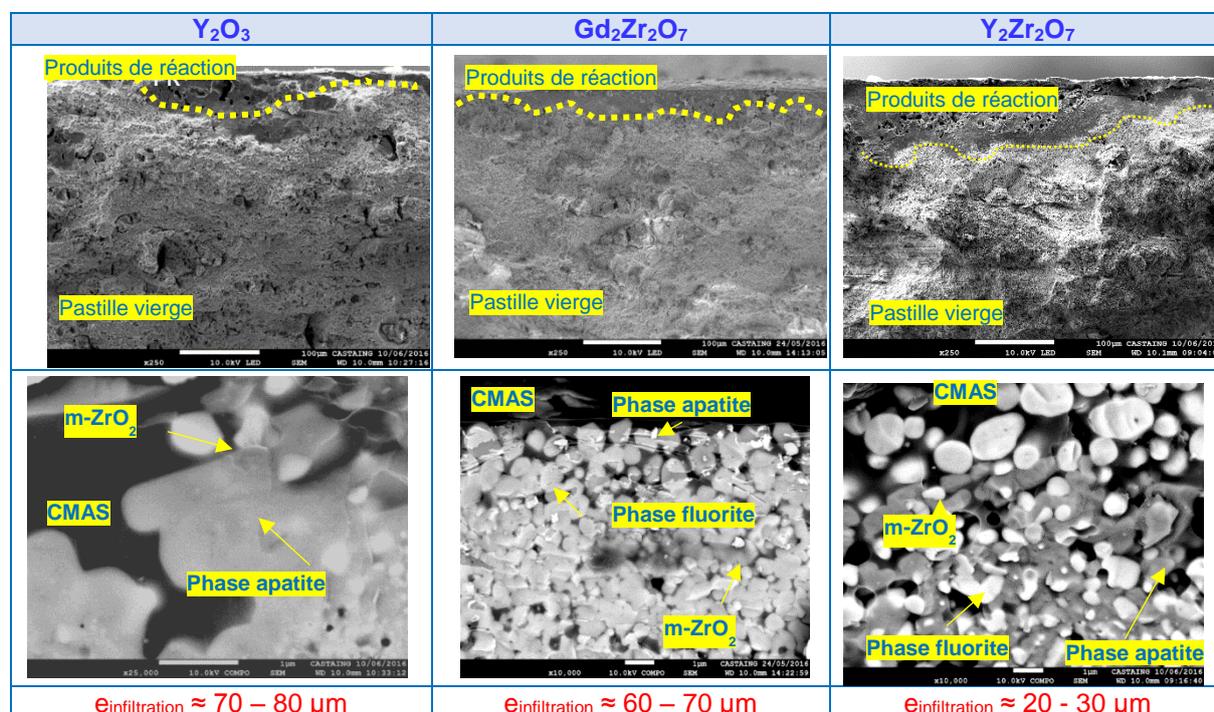


Figure 165 : Interaction 2D sur des pastilles avec  $10\text{ mg/cm}^2$  de CMAS à  $1250^\circ\text{C}$  pendant 4h

Avant de pouvoir comparer ces trois systèmes, il faut préciser que la poudre d'yttrine utilisée n'a pas la même morphologie que celles des zirconates (cf. Figure 166).

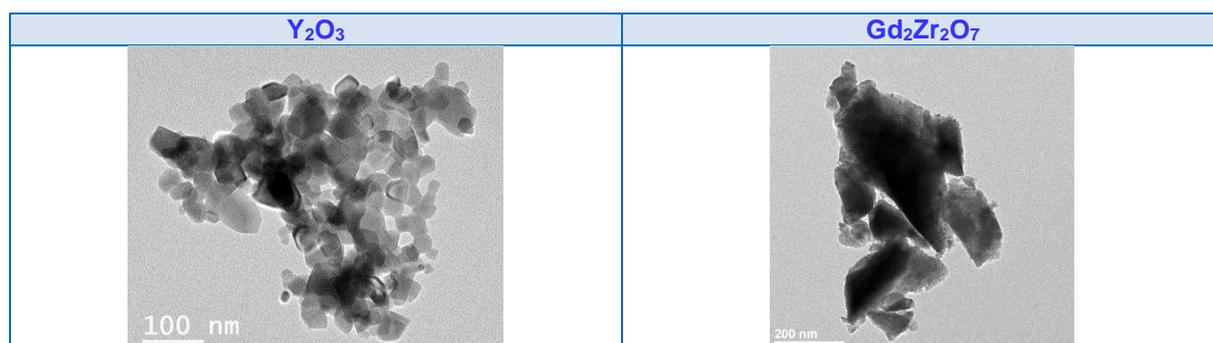


Figure 166 : Comparaison entre la morphologie des poudres d'yttrine et de zirconate

Ainsi, la poudre d'yttrine a une morphologie bien plus aérée que celles observées pour les zirconates. Cette porosité intrinsèque à la poudre peut influencer le mécanisme d'infiltration du système d'yttrine. Néanmoins, certaines études ont montré que le procédé d'élaboration ne joue pas un rôle prédominant dans le mécanisme d'infiltration des CMAS [278]. Par conséquent, ces expériences nous donnent une bonne indication sur la perméabilité des systèmes anti-CMAS.

Pour l'**yttrine**, le verre silicaté s'est infiltré dans la pastille jusqu'à une profondeur d'environ 80  $\mu\text{m}$ . Il y a trois populations, les grains sphériques blancs sont attribués à la phase de zircone monoclinique appauvrie en yttrium venant de la dissolution du sol de YSZ utilisé comme liant dans la pastille ; les grains lamellaires ou hexagonaux gris clairs sont représentatifs de la phase apatite  $Ca_2Y_8(SiO_4)_6O_2$ ; et le verre fondu de CMAS est de contraste gris foncé.

L'épaisseur d'infiltration des CMAS est environ égale à 70  $\mu\text{m}$  pour la pastille de **zirconate de gadolinium**. En gris foncé, il y a le verre de CMAS fondu, les grains lamellaires ou hexagonaux sont attribués à la phase apatite de type  $Gd_{6-y}Zr_y[Gd_{2-(2z+y)/3}Ca_{2+z}](SiO_4)_6O_2$  avec  $y \geq z$ , ensuite il y a deux types de grains sphériques qui peuvent être différenciés en fonction du pourcentage de gadolinium par analyses EDS, une première population attribuée à la zircone monoclinique appauvrie en yttrium venant de la dégradation du sol d'YSZ et une deuxième population attribuée à la phase fluorite appauvrie en gadolinium  $Zr_2Gd_{2-x}O_7$ .

Enfin pour le dernier système anti-CMAS : le **zirconate d'yttrium**, les CMAS s'infiltrèrent jusqu'à environ 30  $\mu\text{m}$  dans la pastille, ce système semble meilleur que celui associé à l'yttrine ( $e \approx 80 \mu\text{m}$ ) et celui associé au zirconate de gadolinium ( $e \approx 70 \mu\text{m}$ ). Là encore, la phase apatite  $Ca_{4-x}Zr_xY_6(SiO_4)_6O$  se présente sous la forme de lamelles ou d'hexagones de contraste gris clair, la phase fluorite appauvrie en yttrium  $Zr_2Y_{2-x}O_7$  et la zircone monoclinique sont sous la forme de grains sphériques noyés dans le verre de CMAS fondu gris foncé. Les grains de phases fluorite et de zircone monoclinique peuvent aussi être différenciés en fonction du pourcentage d'yttrium par analyses EDS. En effet, le pourcentage d'yttrium dans la phase fluorite est plus important que celui dans la zircone yttrée appauvrie.

À noter, que certains grains de phase pyrochlore sont en cours de dissolution, en effet le pourcentage de terre rare a une valeur intermédiaire entre celui qui est élevé dans le cas d'une structure pyrochlore et celui qui est plus faible dans le cas d'une phase fluorite.

Ainsi, le système de zirconate d'yttrium semble être le meilleur système anti-CMAS. Drexler et al. [271], [274] ont également confirmé cette tendance (cf. Chapitre 1).

La phase apatite peut se présenter sous deux configurations :  $Ca_4(RE)_6(SiO_4)_6O$  et  $Ca_2(RE)_2(RE)_6(SiO_4)_6O_2$ . Pour la première, seuls les ions de terre rares ou de lanthanides ayant un rayon ionique  $R_i$  petit peuvent former cette phase apatite (cf. Figure 167). Tandis que pour la deuxième, il semblerait que seuls les ions avec un rayon ionique élevé forment cette phase apatite. Ainsi, les ions d'ytterbium ou d'erbium forment une phase apatite de type

$\text{Ca}_4(\text{RE})_6(\text{SiO}_4)_6\text{O}$  et les ions gadolinium, samarium ou lanthane participent à la formation de la phase apatite  $\text{Ca}_2(\text{RE})_2(\text{RE})_6(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ . L'yttrium a un rayon ionique intermédiaire, il peut former les deux phases. Dans le cas, où le rayon ionique est faible, il y a formation d'une phase apatite de type  $\text{Ca}_4$  or la tendance de cristallisation des phases dans les verres silicatés diminue avec la taille du cation de terre rare. La cinétique de cristallisation est donc plus lente et l'épaisseur de pénétration par les CMAS est plus importante. De même, pour un rayon ionique plus élevé, la phase apatite formée est de type  $\text{Ca}_2$ , par conséquent il est impératif d'avoir une grande quantité de terre rare pour former la phase apatite. Ainsi, il est nécessaire d'obtenir plus de phase apatite pour arrêter l'infiltration des CMAS et donc l'épaisseur de pénétration est plus importante.

L'yttrium est un système intermédiaire. Il présente un rayon ionique élevé et il permet de former une phase apatite de type  $\text{Ca}_4$  grâce au système de zirconate d'yttrium. En effet, dans le cas de ce système, l'yttrium est également piégé dans la structure fluorite désordonnée donc il y a moins d'yttrium dissout présent dans le verre, donc la phase apatite formée est de type  $\text{Ca}_4$ . Alors que pour l'yttrine, la quantité d'yttrium dissoute dans le verre de CMAS est suffisante pour former la phase apatite de type  $\text{Ca}_8$  (cf. Chapitre 1). Une autre explication peut justifier ce phénomène : la quantité initiale d'yttrium présent dans l'yttrine et dans le zirconate d'yttrium. En effet, celle-ci est deux fois plus faible pour le zirconate d'yttrium par rapport celle de l'yttrine, expliquant la précipitation d'une phase apatite de type  $\text{Ca}_4\text{Y}_6$  et d'une phase apatite de type  $\text{Ca}_2\text{Y}_8$  respectivement. Le verre silicaté pénètre faiblement au sein de la pastille et donc l'épaisseur d'infiltration est plus faible.

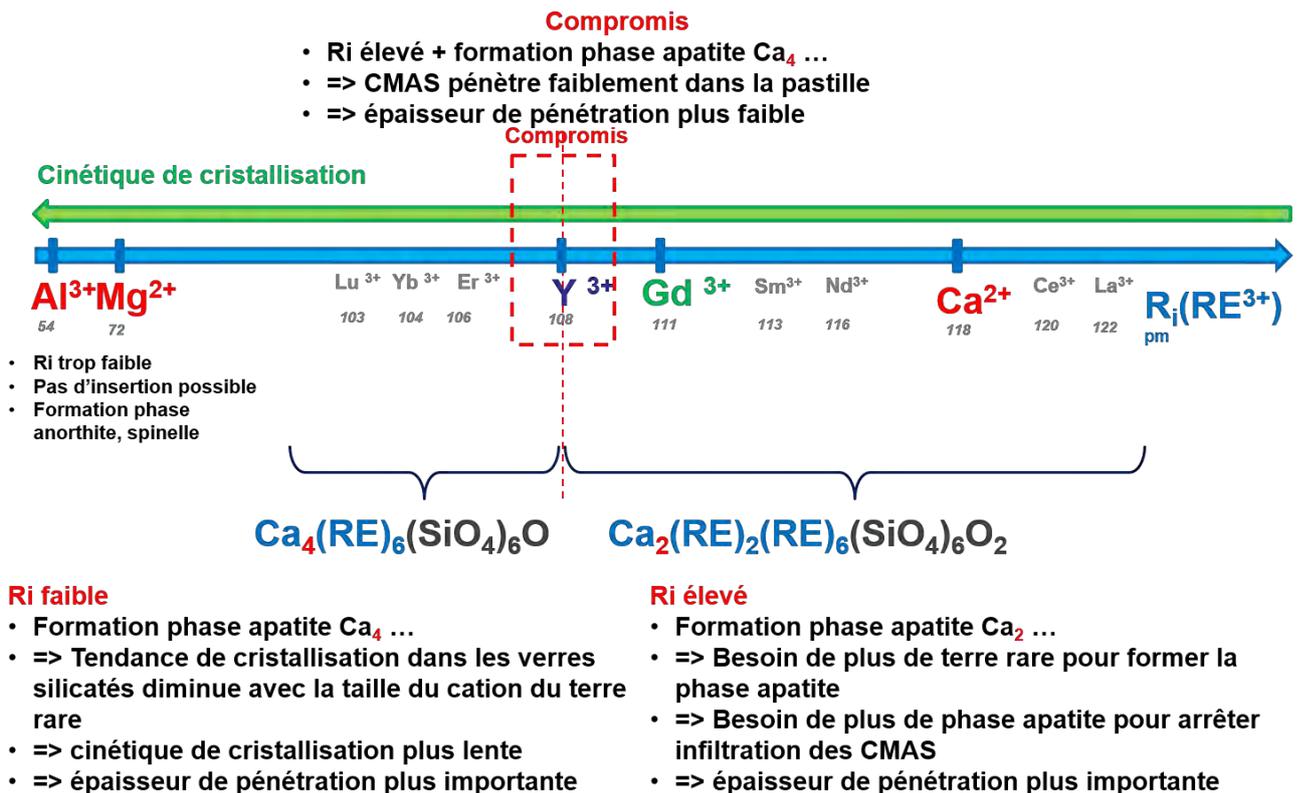


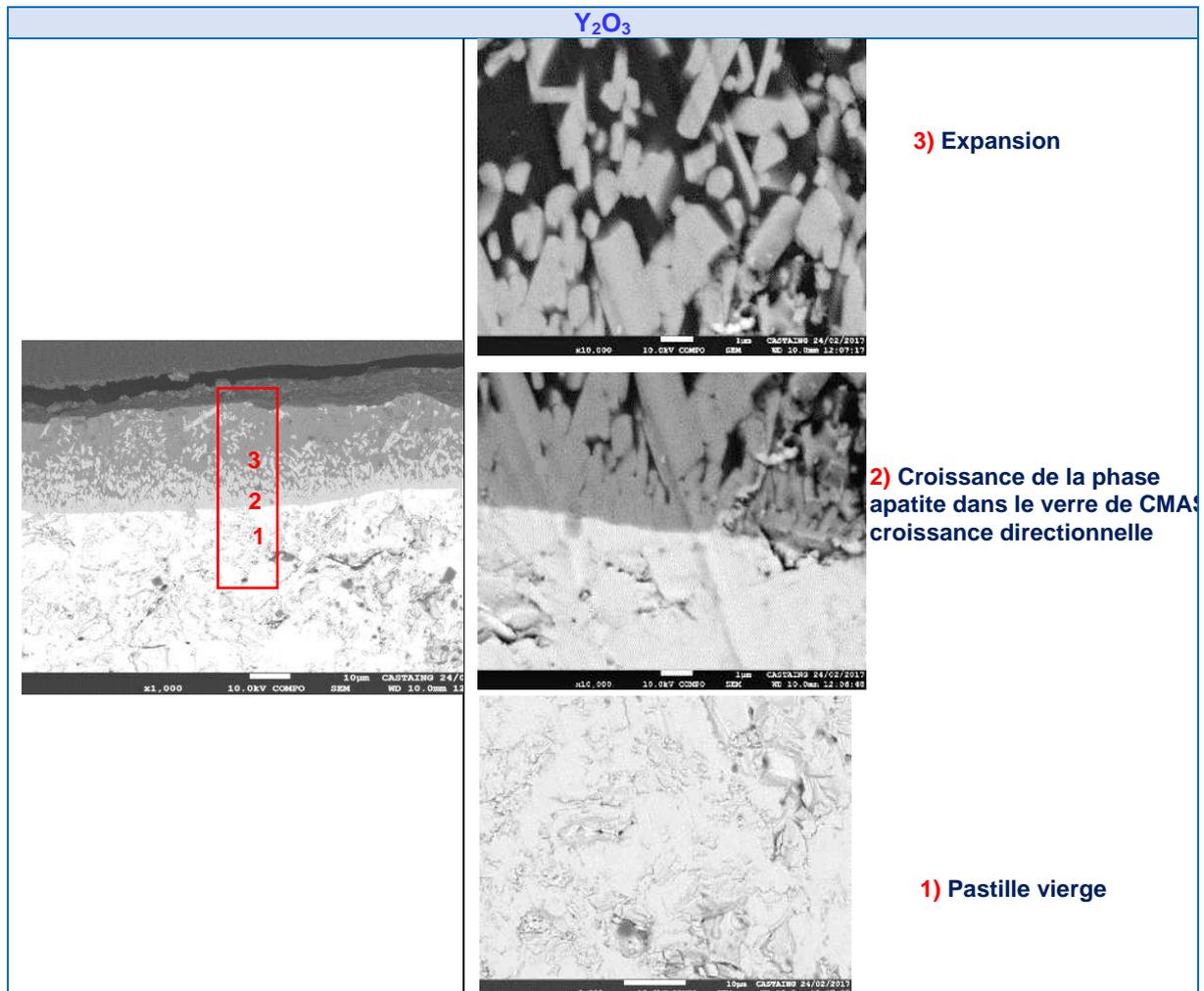
Figure 167 : Conclusion sur les systèmes à base d'yttrium

Pour la suite, il est nécessaire de comparer ces trois systèmes avec une morphologie identique de pastilles. Ainsi, la prochaine étude se concentrera sur l'étude de l'infiltration de pastilles denses afin de s'affranchir de l'effet de l'infiltration des CMAS dans la porosité de la pastille.

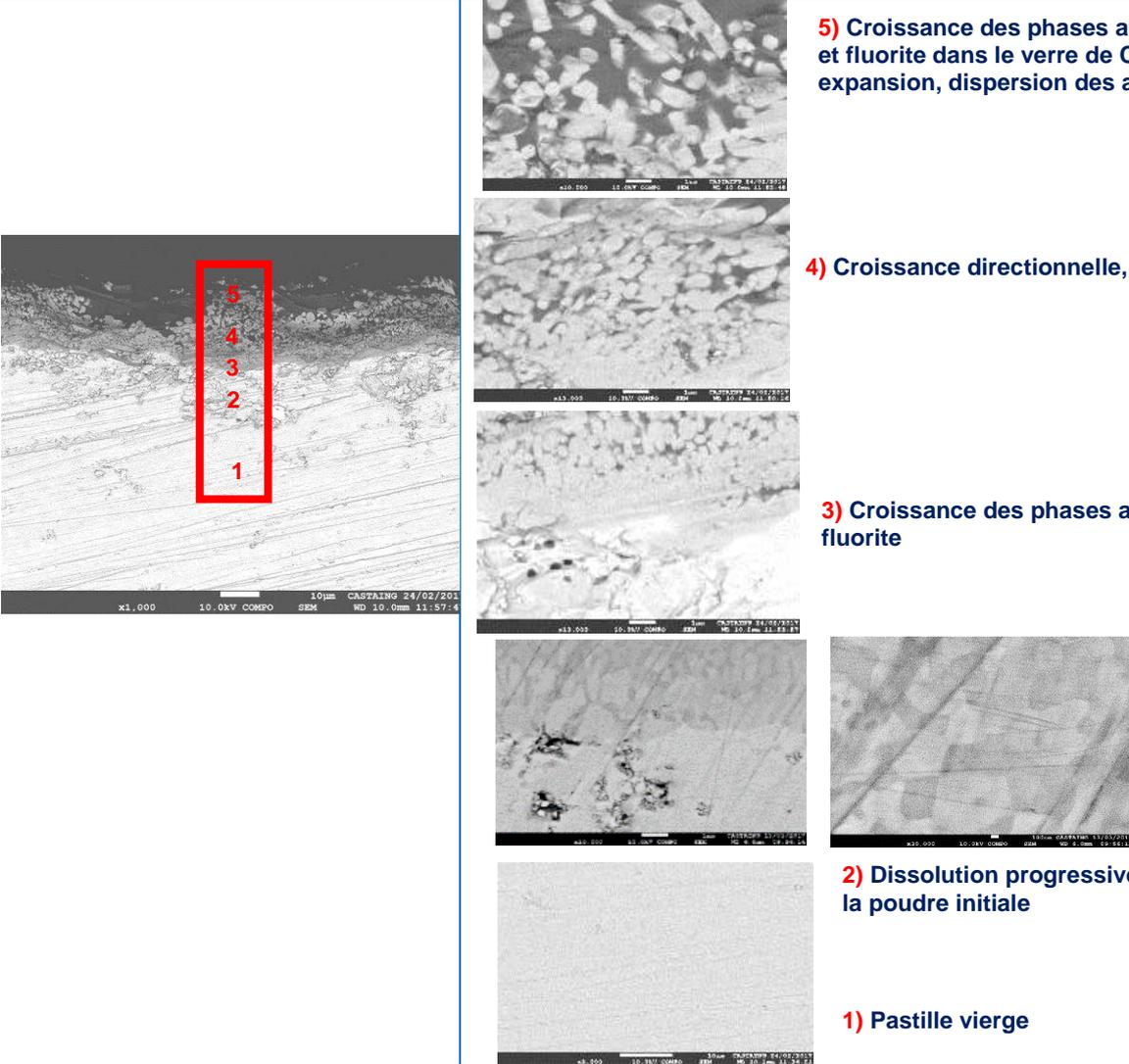
## 2. Etude de la cinétique de formation des produits de réaction après interaction entre le système anti-CMAS et le CMAS

L'objectif de cette étude est de connaître la cinétique de formation des phases apatite et fluorite dans chaque système anti-CMAS, puis de déterminer quel anti-CMAS sera le plus performant pour contrer l'attaque et l'infiltration du verre de CMAS et donc aura la vitesse la plus élevée.

Pour ce faire, des pastilles denses ( $d > 96\%$ ) réalisées par frittage SPS ont été élaborées à partir de chaque système anti-CMAS pour éviter de tenir compte de la porosité dans la vitesse de formation des phases comme dans les cas précédents. Cette fois-ci, les trois types de poudres ont la même morphologie afin de ne pas avoir de doute sur l'influence de la morphologie sur le mécanisme de formation des phases. Aucun liant n'a été utilisé pour éviter d'avoir à prendre en compte sa dégradation. Les pastilles ont été traitées à  $1250\text{ °C}$  pendant 4h avec un taux de contamination de verre de CMAS de  $10\text{ mg/cm}^2$  (cf. Figure 168). En effet, d'après l'analyse menée sur les poudres, à cette température et à ce temps donné, les produits de réaction sont en cours de formation, l'équilibre n'est pas encore atteint.



**Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>**



**5) Croissance des phases apatite et fluorite dans le verre de CMAS expansion, dispersion des amas**

**4) Croissance directionnelle, amas**

**3) Croissance des phases apatite fluorite**

**2) Dissolution progressive de la poudre initiale**

**1) Pastille vierge**

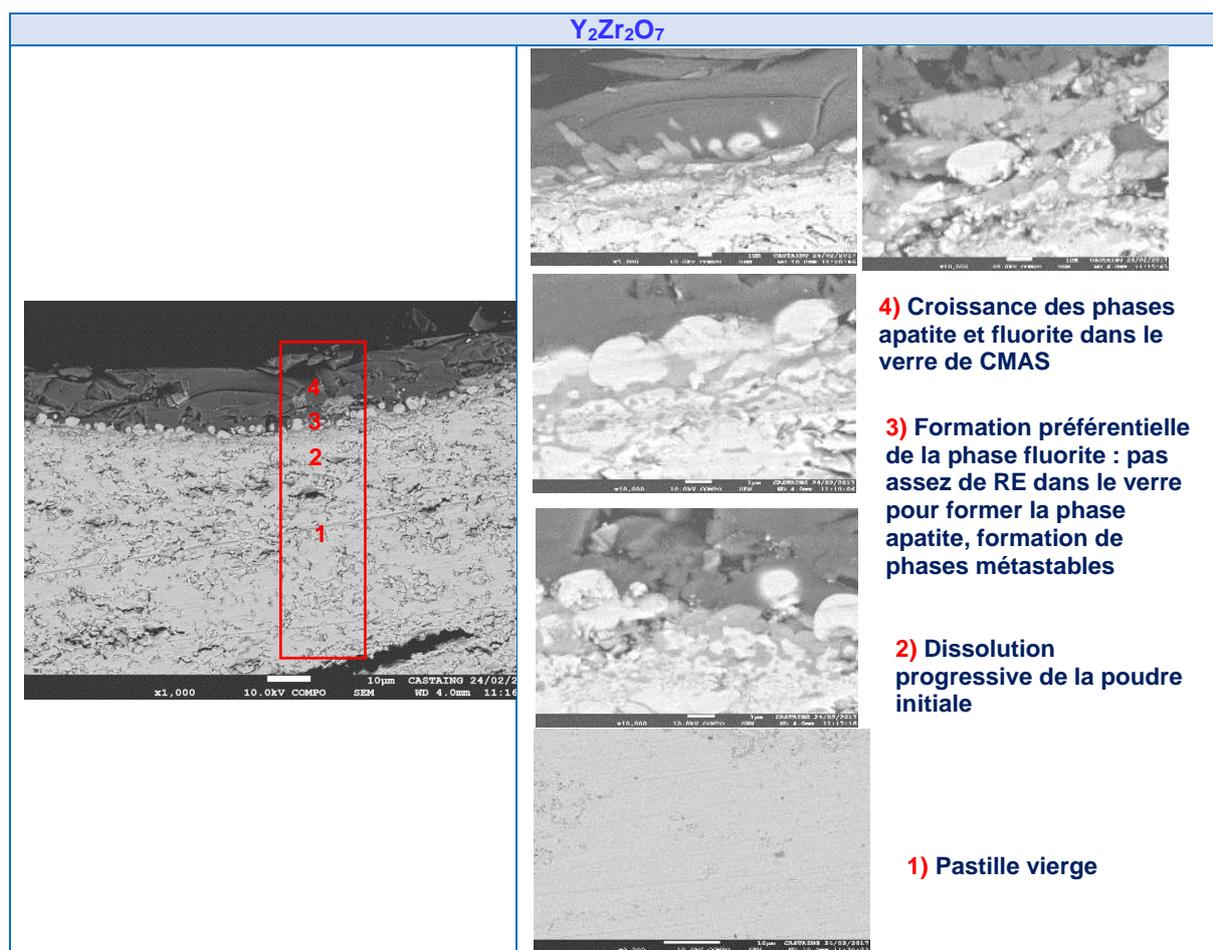


Figure 168 : Pastilles SPS traitées à 1250 °C pendant 4h avec un taux de contamination de 10 mg/cm<sup>2</sup> de CMAS

Ainsi, il est possible de calculer les vitesses de formation des phases apatite et fluorite sans tenir compte de la morphologie des pastilles, en effet d'après les courbes de cinétiques de dissolution dans le verre de CMAS, à 4 h le système continue de former des produits de réaction, l'équilibre n'a pas encore été atteint.

D'après l'analyse des pastilles après interaction avec le CMAS, le zirconate d'yttrium aurait la plus faible vitesse de formation de produits de réaction (cf. [Tableau 19](#)).

Tableau 19 : Vitesses de formation des produits de réaction de chaque système anti-CMAS

Système anti-CMAS	Vitesse de formation des produits de réaction (µm/s)
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.7 E-4
Gd <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	7.0 E-4
Y <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	3.9 E-4

Par contre, les vitesses de formations des produits de réaction des systèmes d'yttrine et de zirconate de gadolinium sont élevées. Leur cinétique est deux fois plus élevée que celle du zirconate d'yttrium.

Cette conclusion permet d'apporter une conclusion aux systèmes mis en excès avec du CMAS (cf. [§B\\$.4](#)). En effet, lors de cette étude, il a été démontré que le zirconate d'yttrium produisait moins de produits de réaction que les deux autres systèmes. Ceci peut être dû au fait que sa cinétique soit bien plus lente par rapport aux deux autres systèmes anti-CMAS.

Par contre, il est important de noter que ces vitesses de formations des produits de réaction ont été calculées pour une formation entre un temps  $t_1$  égal à 4h et un temps  $t_0$  avant attaque par les CMAS. Il serait utile de mesurer les vitesses de formation sur une plage plus longue de temps afin d'obtenir un profil de vitesses en fonction du temps afin de vérifier si les systèmes anti-CMAS sont bien étanches et limitent l'infiltration des CMAS. Deux cas limites sont présentés ci-dessous (cf. Figure 169).

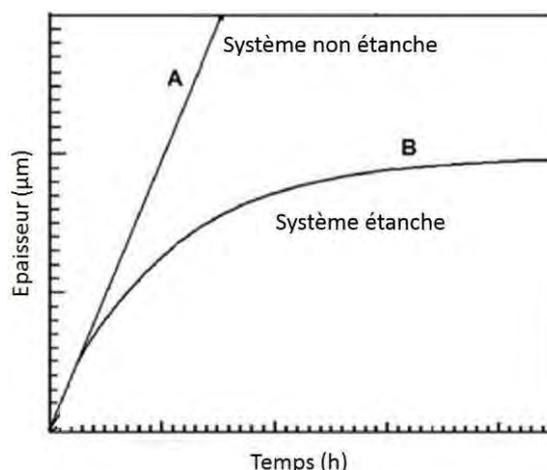


Figure 169 : Profil de la cinétique des produits de réaction

Dans le **cas A** : système non étanche, quel que soit le temps d'attaque, les produits de réaction se forment en continu et l'infiltration se poursuit au sein de la pastille anti-CMAS. Pour le **cas B** : système étanche, au début, les produits de réaction se forment, puis il y a une stabilisation (palier) démontrant l'arrêt de l'infiltration. C'est dans ce deuxième cas, que le système peut être considéré comme un bon système anti-CMAS, car il fait barrière à l'infiltration des CMAS. Pour rappel, la principale qualité d'un système anti-CMAS est de former une phase étanche aux futures attaques par les CMAS, et ce, avec la plus faible quantité de produit formé.

Dans notre étude, nous avons choisi d'étudier cette infiltration à 4h car, d'après la solubilité des lanthanides dans le verre de CMAS, c'est à ce temps-là que la formation des produits de réaction est la plus importante, car pour des temps plus longs (>24h) il y a équilibre entre les produits de réaction et le verre.

L'observation du front de réaction entre les phases formées et la pastille vierge, montre un front de produits de réaction continu pour l'yttrine, alors que l'interface paraît discontinue pour les deux autres systèmes. Il est probable que, dans ces conditions, les produits de réaction de l'yttrine soient plus étanches que ceux des autres systèmes. Une étude avec des temps, d'attaques par les CMAS, plus longs serait nécessaire pour conclure sur l'efficacité relative de ces systèmes.

## E. Conclusion sur ces trois systèmes anti-CMAS

De manière générale, ces trois systèmes ont des mécanismes d'interaction similaires vis-à-vis des CMAS, avec une dissolution de la terre rare dans le verre suivi de la formation de la phase apatite.

Le **zirconate de gadolinium** est de phase **pyrochlore désordonnée** tandis que le **zirconate d'yttrium** est un mélange de **phase pyrochlore désordonnée et de structure fluorite désordonnée**.

L'**yttrine** forme la phase **apatite**  $\text{Ca}_2\text{Y}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ , le **zirconate de gadolinium** forme la phase **apatite**  $\text{Gd}_{6-y}\text{Zr}_y[\text{Gd}_{2-(2z+y)/3}\text{Ca}_{2+z}](\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  avec  $y \geq z$  et une phase **fluorite appauvrie en gadolinium**  $\text{Zr}_2\text{Gd}_{2-x}\text{O}_7$ , et le **zirconate d'yttrium** forme la phase **apatite**  $\text{Ca}_{4-x}\text{Zr}_x\text{Y}_6(\text{SiO}_4)_6\text{O}$  et la phase **fluorite appauvrie en yttrium**  $\text{Zr}_2\text{Y}_{2-x}\text{O}_7$ . Ces phases se forment aussi lorsqu'elles sont en contact avec un excès de CMAS. L'yttrine et le zirconate d'yttrium peuvent être considérés comme des systèmes stables au-delà de 1250 °C, tandis que le zirconate de gadolinium est stable dès 1200 °C. A plus haute température, il n'y a pas formation de phases métastables.

Il est primordial de noter, également, que la quantité d'yttrium initial présent dans l'yttrine est deux fois plus élevée que celle présente dans le zirconate d'yttrium. De plus, dans le cas des zirconates, la terre rare est aussi consommée pour la formation de la phase fluorite. En outre, d'après la littérature et cette étude, il a été démontré que la cinétique de formation de la phase apatite est plus rapide pour le zirconate de gadolinium que pour les systèmes composés d'yttrium. Le zirconate d'yttrium a une cinétique d'interaction vis-à-vis des CMAS deux fois plus faible que celles de l'yttrine et du zirconate de gadolinium.

Malgré ces inconvénients, le zirconate d'yttrium présente un taux d'infiltration plus faible que les deux autres systèmes. Le bénéfice de la formation d'une phase riche en calcium semble donc être prépondérant par rapport aux effets cinétiques et de la quantité initiale de terre rare.

L'yttrine est un système intermédiaire, elle piège plus de verre que le zirconate de gadolinium et a une cinétique plus rapide que le zirconate d'yttrium (rapport 2). Le front de réaction paraît plus étanche que celui des deux autres systèmes.

Enfin, le zirconate de gadolinium a une cinétique identique à celle de l'yttrine mais piège peu de verre silicaté.

## F. Caractérisations des revêtements anti-CMAS

### 1. Démarche

Après avoir étudié les mécanismes d'interaction CMAS / anti-CMAS, des revêtements anti-CMAS ont été déposés par dip-coating sur des barrières thermiques EBPVD puis caractérisés par des attaques CMAS (cf. [Figure 170](#)).

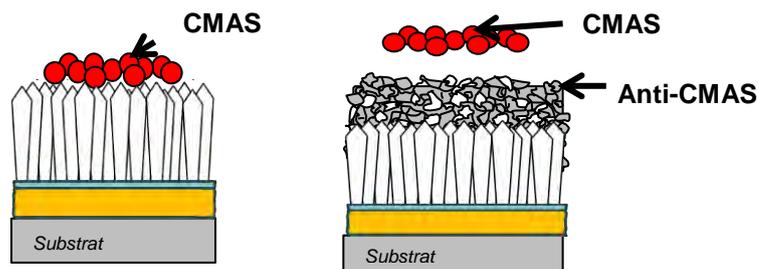
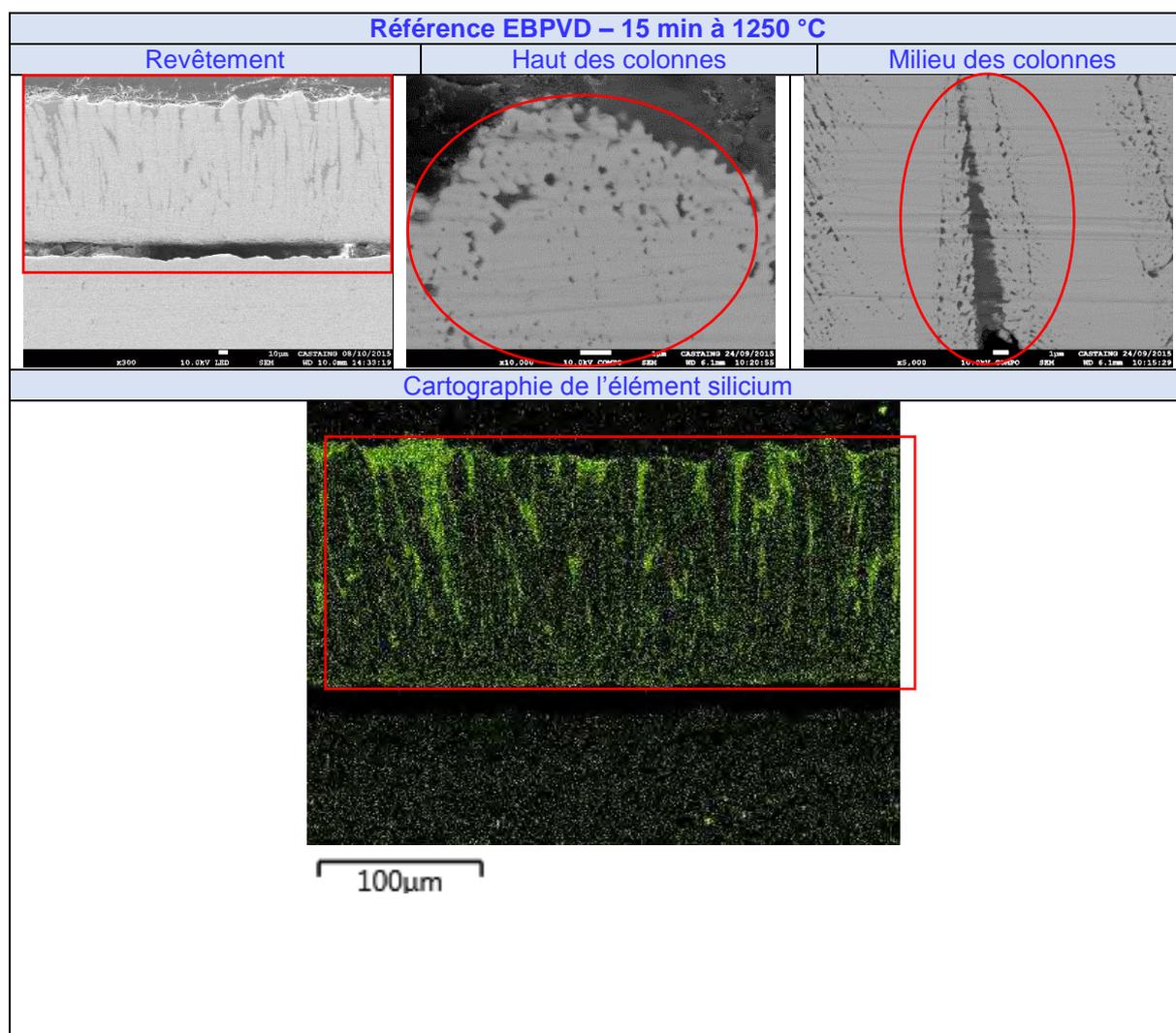


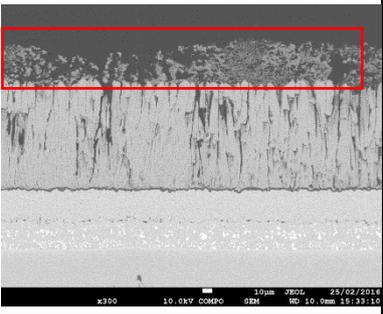
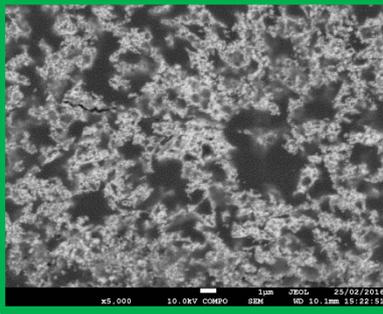
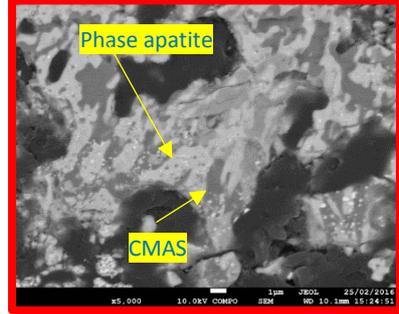
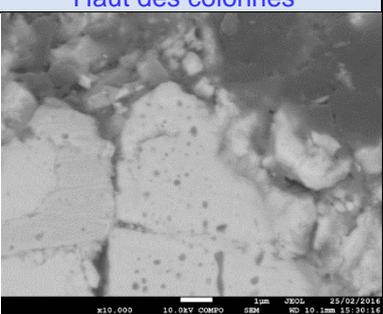
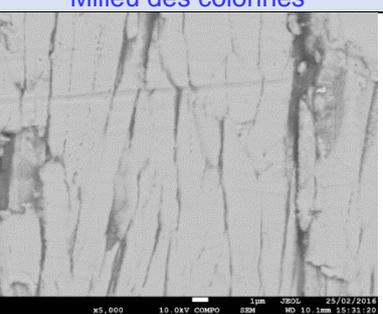
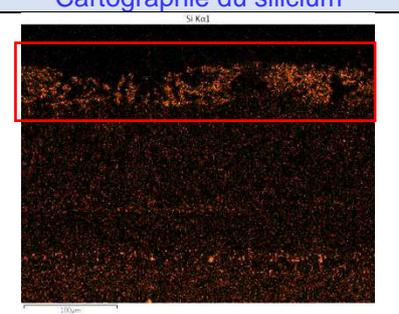
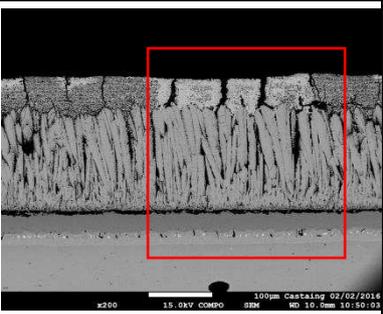
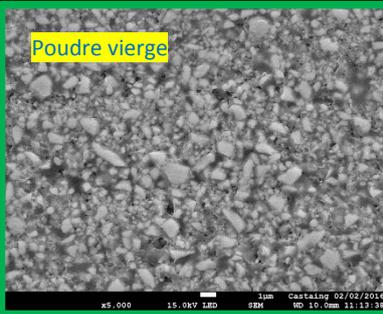
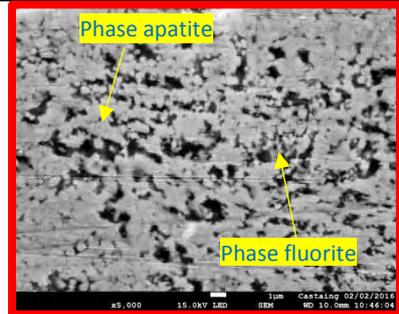
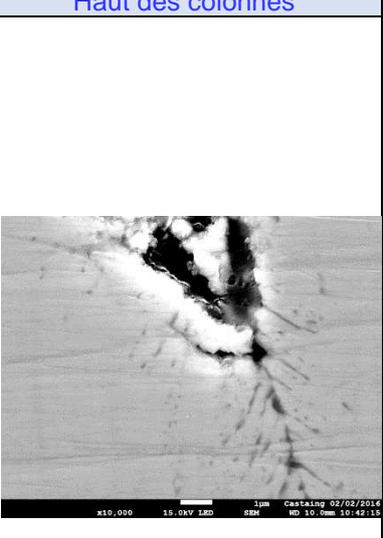
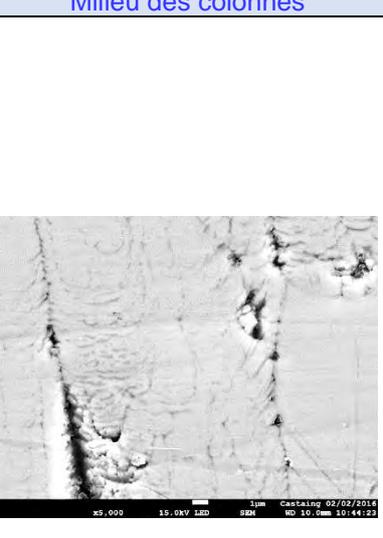
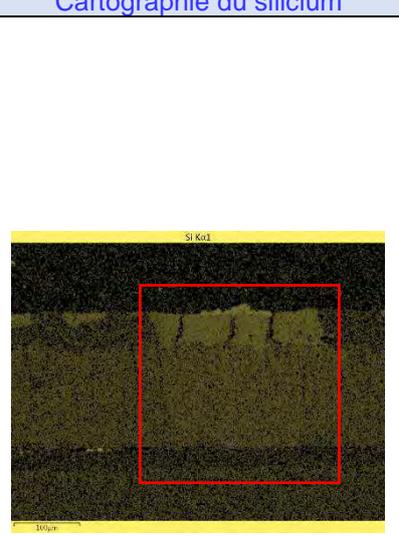
Figure 170 : Schéma de la contamination par les CMAS d'un revêtement EBPVD et de revêtements anti-CMAS déposés sur une barrière thermique EBPVD

Ces systèmes ont été traités à 1250 °C pendant 1h avec un taux de contamination de 10 mg/cm<sup>2</sup>, ce type de contamination correspond à ce qui se fait habituellement dans la littérature.

## 2. Caractérisations des trois systèmes anti-CMAS

Les trois systèmes anti-CMAS ont été caractérisés par des attaques CMAS et comparés à une barrière thermique EBPVD non protégée et attaquée elle aussi par les CMAS pendant 15 min à 1250 °C (cf. Figure 171).



<b>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 1 h à 1250 °C</b>		
Revêtement	Zone non attaquée	Zone attaquée
		
Haut des colonnes	Milieu des colonnes	Cartographie du silicium
		
<b>Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> – 1 h à 1250 °C</b>		
Revêtement	Zone non attaquée	Zone attaquée
		
Haut des colonnes	Milieu des colonnes	Cartographie du silicium
		

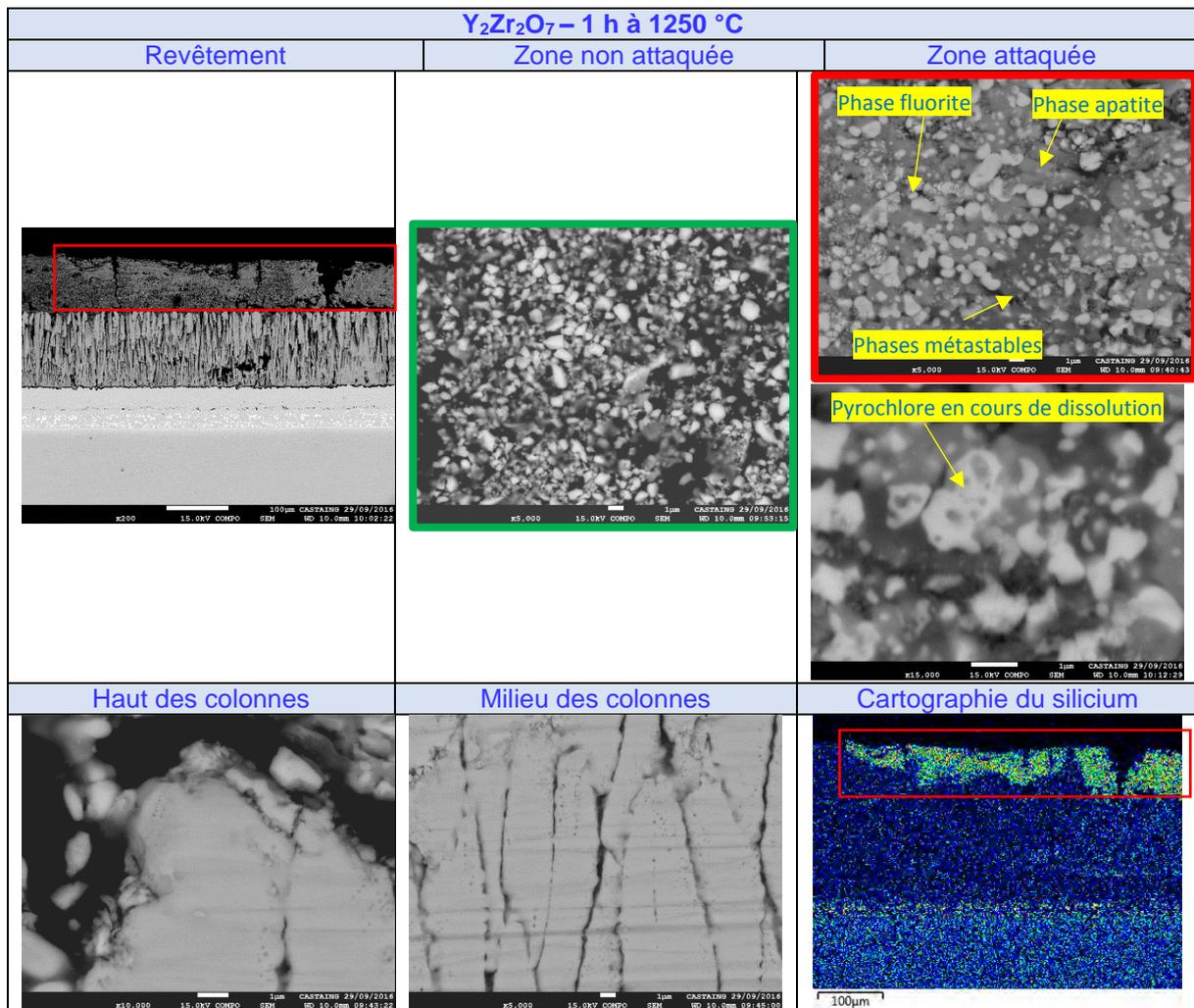


Figure 171 : Comparaisons entre les différents systèmes anti-CMAS et une barrière thermique EBPVD après attaque par les CMAS

Lorsque la barrière thermique est contaminée par les CMAS fondus, il y a une dégradation progressive de sa morphologie. L'intégralité des colonnes subit une importante dégradation, la morphologie de la barrière est altérée (cf. Chapitre 1).

Les revêtements anti-CMAS réalisés par dip-coating ont une épaisseur comprise entre 50 et 100  $\mu\text{m}$ .

Le revêtement de zirconate de gadolinium est trop dense entraînant ainsi une fissuration importante. Cette fissuration génère des chemins préférentiels pour les CMAS les menant jusqu'à la barrière thermique puis jusqu'au substrat. Ce revêtement ne limite pas l'infiltration et n'est pas une bonne barrière anti-CMAS. Il est donc nécessaire d'adapter sa porosité pour l'optimiser et réduire l'infiltration des CMAS.

Contrairement à la barrière thermique EBPVD dégradée par le verre silicaté, les systèmes anti-CMAS jouent bien leur rôle car les barrières thermiques conservent leur morphologie. Sur les colonnes, des barbules sont présents, ceux-ci ne sont pas forcément dus à l'attaque des CMAS, ils peuvent provenir de la dégradation de la barrière thermique sous une température élevée (cf. Chapitre 1). Par contre, la dégradation des plumes correspond bien à une attaque par le verre silicaté. Ainsi, les barrières thermiques protégées par l'yttrine et par le zirconate d'yttrium conservent l'intégrité de leur morphologie, mais la barrière

thermique EBPVD protégée par le zirconate de gadolinium a été légèrement dégradée par le verre fondu.

Les phases formées sont identiques à celles identifiées lors de l'étude menée sur poudres et pastilles. Le revêtement d'yttrine forme la phase apatite  $\text{Ca}_2\text{Y}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ , le revêtement de zirconate de gadolinium forme  $\text{Gd}_{6-y}\text{Zr}_y[\text{Gd}_{2-(2z+y)/3}\text{Ca}_{2+z}](\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  avec  $y \geq z$  et une phase fluorite  $\text{Zr}_2\text{Gd}_{x-2}\text{O}_7$  riche en zirconium et pauvre en gadolinium, et le revêtement de zirconate d'yttrium forme la phase apatite  $\text{Ca}_{4-x}\text{Zr}_x\text{Y}_6(\text{SiO}_4)_6\text{O}$  et la phase fluorite  $\text{Zr}_2\text{Y}_{x-2}\text{O}_7$  riche en zirconium et pauvre en yttrium.

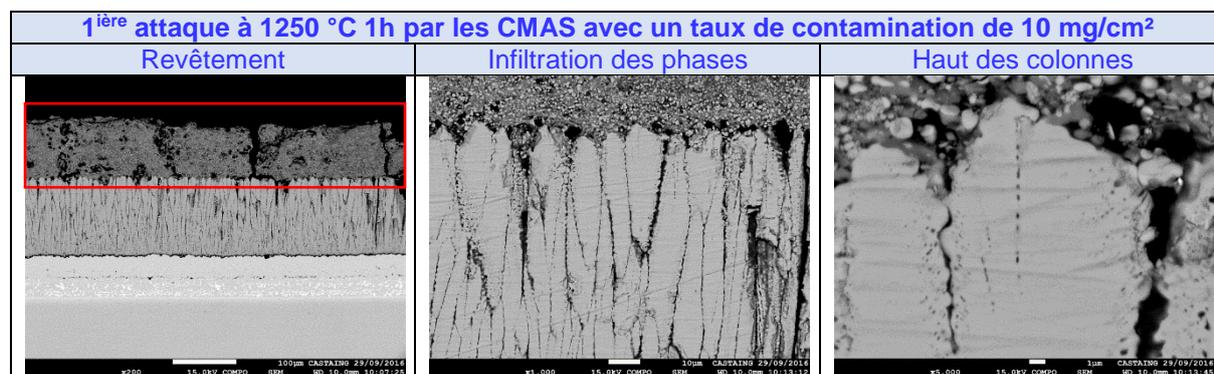
Les mécanismes d'interaction entre les systèmes anti-CMAS et le verre silicaté sont identiques. Par exemple, pour le zirconate d'yttrium, à  $1250^\circ\text{C}$  et à 1h d'interaction, les phases métastables sont formées autour de la poudre de phase pyrochlore qui est en cours de dissolution. La phase apatite commence à se former par endroits mais les phases présentes sont surtout des phases métastables, de la fluorite et de la poudre de structure pyrochlore en cours de dissolution. Malgré cela, le revêtement a de bonnes propriétés anti-CMAS et est une barrière à l'infiltration du verre silicaté.

Pour rappel, lors de la thèse menée au CIRIMAT par G. Pujol, le revêtement à base d'yttrine avait déjà montré de bonnes propriétés anti-CMAS. Cependant, la poudre d'yttrine utilisée et synthétisée au laboratoire a une morphologie aérée conduisant à une porosité importante du revêtement anti-CMAS et donc à des propriétés anti-CMAS limitées.

Au cours de cette thèse, une étude parallèle a été réalisée pour optimiser la morphologie de l'yttrine synthétisée en vue d'obtenir un revêtement plus dense et donc un meilleur effet anti-CMAS [250].

### 3. Caractérisation du système prometteur : $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ par une double attaque CMAS

L'étude menée sur ces trois systèmes démontre les performances des systèmes à bas d'yttrium. Afin de tester ces systèmes dans des conditions plus sévères, une double attaque a été réalisée sur un revêtement anti-CMAS (cf. Figure 172). Une première attaque a été faite à  $1250^\circ\text{C}$  pendant 1h avec un taux de contamination à  $10 \text{ mg/cm}^2$ , puis suivi d'une trempe à l'air. Puis une deuxième attaque identique a été réalisée sur la zone préalablement contaminée. Cette expérience vise à démontrer la capacité du revêtement anti-CMAS à contrer l'infiltration du verre silicaté même après plusieurs attaques comme dans un cas réel où les revêtements peuvent être soumis à de nombreuses contaminations par les CMAS.



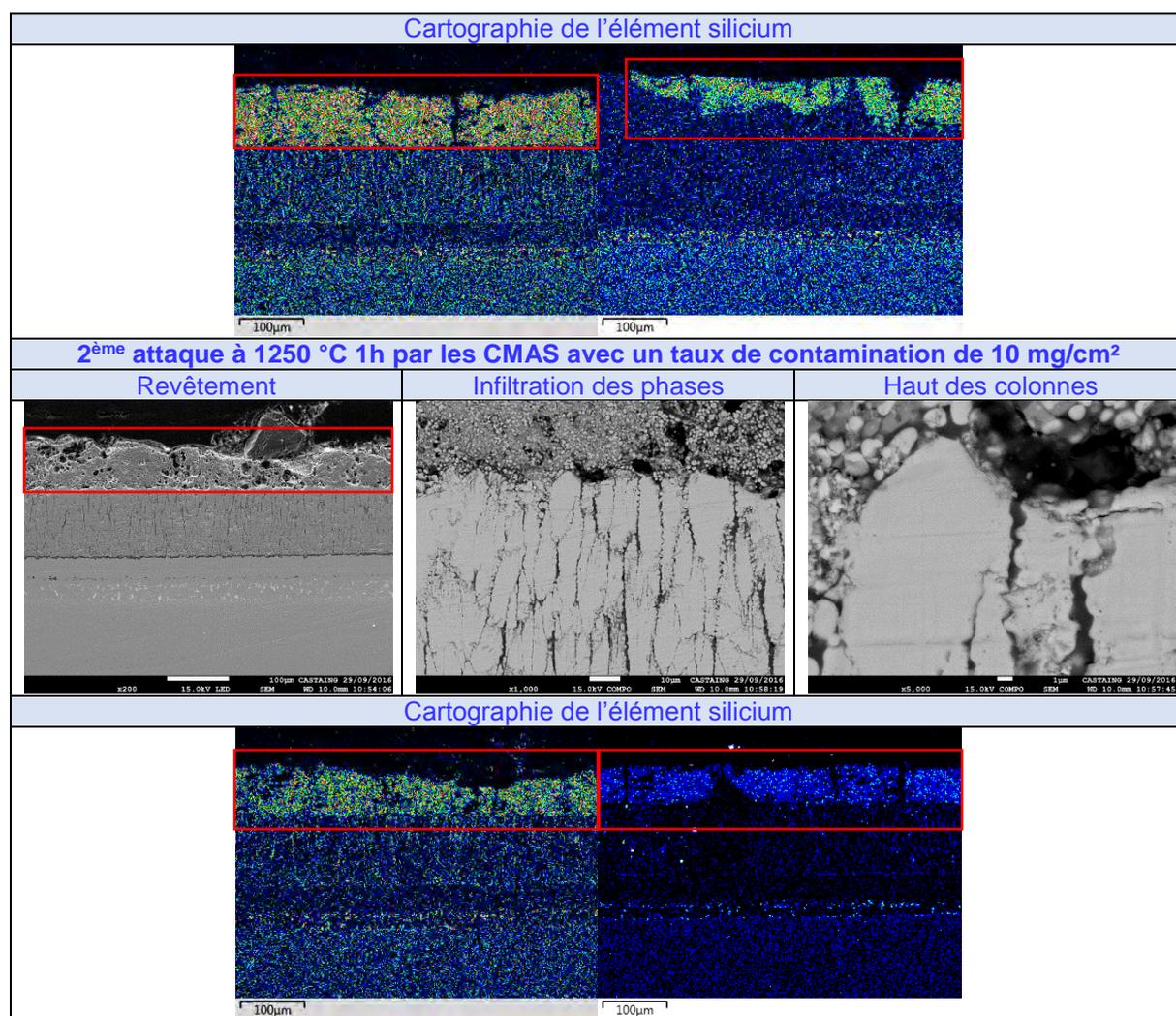


Figure 172 : Revêtement de zirconate d'yttrium ayant subi une double attaque par les CMAS à 1250°C pendant 1h avec un taux de contamination de 10 mg/cm<sup>2</sup>

Le revêtement initial est plutôt dense, quelques fissures apparaissent, Après une première attaque CMAS, les produits de réaction s'infiltrent dans les espaces inter-colonnaires de la barrière thermique EBPVD sur environ 40 µm de profondeur. Après une double attaque CMAS, le signal du silicium n'est pas détecté dans la barrière thermique. Ainsi, même après une double attaque par les CMAS, le revêtement de zirconate d'yttrium joue son rôle de barrière à l'infiltration des CMAS.

La phase apatite  $\text{Ca}_{4-x}\text{Zr}_x\text{Y}_6(\text{SiO}_4)_6\text{O}$  et la phase fluorite  $\text{Zr}_2\text{Y}_{x-2}\text{O}_7$  riche en zirconium et pauvre en yttrium limitent l'infiltration du verre en remplissant les espaces inter-colonnaires de la barrière thermique élaborée par EBPVD. Ces phases comblent la porosité de la barrière thermique.

D'après la définition d'un système anti-CMAS idéal (*cf. Chapitre 1*), le zirconate d'yttrium semble respecter la plupart des critères : être stable, *i.e.* les produits de réactions doivent être solides et stables à hautes températures, ils doivent colmater la porosité de la barrière thermique, dans certains cas, ce phénomène est appelé « cicatrisation », enfin il doit limiter l'infiltration des CMAS lors d'une attaque future, *i.e.* avoir un effet barrière aux CMAS ; enfin il respecte une limite de solubilité, en effet pour un seuil critique minimum de cations terres rares  $\text{RE}^{3+}$  dans le verre fondu de CMAS, le verre est alors saturé en terre rare et le ratio (Ca : RE) doit être le plus important possible (1  $\text{Ca}^{2+}$  pour 2.5  $\text{Y}^{3+}$ ). Le seul critère non respecté par ce système est la forte réactivité qu'il doit avoir en présence du verre silicaté. En

effet, sa cinétique d'interaction est lente. Toutefois, il semble que l'ensemble des produits de réaction formés (phases apatite, fluorite et métastable) joue un rôle protecteur suffisant.

## G. Conclusion

Cette étude vise à répondre aux problématiques actuelles de la corrosion à hautes températures des barrières thermiques. En effet, en augmentant les températures de fonctionnement de ces pièces, un nouveau type de dégradation a vu le jour : la contamination par les CMAS.

Trois systèmes anti-CMAS nous ont intéressés. L'yttrine, véritable réservoir en yttrium contrairement à la zircone yttrée, a donné de bons résultats. Le zirconate de gadolinium, une composition largement brevetée, a montré ses propriétés anti-CMAS. Et enfin, le zirconate d'yttrium qui allie à la fois le réservoir en yttrium et la structure de type pyrochlore.

L'étude a porté à la fois sur des interactions des CMAS avec des poudres, pastilles et revêtements anti-CMAS avec différents paramètres (temps d'interaction avec les CMAS, températures d'interaction avec les verres, excès de verre par rapport au système anti-CMAS). L'objectif est de comprendre et d'émettre des hypothèses de mécanismes d'action anti-CMAS.

Ainsi, dans les conditions d'attaques CMAS de cette étude (mélange équimassique et 80/20, températures 1200 °C, 1250 °C et 1300 °C, temps d'interaction jusqu'à 100 h), l'yttrine forme la phase apatite  $\text{Ca}_2\text{Y}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ; le zirconate de gadolinium, de phase initiale pyrochlore désordonnée, forme  $\text{Gd}_{6-y}\text{Zr}_y[\text{Gd}_{2-(2z+y)/3}\text{Ca}_{2+z}](\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  avec  $y \geq z$  et une phase fluorite  $\text{Zr}_2\text{Gd}_{x-2}\text{O}_7$  riche en zirconium et pauvre en gadolinium; et le zirconate d'yttrium, mélange de phases pyrochlore désordonnée et de fluorite désordonnée, forme la phase apatite  $\text{Ca}_{4-x}\text{Zr}_x\text{Y}_6(\text{SiO}_4)_6\text{O}$  et la phase fluorite  $\text{Zr}_2\text{Y}_{x-2}\text{O}_7$  riche en zirconium et pauvre en yttrium. Ces phases se forment même en excès de verre silicaté.

Le zirconate d'yttrium et l'yttrine sont des systèmes qui acquièrent une stabilité après 1250 °C tandis que le zirconate de gadolinium est stable dès 1250 °C. Des phases métastables sont formées avant ces températures mais elles jouent également un rôle anti-CMAS et limitent l'infiltration des CMAS.

Le zirconate d'yttrium semble le meilleur système anti-CMAS car il piège plus de calcium (1  $\text{Ca}^{2+}$  pour 2.5  $\text{Y}^{3+}$ ) que l'yttrine (1  $\text{Ca}^{2+}$  pour 4  $\text{Y}^{3+}$ ) et de le zirconate de gadolinium (1  $\text{Ca}^{2+}$  pour 2.8  $\text{Gd}^{3+}$ ). De plus, à masse constante, le zirconate d'yttrium présente plus d'espèce réactive (4.2 mmol) que le zirconate de gadolinium (3.3 mmol). Ainsi, à terme, il permet donc de former une quantité suffisante de phase apatite pour limiter l'infiltration des CMAS, bien que sa cinétique soit deux fois plus faible que celles de l'yttrine et du zirconate de gadolinium. L'yttrine est un système intermédiaire, elle piège plus de verre que le zirconate de gadolinium et a une cinétique plus rapide que le zirconate d'yttrium (rapport 2). Enfin, le zirconate de gadolinium a une cinétique identique à celle de l'yttrine mais piège moins de verre silicaté.

Ainsi, le zirconate d'yttrium est un bon système anti-CMAS mais ne peut pas être classé comme anti-CMAS idéal. Et ce, même s'il résiste à plusieurs attaques par les CMAS et protège la barrière thermique sous-jacente. En effet, il a été démontré qu'il comblait la porosité de la barrière thermique EBPVD grâce à ses phases apatite et fluorite. Il cicatrise la barrière et limite les futures infiltrations.

L'yttrine a une cinétique de formation des produits de réaction plus élevée que le zirconate d'yttrium et dans les tests d'infiltration sur pastilles, le front de réaction des produits de réaction de l'yttrine est plus dense que ceux des autres systèmes. Le zirconate d'yttrium est le système permettant de piéger le plus de calcium lors des interactions anti-CMAS/CMAS, mais sa cinétique de formation de produits est plus lente qu'avec l'yttrine. Ainsi, pour proposer un système performant en service, à la fois pour des temps courts et à long terme, il serait

intéressant de profiter de la synergie de ces deux systèmes en réalisant un mélange de zirconate d'yttrium et d'yttrine.

Lors de la formation des phases, il a été démontré que l'aluminium et le magnésium ne participaient pas. Localement, il y a sursaturation de ces éléments entraînant la formation de phases métastables. Or, lorsque leurs taux sont suffisamment importants, des spinelles et la phase anorthite peuvent se former (*cf. Chapitre 1*). Ainsi, il serait intéressant de réaliser un système anti-CMAS à base de zirconate d'yttrium pour piéger le calcium et le silicium, et à base d'alumine pour piéger l'aluminium et le magnésium du verre pour former des spinelles. Ces nouvelles phases permettraient donc de limiter l'action des CMAS. Il y aurait donc une croissance de phases dans tout le volume du verre. Le revêtement formé pourrait donc être plus imperméable aux futures attaques de CMAS.

Pour la suite, il serait intéressant d'étudier les interactions entre les systèmes anti-CMAS et le CMAS avec des mélanges équimolaires et/ou des mélanges équimassiques, voire des mélanges 90/10 moins chargés en terre rare afin de compléter cette étude. Il serait également judicieux d'analyser les produits de réaction formés et le verre résiduel de CMAS après de faibles temps d'attaques inférieurs à 1h par exemple. En effet, un mélange équimassique est adapté pour des analyses en DRX ou en Raman, mais la mesure devient problématique pour des analyses microstructurales comme la microsonde de Castaing, où il est difficile de donner une analyse ponctuelle à cause de la forte teneur de terre rare dissoute au sein du verre résiduel.

Il serait utile de tester ces systèmes anti-CMAS avec d'autres types de sables : CAS (verre composé d'oxydes de calcium, d'aluminium et de silicium), MAS (verre contenant des oxydes de magnésium, d'aluminium et de silicium), verres à base de fer et de nickel, ou encore des cendres volcaniques ... afin d'étudier l'action et l'effet de tous les éléments du verre sur la formation des phases. Le rôle du magnésium et de l'aluminium serait donc mieux défini.

De plus, la quantité de CMAS utilisée pour caractériser ces systèmes anti-CMAS n'est pas assez élevée pour pouvoir conclure sur l'effet barrière des produits formés, une étude à plus fort taux de contamination CMAS serait nécessaire afin d'infiltrer complètement le revêtement anti-CMAS.

Ces systèmes anti-CMAS devraient également être testés en oxydation cyclique afin de contrôler leur tenue à hautes températures face aux contraintes thermomécaniques générées entre ceux-ci et la barrière thermique EBPVD.

Une autre perspective serait de caractériser ces systèmes sur des bancs d'essai mêlant l'humidité, le kérosène, des débris de pièces et des CMAS afin d'évaluer leurs résistances thermomécaniques et leurs propriétés anti-CMAS.

Lors de l'élaboration des revêtements anti-CMAS, il a été montré que la microstructure du zirconate de gadolinium est trop dense et induit de la fissuration générant des chemins préférentiels d'attaque pour les CMAS. Une solution serait d'adapter la microstructure de ces revêtements en générant de la porosité. Dans le Chapitre 3, l'intérêt des fibres de zircone yttrée a été démontré pour optimiser la porosité, la conductivité thermique et les propriétés thermomécaniques. Il pourrait donc être intéressant d'ajouter des fibres céramiques (YSZ,  $Y_2O_3$ , ...) à ces systèmes anti-CMAS pour contrôler leurs morphologies et obtenir de bonnes propriétés thermomécaniques. Ces fibres doivent donc être caractérisées par des attaques CMAS, ainsi que le revêtement final. Puis, ces systèmes devront être eux aussi testés en oxydation cyclique.

Trois compositions anti-CMAS ont été caractérisées mais d'autres systèmes à base de cérium ou de lanthane pourraient être testés (structures de type  $La_2Ce_2O_7$ ,  $Ce_2Y_2O_7$  ou  $La_2Y_2O_7$ ). Ainsi, il serait possible de préciser l'intérêt du zirconium dans les propriétés anti-CMAS et de le comparer à d'autres cations.

Il serait intéressant d'étudier l'effet de l'attaque CMAS sur ce dernier, en effet, pour former les différents produits de réaction, ce dernier s'appauvrit en éléments. Cet appauvrissement

pourrait modifier la température de fusion du CMAS et donc modifier ses propriétés thermochimiques. En effet, un CMAS est principalement composé d'oxydes de silicium, calcium, aluminium et magnésium et a une température de fusion de l'ordre de 1250 °C. Or, les températures de fusion de chaque oxyde pris individuellement sont très différentes :  $T_f(\text{CaO}) = 2572 \text{ °C}$ ,  $T_f(\text{SiO}_2) = 1710 \text{ °C}$ ,  $T_f(\text{Al}_2\text{O}_3) = 2072 \text{ °C}$ ,  $T_f(\text{MgO}) = 2852 \text{ °C}$ . Ce phénomène serait intéressant à analyser.

Jusqu'à présent, les revêtements ont été élaborés par dip-coating, il serait intéressant de tester un nouveau mode d'élaboration : l'électrophorèse. Ceci sera développé dans le prochain chapitre. La pulvérisation (spray-coating) a été validée sur des systèmes céramiques à hautes températures de compositions similaires à ceux utilisés, elle pourra être mise en œuvre.

A terme, l'idéal serait de réaliser ces revêtements anti-CMAS sur des pièces réelles, comme des aubes de turbine, puis de caractériser leurs propriétés anti-CMAS et leur tenue en oxydation cyclique.

## H. Vers un système dit « réel »

D'après les résultats obtenus précédemment, l'yttrine et le zirconate d'yttrium pourraient former une barrière anti-CMAS efficace présentant une bonne résistance chimique à la corrosion par les CMAS à hautes températures. De plus, d'après les essais menés en oxydation cyclique, il apparaît que l'utilisation de fibres céramiques permet d'optimiser la résistance thermomécanique de la barrière thermique en oxydation cyclique à hautes températures.

Ainsi, il nous a semblé judicieux d'associer ces deux propriétés en élaborant une barrière anti-CMAS d'une centaine de microns, composée de fibres poreuses d'yttrine (*semblables à celles utilisées et présentées précédemment dans le Chapitre 3*) et de particules de zirconate d'yttrium (*cf. Figure 173*).

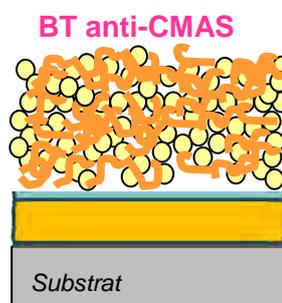


Figure 173 : Schéma d'une barrière anti-CMAS composée de fibres poreuses d'yttrine et de particules à morphologie angulaire de zirconate d'yttrium

À noter, que d'un point de vue thermique, les conductivités thermiques de ces deux systèmes anti-CMAS sont inférieures à celle de la zircone yttrée stabilisée (*cf. Figure 8*).

Par manque de temps en fin de thèse, un tel revêtement a été réalisé uniquement par voie sol-gel via la technique de dip-coating, également nommée trempage-retrait. A l'avenir, il serait judicieux de réaliser cette barrière anti-CMAS par électrophorèse, en effet, ce procédé serait plus facilement transférable d'un point de vue industriel.

Ci-dessous, se trouvent les micrographies de cette barrière anti-CMAS « composite » dont l'épaisseur est de l'ordre de la centaine de microns (*cf. Figure 174*).

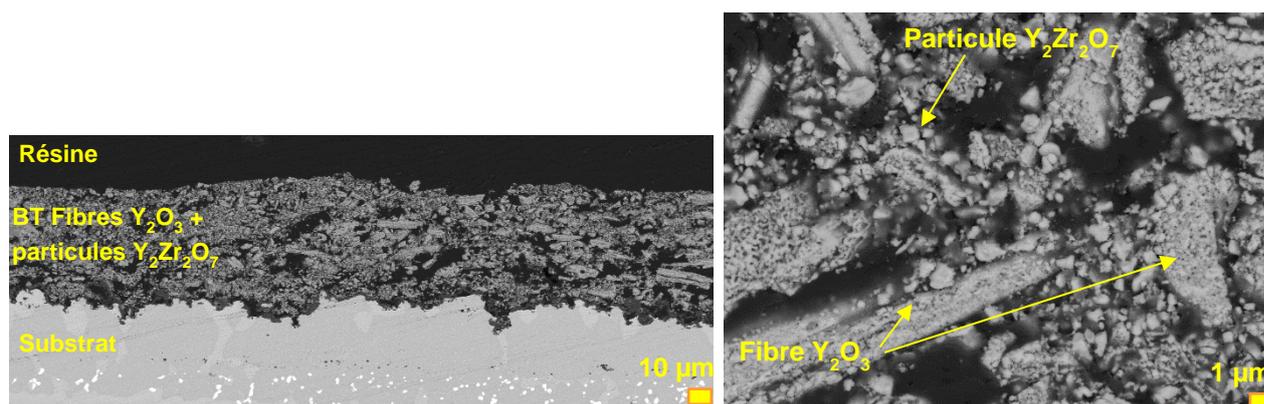


Figure 174 : Micrographies MEB-FEG d'une barrière anti-CMAS d'une centaine de microns, réalisée par voie sol-gel via la technique de dip-coating, composée de fibres poreuses d'yttrine et de particules à morphologie angulaire de zirconate d'yttrium

Afin de caractériser la résistance chimique de ce revêtement céramique, une attaque CMAS a été réalisée à 1250°C pendant 1h avec un taux de contamination de CMAS de 10 mg/cm<sup>2</sup> (cf. Figure 175). Finalement, les produits de réaction se forment rapidement et comblent la porosité intrinsèque de la barrière. Les phases suivantes sont formées dans le verre résiduel de CMAS : la phase apatite de type Ca<sub>4</sub>Y<sub>6</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O, la phase fluorite, la phase métastable piégeant tous les éléments du CMAS. Certaines particules sont en cours de dissolution.

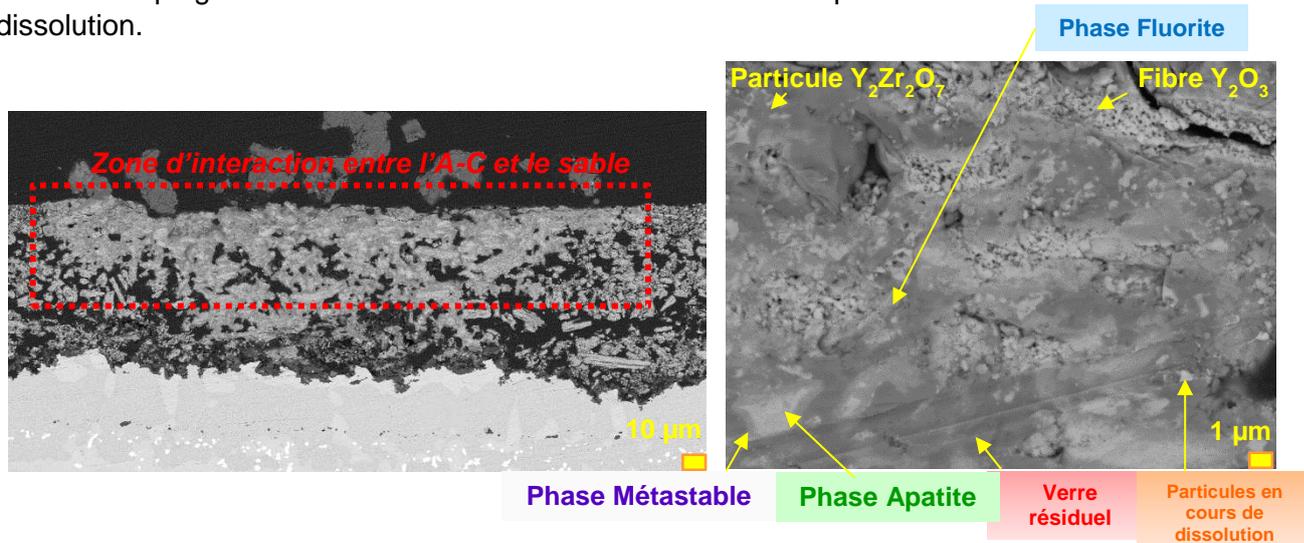


Figure 175 : Micrographies MEB-FEG d'une barrière anti-CMAS après une attaque par une CMAS à 1250 °C durant 1h avec un taux de contamination de 10 mg/cm<sup>2</sup>

Ainsi, cette configuration de barrière anti-CMAS est prometteuse : elle se rapproche d'un système anti-CMAS idéal car elle permet de former rapidement des produits de réaction piégeant en grande quantité les éléments du CMAS et comblant la porosité intrinsèque du revêtement céramique.

Pour la suite, en plus de réaliser cette barrière anti-CMAS par électrophorèse, il serait intéressant d'étudier le comportement de ce revêtement en oxydation cyclique à hautes températures.



## Chapitre 5 : Vers des systèmes réels

Les travaux de ce chapitre ont été réalisés dans le but d'apporter des pistes de validation pour un éventuel transfert industriel des procédés développés dans le cadre de cette thèse. En effet, jusqu'à présent nous avons étudié le vieillissement de barrières thermiques élaborées par voie sol-gel en oxydation cyclique, puis nous nous sommes penchés sur l'étude de revêtements anti-CMAS élaborés eux-aussi par voie sol-gel sur des barrières thermiques EBPVD. Bien que la voie sol-gel couplée au dip-coating soit un procédé facile à mettre en œuvre et bien maîtrisé, il subsiste néanmoins quelques contraintes « procédé » à prendre en considération comme le contrôle du taux d'humidité ou même de la température. Dans sa thèse, Pujol [1] avait déjà démontré l'intérêt des procédés électrophorétiques pour réparer des barrières thermiques.

Ainsi, dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à l'élaboration des systèmes anti-CMAS par électrophorèse : sur des substrats métalliques, sur des barrières thermiques EBPVD, et pour finir l'élaboration complète par électrophorèse d'une barrière thermique protégée par un revêtement anti-CMAS.

En guise de conclusion et de perspectives, nous avons choisi, sur la base de nos résultats, de proposer un système anti-CMAS prometteur.

## Sommaire

<b>A.</b>	<b>Contexte .....</b>	<b>221</b>
<b>B.</b>	<b>L'électrophorèse pour l'application barrière thermique et anti-CMAS .....</b>	<b>221</b>
<b>1.</b>	<b>Elaboration de barrières thermiques par électrophorèse .....</b>	<b>221</b>
a)	Choix des conditions d'élaboration .....	221
b)	Barrière thermique YSZ.....	222
c)	Barrière thermique YSZ composé d'un agent porogène .....	223
d)	Barrière thermique YSZ à base de fibres.....	223
e)	Barrière thermique YSZ à base de poudre à morphologie sphérique et de fibres .....	224
f)	Conclusion .....	224
<b>2.</b>	<b>Elaboration de revêtements anti-CMAS sur des barrières thermiques EBPVD .....</b>	<b>225</b>
a)	Etudes préliminaires.....	225
b)	Elaboration de revêtements anti-CMAS par électrophorèse .....	230
c)	Caractérisation des propriétés anti-CMAS du revêtement réalisé par électrophorèse .....	230
d)	Pistes d'optimisation du revêtement anti-CMAS .....	236
<b>3.</b>	<b>Elaboration d'un système bicouche barrière thermique/anti-CMAS par électrophorèse .....</b>	<b>238</b>
<b>4.</b>	<b>Conclusion .....</b>	<b>238</b>
<b>C.</b>	<b>Conclusion .....</b>	<b>239</b>

## A. Contexte

Au cours de sa thèse, Pujol [1] a démontré l'intérêt d'utiliser l'électrophorèse (EPD), plutôt que le dip-coating via le procédé sol-gel, pour réparer des barrières thermiques (*cf. Chapitre 1*). Il a réussi à élaborer des revêtements de zircone yttrée stabilisée denses d'environ 40  $\mu\text{m}$  sous tension constante pour réparer des barrières thermiques EBPVD et pour régénérer une barrière thermique sur une aube de turbine.

Pour aller vers l'industrialisation de l'élaboration de barrière thermique par voie humide, il est nécessaire d'évaluer le procédé d'électrophorèse et de le comparer au procédé sol-gel. L'électrophorèse a un réel intérêt, dans le cadre de cette thèse, car elle permet l'obtention de dépôt conforme par une technique facile à mettre en œuvre et, d'après la littérature, elle permet aussi de réaliser des revêtements céramiques sur des substrats métalliques mais aussi sur des substrats céramiques censés être isolants d'un point de vue électrique.

Des travaux ont été menés sur l'élaboration de barrière thermique YSZ sur substrats métalliques avec pour objectif d'augmenter l'épaisseur et le taux de porosité ; ainsi que sur l'élaboration de revêtements anti-CMAS sur des barrières thermiques réalisées par EBPVD. A terme, le système complet « barrière thermique + revêtement anti-CMAS » pourrait être élaboré, totalement et uniquement, par électrophorèse.

Le système anti-CMAS, utilisé pour cette étude et pour démontrer la faisabilité du procédé d'électrophorèse, est le zirconate de gadolinium.

## B. L'électrophorèse pour l'application barrière thermique et anti-CMAS

Avant de réaliser des revêtements anti-CMAS sur des barrières thermiques, nous avons réalisé une étude sur des substrats métalliques afin d'élaborer par électrophorèse des barrières thermiques de zircone yttrée stabilisée. En effet, jusqu'à présent Pujol [1] a développé des revêtements de zircone yttrée de faible épaisseur et denses. Aussi, afin d'obtenir une bonne accommodation des contraintes en oxydation cyclique et une conductivité thermique suffisamment faible, il est impératif d'adapter cette microstructure en la rendant plus poreuse mais également en augmentant l'épaisseur de la couche déposée. Par conséquent, le premier objectif de cette étude est de réaliser une barrière thermique de 150  $\mu\text{m}$  avec une porosité d'au moins 10 %.

### 1. Elaboration de barrières thermiques par électrophorèse

#### a) Choix des conditions d'élaboration

Afin d'obtenir une épaisseur de barrière thermique plus importante, la quantité de charge électrique a été augmentée. Nous avons donc tracé divers abaques reportant la charge électrique du revêtement par rapport à son épaisseur (typiquement de 40  $\mu\text{m}$ ) avec une tension constante de 100 V durant 10 min.

Pour cela, les graphes d'intensité mesurée lors du dépôt en fonction du temps sont tracés. L'aire sous la courbe correspond à la charge électrique mesurée durant le dépôt. Cette charge électrique est associée à un courant constant  $I_1$  selon l'expression suivante :

$$I_1 = \frac{Q}{t}$$

Avec  $Q$  la charge électrique mesurée en coulomb (C) et  $t$  le temps du dépôt mesuré en secondes (s). Pour ce premier cas, la charge mesurée  $Q$  est égale à 0.235 C, le courant est donc égal à  $3.9 \cdot 10^{-4}$  A.

Ainsi, pour augmenter l'épaisseur du revêtement déposé, la charge électrique peut être doublée afin d'obtenir un courant constant  $I_2$  égal à  $7.10^{-4}$  A (cf. Figure 176).

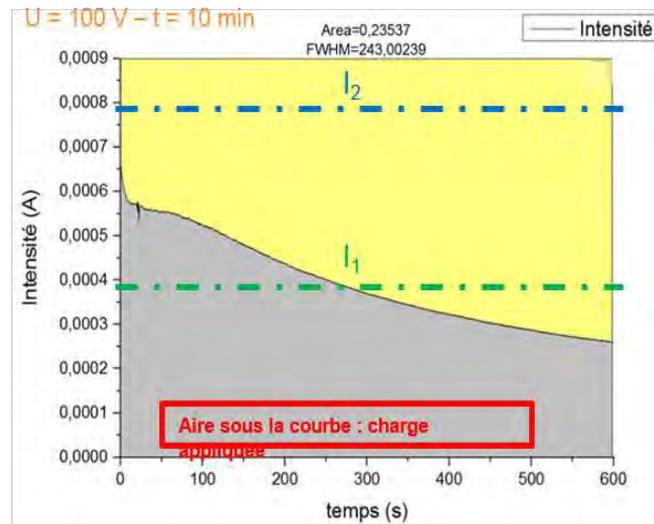


Figure 176 : Calcul de la charge de courant mesurée lors d'un dépôt d'YSZ à 100 V pendant 10 min

Les dépôts ont été réalisés principalement sous courant constant afin d'obtenir des barrières thermiques ayant des épaisseurs élevées. L'ajout d'un agent porogène a été étudié pour augmenter la porosité, ainsi que l'ajout de fibres d'YSZ (cf. Chapitre 3). Ci-dessous vont être présentés les principaux résultats obtenus, car, nous n'avons pas pu, par manque de temps, réaliser une étude totalement exhaustive de tous les paramètres clés de l'électrophorèse. Néanmoins, diverses pistes ont été explorées.

### b) Barrière thermique YSZ

Ainsi, à partir de deux courants appliqués par exemple l'un à la suite de l'autre :  $I_1 = 3,9.10^{-4}$  A pendant 10 min puis  $I_2 = 5,8.10^{-4}$  A pendant 10 min, une barrière thermique d'environ 120  $\mu$ m de zircone yttrée stabilisée (poudre commerciale de la marque Tosoh) a été déposée par électrophorèse (cf. Figure 177). Le revêtement est dense et homogène.

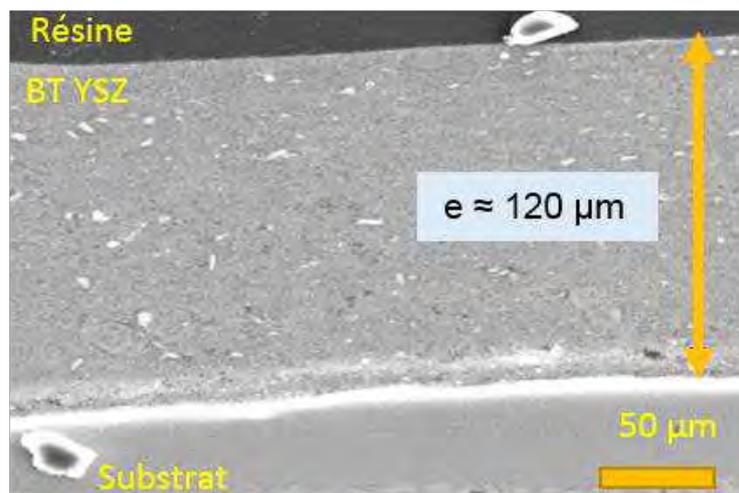


Figure 177 : Barrière thermique d'YSZ déposée par électrophorèse sous intensité constante pendant 20 min

### c) Barrière thermique YSZ composé d'un agent porogène

Néanmoins, il est important d'augmenter la porosité de cette barrière thermique pour faciliter l'accommodation des contraintes thermomécaniques, ainsi un agent porogène carboné a été ajouté à la suspension avec une teneur de 10 %m. Le dépôt a, alors, été réalisé dans les mêmes conditions paramétriques. Ainsi, la barrière a une épaisseur d'environ 120  $\mu\text{m}$  (cf. Figure 178).

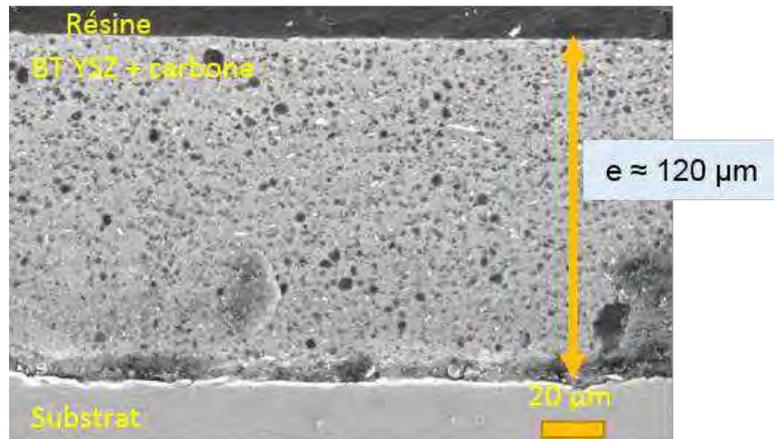


Figure 178 : Barrière thermique d'YSZ déposée par électrophorèse sous intensité constante pendant 20 min avec un agent porogène

### d) Barrière thermique YSZ à base de fibres

Dans le *Chapitre 3*, nous avons démontré l'intérêt de l'ajout de fibres de zircone yttrée stabilisée dans les revêtements réalisés par voie sol-gel pour obtenir des barrières thermiques avec des durées de vie importantes en oxydation cyclique, ainsi, nous avons cherché à savoir s'il est possible de déposer des revêtements à base de fibres commerciales de zircone yttrée stabilisée par électrophorèse.

La suspension mise en œuvre est composée de 20 g/L de fibres et des mêmes solvants que ceux utilisés précédemment. Le revêtement est effectué par électrophorèse à tension constante de 200 V pendant 10 min. Lorsque les fibres sont déposées à 200 V, l'intensité est supérieure à  $10^{-3}$  A alors que pour déposer des particules d'YSZ de la marque Tosoh l'intensité est environ égale à  $10^{-4}$  A. Ainsi, le revêtement obtenu a une épaisseur d'environ 150  $\mu\text{m}$  (cf. Figure 179) mais sa morphologie doit être améliorée.

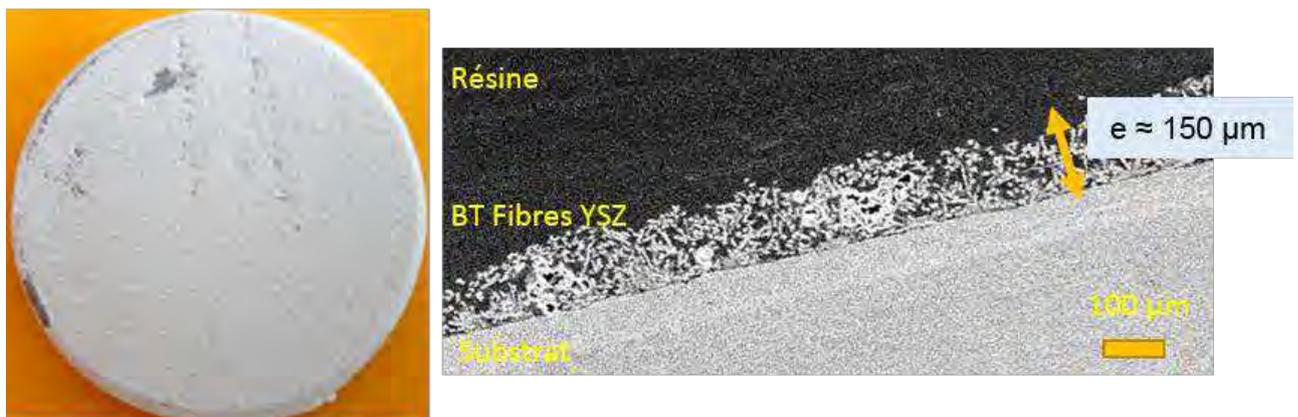


Figure 179 : Barrière thermique composée de fibres commerciales d'YSZ déposées par électrophorèse sous tension constante

### e) Barrière thermique YSZ à base de poudre à morphologie sphérique et de fibres

Ensuite, des suspensions constituées de 70 %m de poudres commerciales d'YSZ de la marque Tosoh et de 30 %m de fibres commerciales de la marque Zircar ont été réalisées pour pouvoir élaborer des barrières thermiques. Deux dépôts ont été effectués : l'un sous tension constante (200 V pendant 10 min) et l'autre sous intensité constante (application de deux courants consécutifs  $I_1 = 3,9 \cdot 10^{-4} \text{A}$  pendant 10 min puis  $I_2 = 5,8 \cdot 10^{-4} \text{A}$  pendant 10 min) (cf. Figure 180).

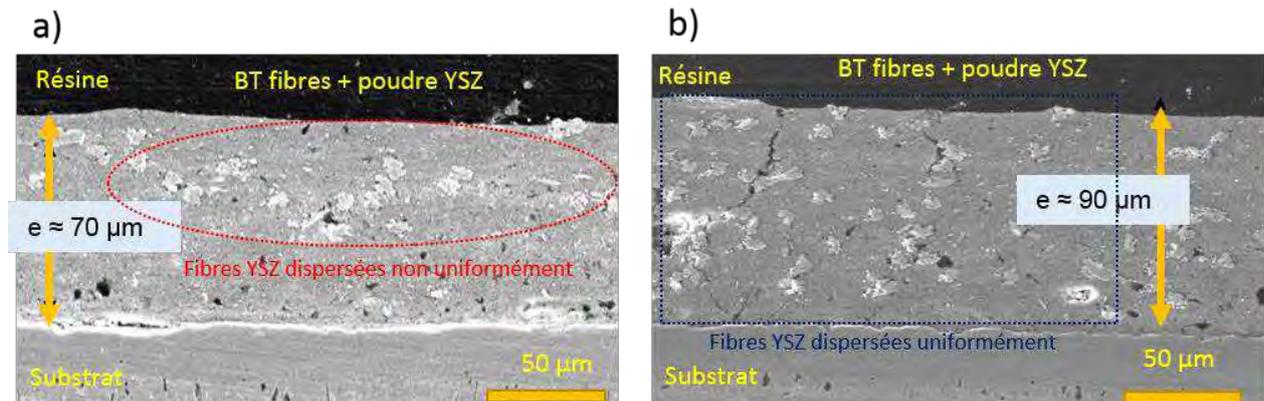


Figure 180 : Elaboration de barrières thermiques composées de fibres et de poudres commerciales d'YSZ par électrophorèse : a) sous tension constante, b) sous courant constant

Ainsi, il apparaît que le revêtement réalisé à courant constant a une épaisseur plus importante, bien qu'inférieure à 150 μm, et une morphologie plus homogène. En effet, les fibres sont uniformément dispersées dans la barrière thermique. Néanmoins, il ne s'agit que d'un essai pour démontrer la faisabilité du procédé pour déposer des fibres et des poudres à morphologie sphérique de zircon ytriée stabilisée, il sera nécessaire d'optimiser cette morphologie.

### f) Conclusion

Des barrières thermiques d'environ 150 μm d'épaisseur ont été élaborées par électrophorèse sous une intensité constante sur substrat métallique. Il a été démontré que des agents porogènes, comme le carbone, ou des fibres de zircon ytriée peuvent être déposées par électrophorèse pour réaliser des barrières thermiques poreuses.

Notons ainsi que la faisabilité de mise en œuvre de barrières thermiques à partir de poudres commerciales multimodales a été prouvée.

Pour la suite, il serait intéressant de compléter cette étude, notamment sur l'élaboration de barrière thermique à base de fibres afin de comparer ce type de barrière avec celles réalisées par voie sol-gel ainsi que leur comportement en oxydation cyclique (cf. Chapitre 3).

## 2. Elaboration de revêtements anti-CMAS sur des barrières thermiques EBPVD

### a) Etudes préliminaires

#### ✚ Dépôt YSZ sur BT EBPVD

Des revêtements sont élaborés par électrophorèse sur des barrières thermiques EBPVD, sous tension constante, compte tenu de l'appareillage à disposition. Avant de réaliser des revêtements à partir d'un système anti-CMAS, une étude a été réalisée à partir d'une poudre commerciale d'YSZ de marque Tosoh.

Le dépôt a été réalisé avec une tension constante de 200 V durant 20 min. Il se présente sous la forme d'excroissances parsemant la surface de la barrière thermique EBPVD (*cf. Figure 181*).



Figure 181 : Dépôt d'YSZ par électrophorèse sur une barrière thermique EBPVD sous tension constante

Bien que ce dépôt ne soit pas uniforme et de faible épaisseur (de l'ordre du micromètre), la poudre commerciale a clairement infiltré les espaces inter-colonnaires (chemins de conduction) de la barrière thermique EBPVD comblant sa porosité (*cf. Figure 182*).

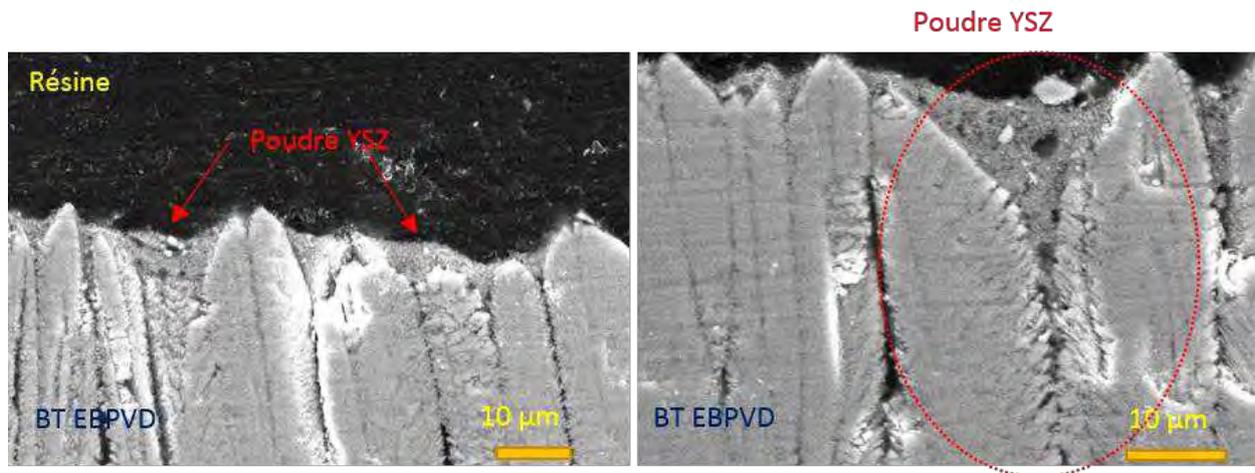


Figure 182 : Microscopies MEB d'un dépôt d'YSZ par électrophorèse sur une barrière thermique EBPVD sous tension constante

✚ Origine des excroissances

Tout d'abord, nous avons cherché à savoir d'où proviennent les excroissances mises en évidence jusqu'à présent. Plusieurs dépôts ont été réalisés, certains sont présentés ci-dessous (cf. [Figure 183](#) et [Figure 184](#)) :



Figure 183 : a) Revêtement d'yttrine, b) revêtement d'YSZ réalisé par électrophorèse sur des barrières thermiques EBPVD

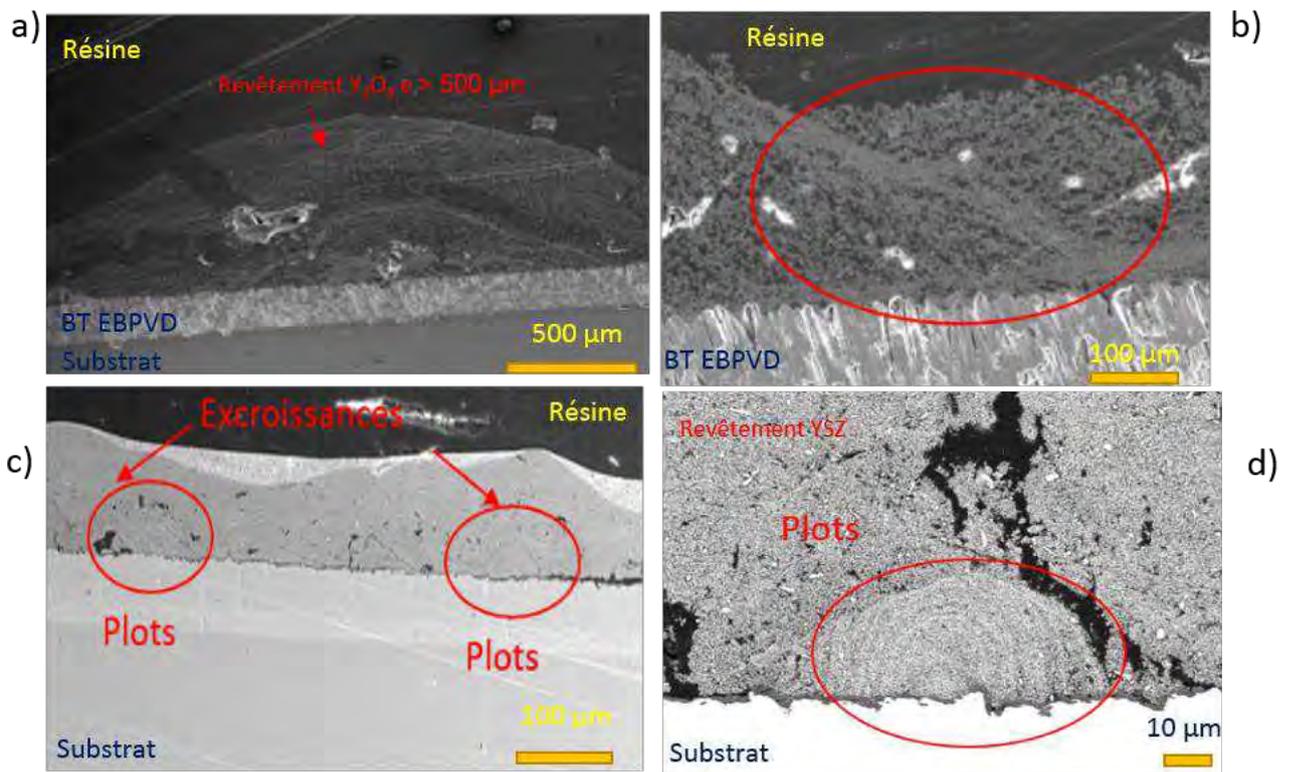


Figure 184 : Microscopies MEB-FEG de (a,b) revêtement d'yttrine sur une barrière thermique EBPVD et (c, d) revêtement d'YSZ sur un substrat métallique

Il apparaît ainsi, que quel que soit le système étudié avec de la zircone yttrée stabilisée ou avec de l'yttrine, sur un substrat métallique ou une barrière thermique EBPVD, même avec une couche d'uniformisation réalisée en dip-coating, des excroissances se forment aléatoirement en surface des revêtements réalisés par électrophorèse. Sur la [Figure 184](#), à l'interface du substrat, apparaissent des « plots » où la poudre forme des arcs de cercles, provoquant alors les excroissances visibles en surface. Ainsi, ces dernières sont sans doute

dues à l'état de surface du substrat utilisé qui pourrait être plus conducteur dans certaines zones.

#### ✚ Effet de la métallisation

L'épaisseur des revêtements barrières thermiques sur substrat EBPVD, dans les conditions décrites ci-dessus, est trop faible pour l'application visée (revêtement anti-CMAS  $e \approx 50 \mu\text{m}$ ). Comme démontré dans littérature [155], une métallisation de la barrière thermique EBPVD a été réalisée (cf. Figure 185). Il s'agit d'une métallisation à l'argent.



Figure 185 : Dépôt d'YSZ, de couleur blanche, réalisé par électrophorèse après métallisation à l'argent de couleur grise

Le revêtement obtenu (EPD 200 V – 20 min) présente lui aussi des excroissances mais il est continu et son épaisseur est d'environ  $20 \mu\text{m}$ , la poudre commerciale infiltre les espaces inter-colonnaires jusque dans les interstices des plumes (cf. Figure 186). L'épaisseur est encore trop faible.

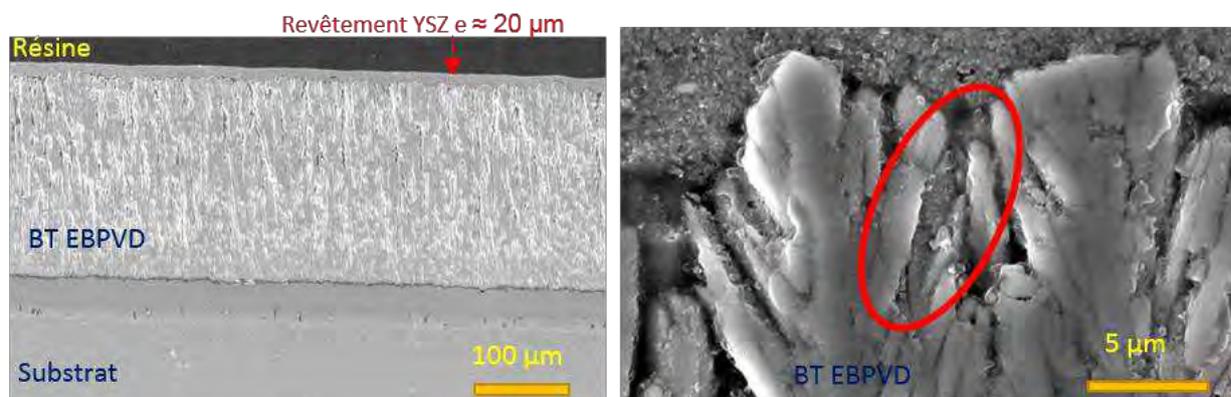


Figure 186 : Microscopies MEB du revêtement d'YSZ réalisé via électrophorèse sur une barrière thermique EBPVD

Il est vrai que la métallisation présente un certain avantage car elle permet de rendre conductrice la surface de la barrière thermique et autorise donc des dépôts de plus fortes épaisseurs. Néanmoins, il a été décidé de continuer à optimiser le protocole d'élaboration et de ne plus utiliser de métallisation.

#### ✚ Effet d'un gradient de tension

En modifiant le protocole d'élaboration (arrêt de la métallisation et de l'agitation, gradients de tension, dépôts successifs), il est possible de réduire l'aspect de ces excroissances (cf. Figure 187). Au final, un revêtement épais d'environ  $40 \mu\text{m}$  est obtenu et

les espaces inter-colonnaires sont toujours remplis par la zircone yttrée stabilisée. Très peu d'excroissances sont observables en surface du revêtement.

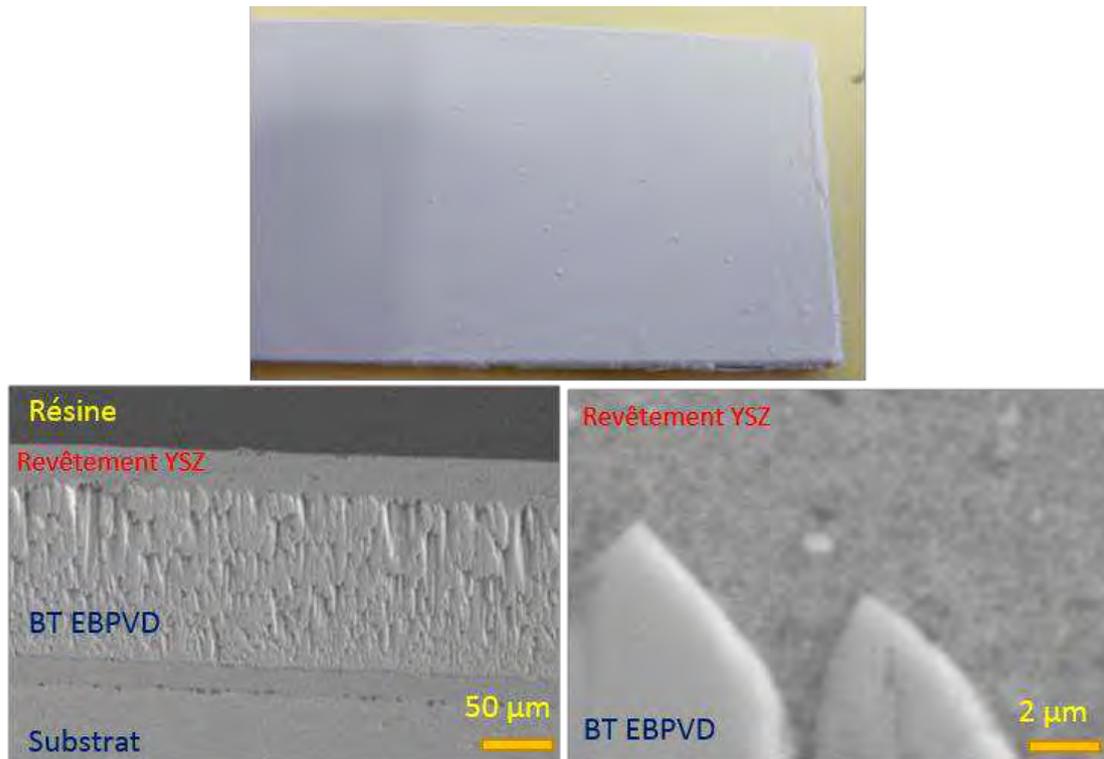


Figure 187 : Revêtement d'YSZ réalisé sur une barrière thermique EBPVD obtenu par électrophorèse (gradients 50-100V 20min, 50-100V 20 min, 100-150V 20 min, 100-150V 20 min- entre chaque gradient : séchage à l'étuve à 150°C pendant 5 min)

#### ✚ Paramètres optimisés pour éviter l'électrolyse

Cependant, cet état de surface n'étant pas encore totalement exempt d'excroissances, le protocole a été une nouvelle fois adapté. Il a été décidé de travailler avec une tension plus faible pour éviter une électrolyse éventuelle de l'eau résiduelle et d'augmenter le temps de dépôt pour obtenir, au final, un revêtement avec une épaisseur similaire. Ainsi, au lieu de faire un dépôt à 200V pendant 20 min, le revêtement se fera avec une tension égale à 20 V pendant 4h. Des mesures ont été prises pour éviter l'humidité au sein de la suspension. En parallèle, la distance inter-électrode a été augmentée afin d'éviter une importante concentration de densité de courant et donc la génération d'excroissances. Pour cela, le volume a été augmenté ( $V_{\text{cuve initial}} = 155 \text{ cm}^3$ ,  $V_{\text{cuve final}} = 1044 \text{ cm}^3$ ). Ainsi, un revêtement d'une épaisseur d'environ 50  $\mu\text{m}$ , homogène et nivelant, sans excroissance, est obtenu (cf. [Figure 188](#) et [Figure 189](#)).

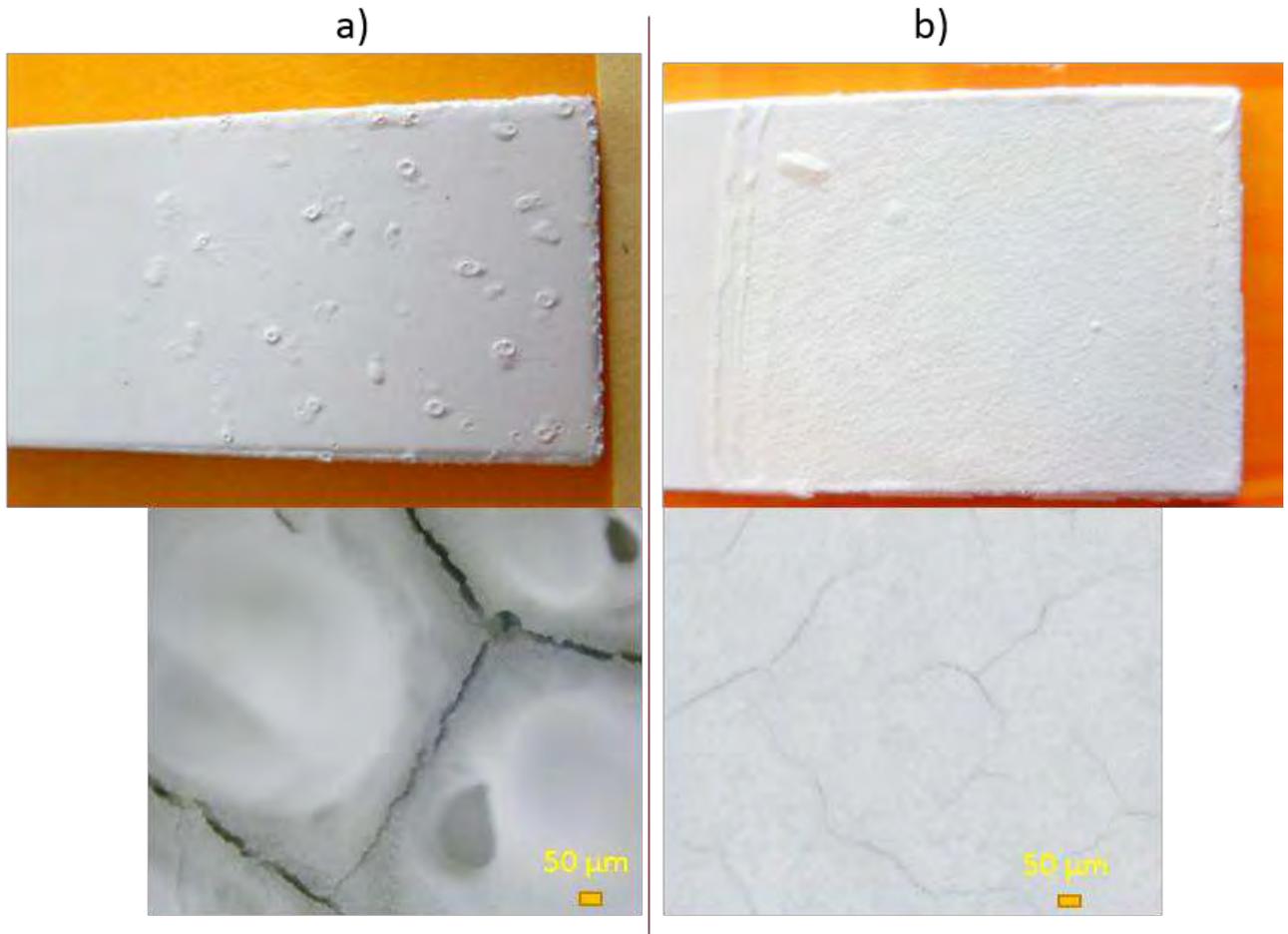


Figure 188 : a) Revêtement avec des excroissances ; b) revêtement réalisé avec le nouveau protocole, sans excroissance

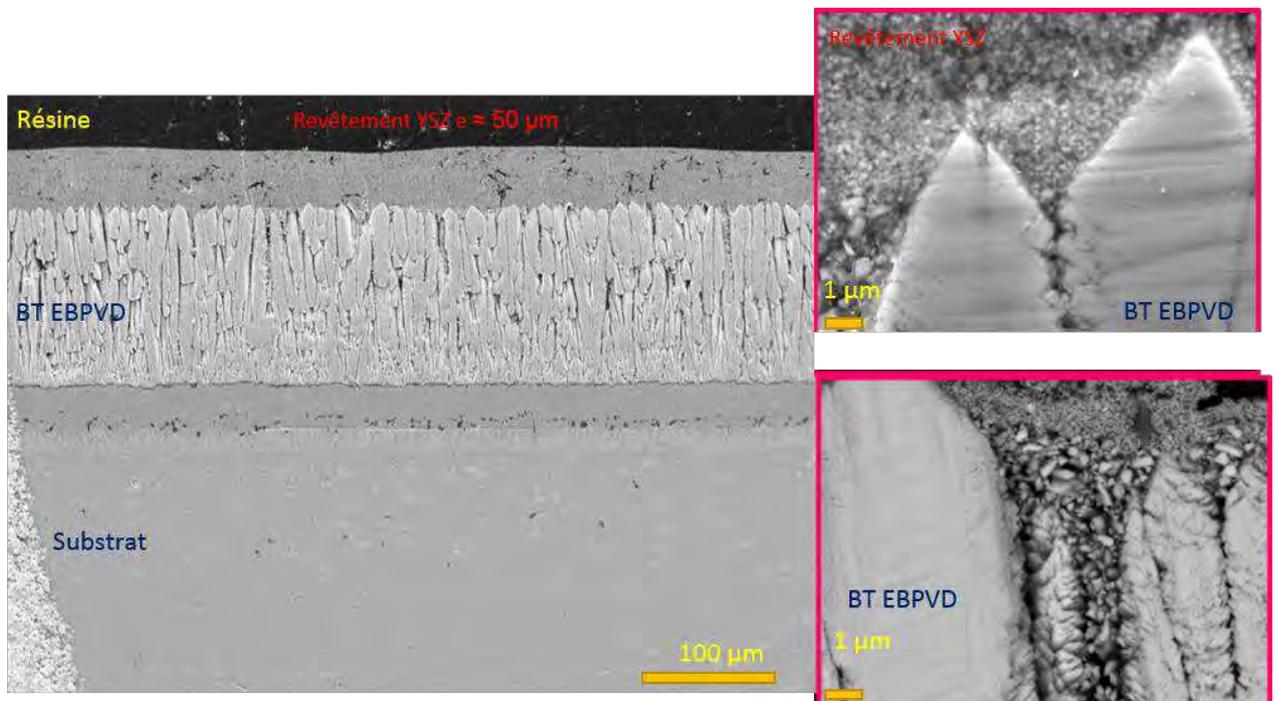


Figure 189 : Revêtement de zircone yttrée réalisé par électrophorèse sans excroissance

## ✚ Conclusion

Ainsi, il est possible de réaliser des revêtements de zircone yttrée stabilisée de 50  $\mu\text{m}$  sur des barrières thermiques EBPVD. Ces revêtements ont donc une épaisseur conforme au cahier des charges industriel, ainsi qu'un bon état de surface. Pour la suite, ces protocoles établis vont être utilisés pour déposer des compositions anti-CMAS.

### b) Elaboration de revêtements anti-CMAS par électrophorèse

Comme cela a été indiqué dans l'introduction du chapitre, le système anti-CMAS choisi est le zirconate de gadolinium  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ .

Ainsi, ce système a été déposé à partir d'une suspension à 10 g/L (comme celle habituellement utilisée *cf. Chapitre 2*), sous une tension constante de 20 V pendant 4 h. Le revêtement obtenu est conforme, homogène et nivelant ; la poudre infiltre les espaces inter-colonnaires de la barrière thermique EBPVD. Il n'y a pas d'excroissances comme dans le cas précédent (*cf. Figure 188*). Son épaisseur est d'environ 50  $\mu\text{m}$  ce qui est conforme au cahier des charges industriel. (*cf. Figure 190*).

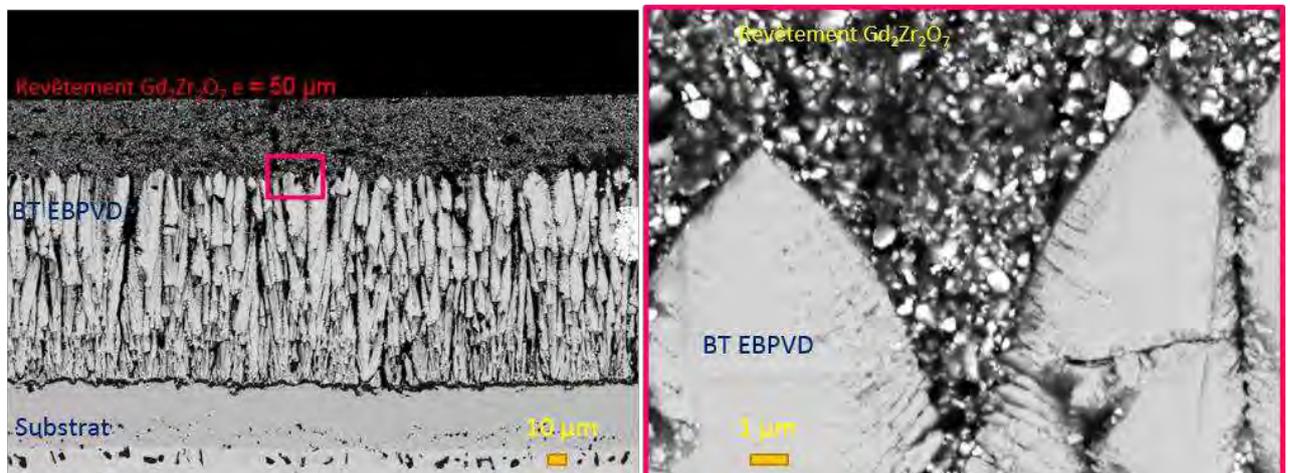


Figure 190 : Revêtement anti-CMAS de  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  réalisé par électrophorèse sous tension constante

### c) Caractérisation des propriétés anti-CMAS du revêtement réalisé par électrophorèse

Le dépôt précédent a donc été caractérisé après attaque par le CMAS modèle (*cf. Chapitre 4*) afin de vérifier sa tenue. Cette attaque a été faite avec un taux de contamination de 10  $\text{mg}/\text{cm}^2$  et à 1250  $^\circ\text{C}$  durant 1 h, comme pour les essais menés au *Chapitre 3* (*cf. Figure 191*).

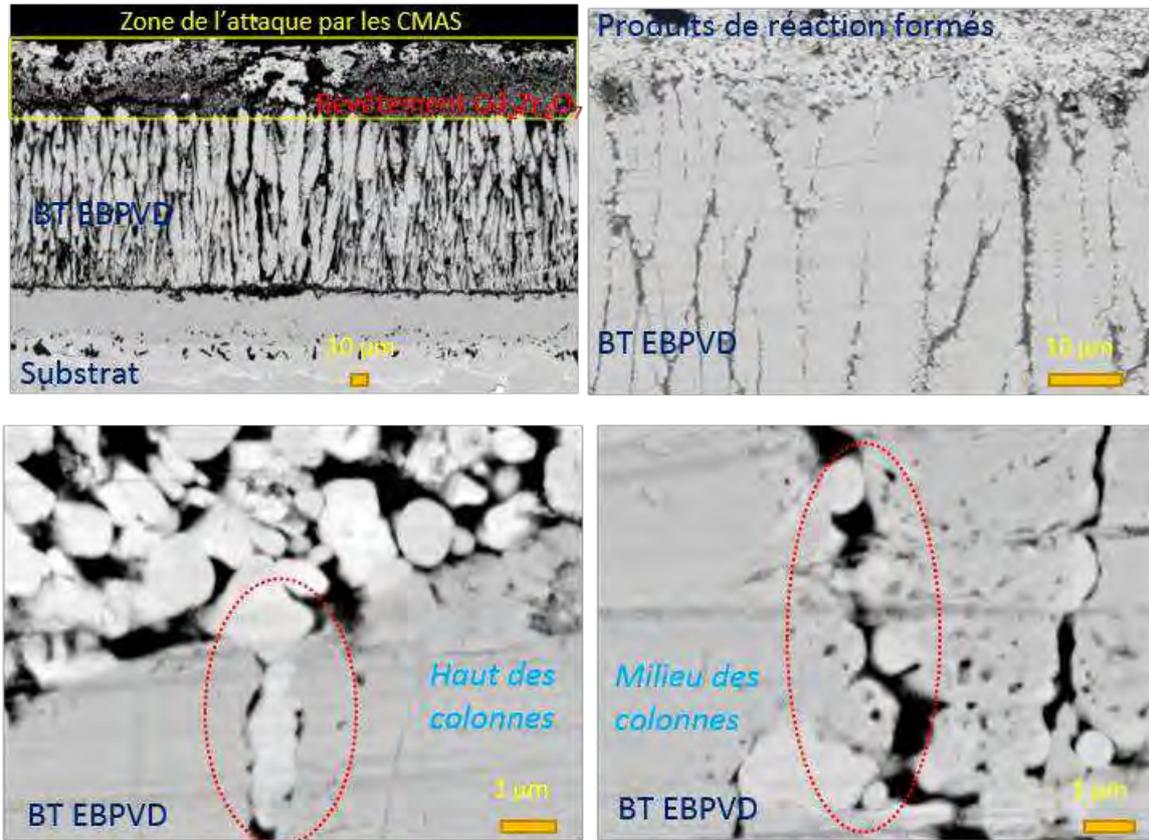


Figure 191 : Clichés d'une barrière thermique EB-PVD protégée par un revêtement anti-CMAS de  $Gd_2Zr_2O_7$  après attaque par les CMAS : a) vue générale, b) vue du haut des colonnes, c) zoom du haut des colonnes, d) zoom du milieu des colonnes

Le zirconate de gadolinium réagit avec le CMAS pour former les produits de réaction classiques : les phases apatite et fluorite (analyses EDS le confirmant, non montrées ici). Celles-ci infiltrent et comblent la porosité de la barrière thermique EB-PVD. Grâce à une cartographie réalisée en EDS, on note le piégeage des CMAS dans le revêtement anti-CMAS (cf. Figure 192).

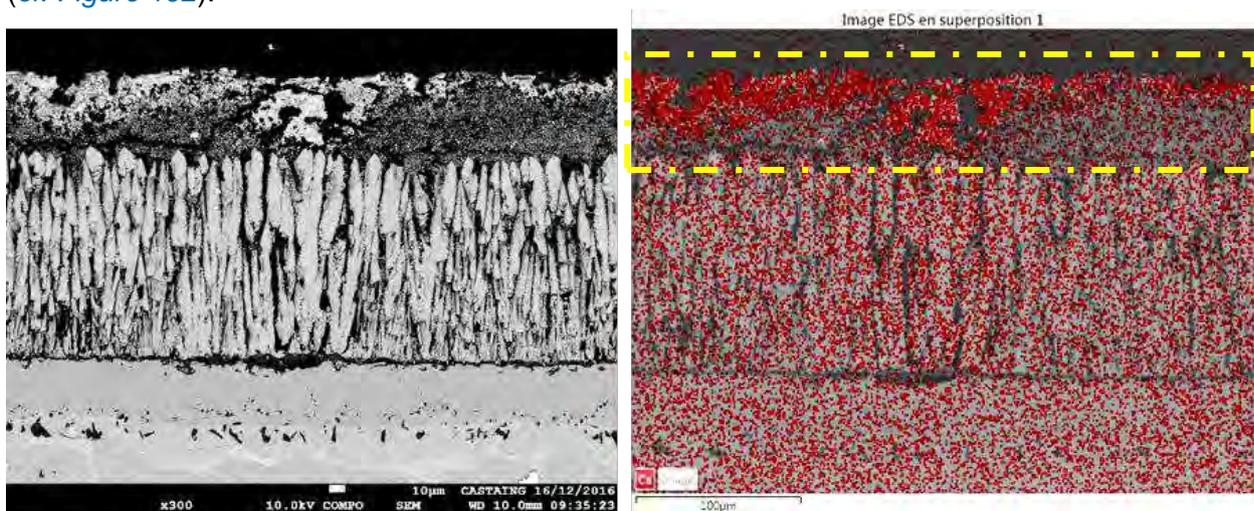


Figure 192 : Cartographie EDS de l'élément silicium dans une barrière thermique EB-PVD protégée par un revêtement de  $Gd_2Zr_2O_7$

Ce revêtement a été analysé plus précisément afin de déterminer la composition des phases comblant la porosité de la barrière thermique EBPVD. Pour ce faire, trois zones de cet échantillon ont été sélectionnées grâce au MEB FEG FIB afin de préparer trois fines lamelles observables par analyses MET (cf. Figure 193). Celles-ci ont été positionnées : 1) dans le revêtement anti-CMAS, 2) à l'interface du revêtement anti-CMAS et 3) dans la barrière thermique EBPVD.

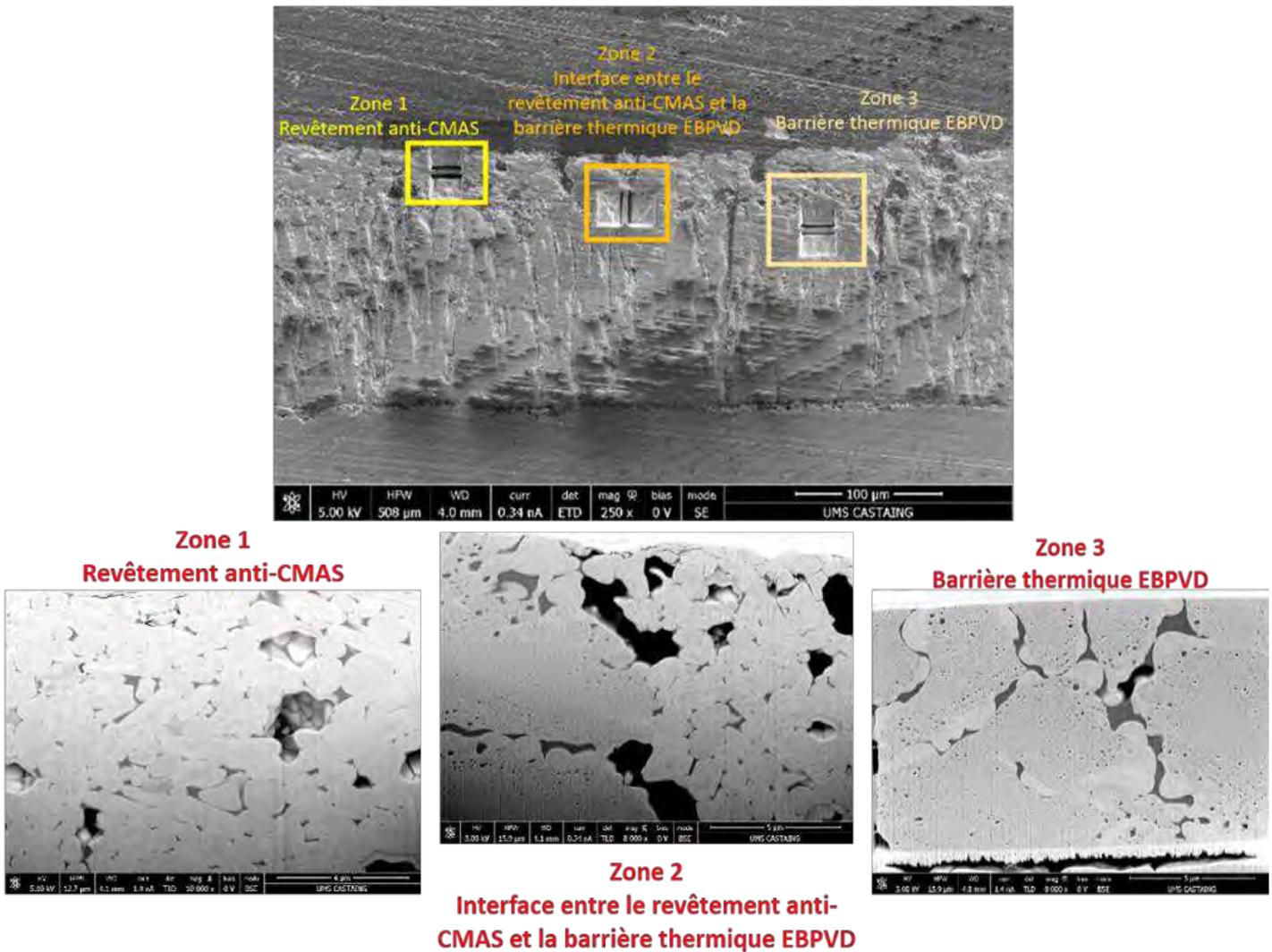


Figure 193 : Lamelles réalisées au MEB FEG FIB du revêtement anti-CMAS protégeant la barrière thermique EBPVD

- **Zone 1 : revêtement anti-CMAS de  $Gd_2Zr_2O_7$**

Le zirconate de gadolinium forme les phases apatite et fluorite lors de l'attaque par les CMAS. La phase apatite se forme autour de la phase fluorite (cf. Figure 194).

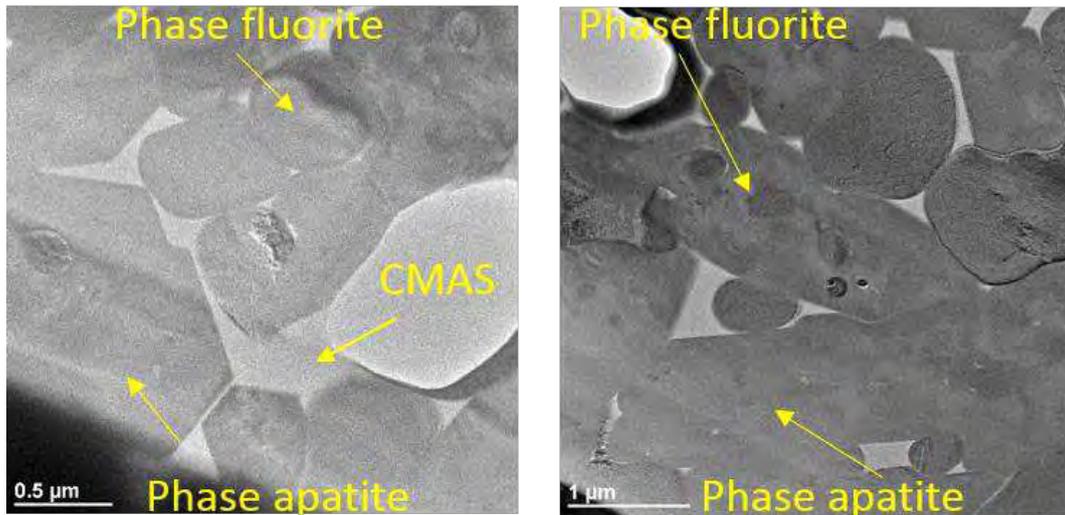


Figure 194 : Microscopies MET du revêtement anti-CMAS après attaque par les CMAS

Ces phases ont été analysées par EDS (MET, incertitude  $\pm 5\%$ m) et bien que l'analyse soit moins précise que par WDS. Elles ont des compositions similaires à celles formées en présence d'un mélange 50/50 entre la poudre de zirconate de gadolinium et le CMAS modèle (cf. Chapitre 4). La phase apatite est substituée par du zirconium, tandis que la phase fluorite est contenue de calcium (cf. Tableau 20).

Tableau 20 : Comparaison entre les pourcentages massiques mesurés en EDS pour un mélange poudre – CMAS (50/50) et pour le revêtement après attaque par les CMAS

Pourcentages massiques %m mesurés en EDS					
Mélange poudre - CMAS			Revêtement EPD		
Phase apatite					
Zr	Gd	Ca	Zr	Gd	Ca
6,1 %	62 %	6,5 %	3,5 %	65 %	8,1 %
Phase fluorite					
Zr	Gd	Ca	Zr	Gd	Ca
59 %	19 %	1,6 %	62 %	27 %	1,8 %

Dans les produits de réaction caractérisés sur cette analyse très locale, la proportion de gadolinium dans la phase apatite (65 %m) correspond à celle de la phase apatite  $\text{Ca}_2\text{Gd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ , toutefois le rapport Gd %m / Ca %m (8.1) est différent du ratio attendu pour cette phase. Ceci s'explique probablement par la substitution par le zirconium.

- **Zone 2 : interface entre le revêtement anti-CMAS et la barrière thermique EBPVD**

A l'interface du revêtement anti-CMAS et de la barrière thermique EBPVD, la formation des phases apatite et fluorite est observée (cf. Figure 195).

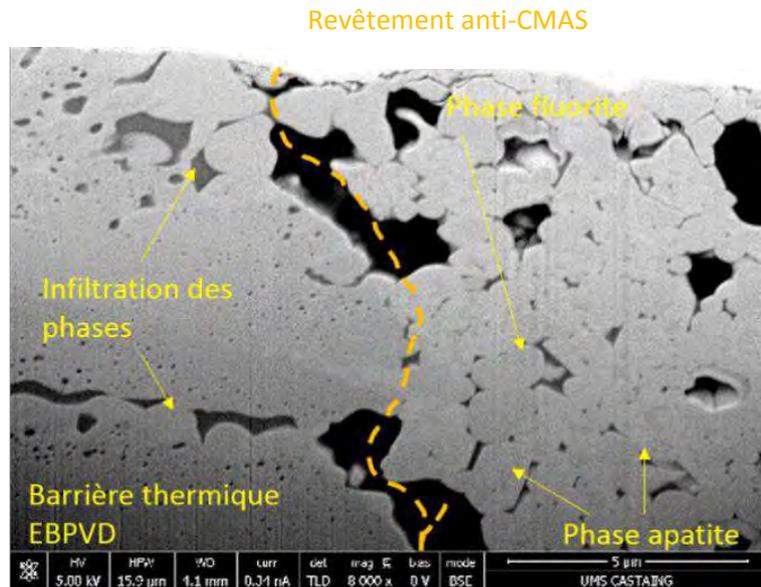


Figure 195 : Microscopie MEB FEG de l'interface entre le revêtement anti-CMAS et la barrière thermique EBPVD

Ces phases infiltrent la porosité inter-colonnaire de la barrière thermique EBPVD. Ce système anti-CMAS pourrait être performant à condition que les phases formées, parviennent à combler la porosité du système pour empêcher une infiltration ultérieure. C'est ce qui est étudié dans la zone 3.

- **Zone 3 : barrière thermique EBPVD**

L'objectif de cette analyse est de déterminer la composition des phases présentes dans les espaces inter-colonnaires afin de vérifier s'il s'agit bien de phases apatite et fluorite (cf. Figure 196). En effet, cela pourrait être de la zircon monoclinique provenant de la dégradation de la barrière thermique EBPVD après attaque par les CMAS.

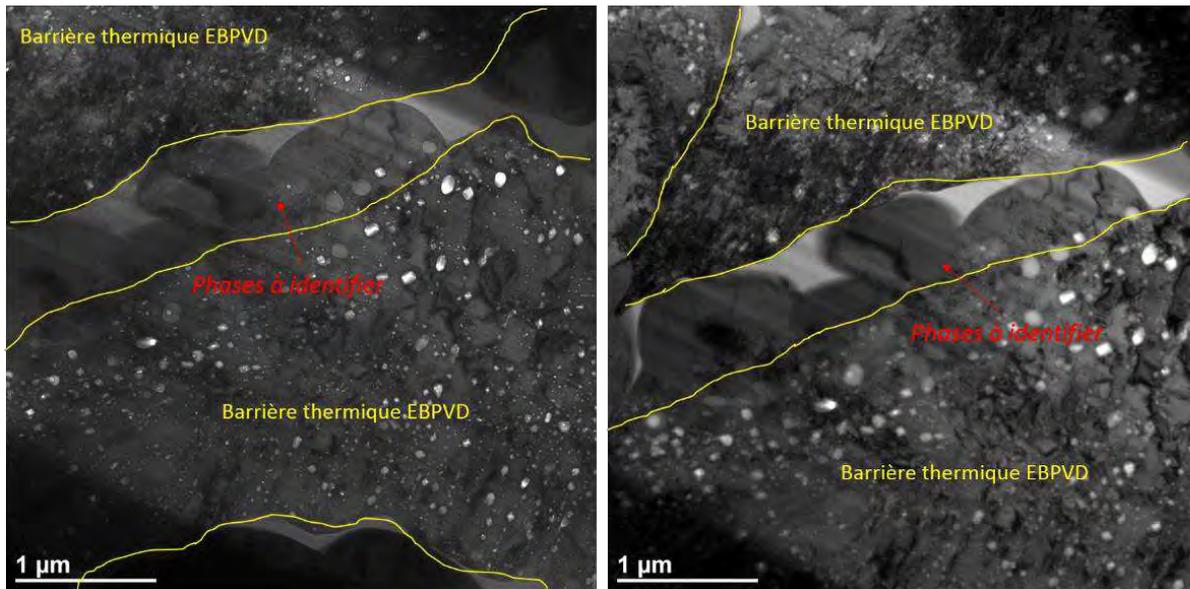


Figure 196 : Microscopies MET de vues en coupe de la barrière thermique EBPVD après attaque par les CMAS

Les compositions de chaque élément ont été analysées par EDS (incertitude  $\pm 5\%$ ) (cf. [Tableau 21](#)). D'après ces résultats, du verre de CMAS s'est infiltré au sein de la barrière thermique EBPVD. Ce verre est enrichi en zirconium et en gadolinium, l'yttrium est présent en faible proportion ( $< 1\%$ ). Cet yttrium traduit par sa dissolution, une légère dégradation de la barrière thermique EBPVD. Ainsi, la phase comblant la porosité inter-colonnaire de la barrière, est une phase fluorite appauvrie en gadolinium. Vu la teneur élevée en zirconium, cette phase est peut-être enrichie en zirconium provenant de la barrière thermique après interaction entre la barrière et la phase fluorite. Il est important de noter que la phase apatite ne semble pas être présente au sein de cette porosité.

Tableau 21 : Pourcentages massiques mesurés en EDS pour chaque élément présent au sein de la barrière thermique EBPVD

Pourcentages massiques %m mesurés en EDS					
Zr	Gd	Ca	Si	Al	Mg
Verre					
4.2 %	8.9 %	25 %	44 %	13 %	4.7 %
EBPVD					
92 %	3 %	< 1 %	3.6 %	< 1 %	< 1 %
Nouvelle phase					
73 %	22 %	1.9 %	1.6 %	< 1 %	< 1 %

Ainsi, deux hypothèses peuvent être avancées pour justifier ces résultats :

- 1) Soit le verre s'infiltré, enrichi préalablement en gadolinium et en zirconium, au sein de la barrière thermique ; puis provoque la dissolution du zirconium de la barrière thermique ; grâce à cet enrichissement, la phase fluorite se forme et en parallèle il y a un phénomène de dissolution-reprécipitation de la barrière thermique justifiant ainsi le

fait que du gadolinium soit présent au sein de la barrière thermique. Au final, la phase apatite ne peut se former car le verre ne contient pas suffisamment de gadolinium.

- 2) Soit, la phase fluorite formée en surface lors de l'attaque s'infiltré par capillarité au sein des espaces inter-colonnaires grâce à sa petite taille, alors que les lamelles de phase apatite restent en surface ; puis sous l'action du verre, elles s'enrichissent en zirconium dissout de la barrière, et interagissent avec elle, d'où la présence de gadolinium au sein de la barrière thermique EBPVD.

Il serait utile de réaliser une analyse (par exemple en WDS) plus précise sur ce système pour déterminer au mieux la composition de chaque phase.

Il apparaît néanmoins que le revêtement formé n'est pas suffisamment dense pour limiter l'infiltration des CMAS.

#### d) Pistes d'optimisation du revêtement anti-CMAS

Ainsi, un travail doit être fait pour optimiser la morphologie du revêtement obtenu par électrophorèse afin de le rendre plus dense pour limiter au mieux l'infiltration des CMAS au sein de la barrière thermique EBPVD. Cette optimisation a été réalisée par Candida Magalhaes au cours de son post-doctorat faisant partie du projet défini par le groupe Safran, la DGA et le laboratoire CIRIMAT. Quelques-uns de ses résultats sont présentés ci-après.

Afin de densifier le revêtement de zirconate de gadolinium, il a été fait le choix d'un dispersant car plusieurs études montrent leur intérêt pour optimiser la morphologie des revêtements obtenus par électrophorèse. Maleki-Galeh [279], pour une application dans le domaine des barrières thermiques, utilise le diiode, comme dispersant électrostatique avec une concentration de 0.6 g/L, pour réaliser des revêtements de zircone yttrée stabilisée sur des substrats en Inconel 738; les dépôts sont réalisés avec une tension constante de 60 V durant 120 s. Le diiode augmente le potentiel zêta des particules d'oxydes au sein de la suspension assurant ainsi sa stabilité. Mohan [155], [156] élabore des revêtements anti-CMAS de diverses compositions :  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , MgO,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -MgO et YSZ, en utilisant le diiode (0.4 g/L) comme dispersant afin de stabiliser, lui aussi, la suspension. De plus, grâce au dispersant, la granulométrie des poudres déposées est plus fine permettant de former des revêtements plus denses et homogènes [280], [281].

En parallèle de la densification du revêtement, le procédé devait être simplifié, notamment en réduisant le temps de dépôt (à l'heure actuelle, le dépôt est réalisé sous tension constante 20 V durant 4h).

Ainsi, en utilisant une suspension à 10 g/L de zirconate de gadolinium et de 0.2 g/L de diiode avec un mélange 50-50 de 1-propanol et de 2-propanol, des dépôts électrophorétiques ont pu être réalisés sous une tension constante de 200 V pendant 2h. Le revêtement obtenu est d'environ 50  $\mu\text{m}$  d'épaisseur (cf. [Figure 197](#)) et quelques excroissances sont encore présentes en surface du revêtement. A cause de sa densité élevée, le revêtement anti-CMAS présente quelques fissures.

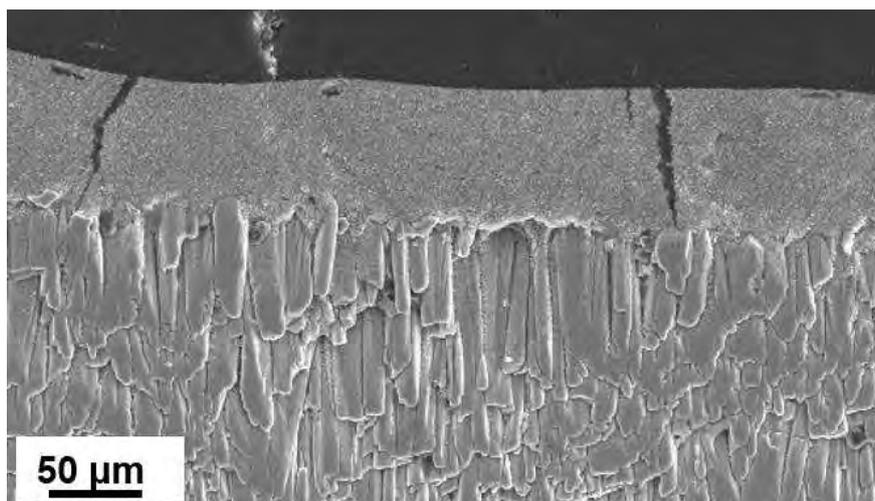


Figure 197 : Revêtement de zirconate de gadolinium obtenu par électrophorèse sous tension constante

Au cours de son post-doctorat, C. Magalhaës a mis par ailleurs en évidence l'intérêt d'utiliser un potentiel alternatif pour déposer un revêtement anti-CMAS par électrophorèse (cf. Figure 198). Le revêtement est obtenu avec une tension alternative entre 85 V et – 30 V et une fréquence de 1 Hz pendant 2h. Le dépôt a une épaisseur d'environ 40 µm, il est uniforme et dense.

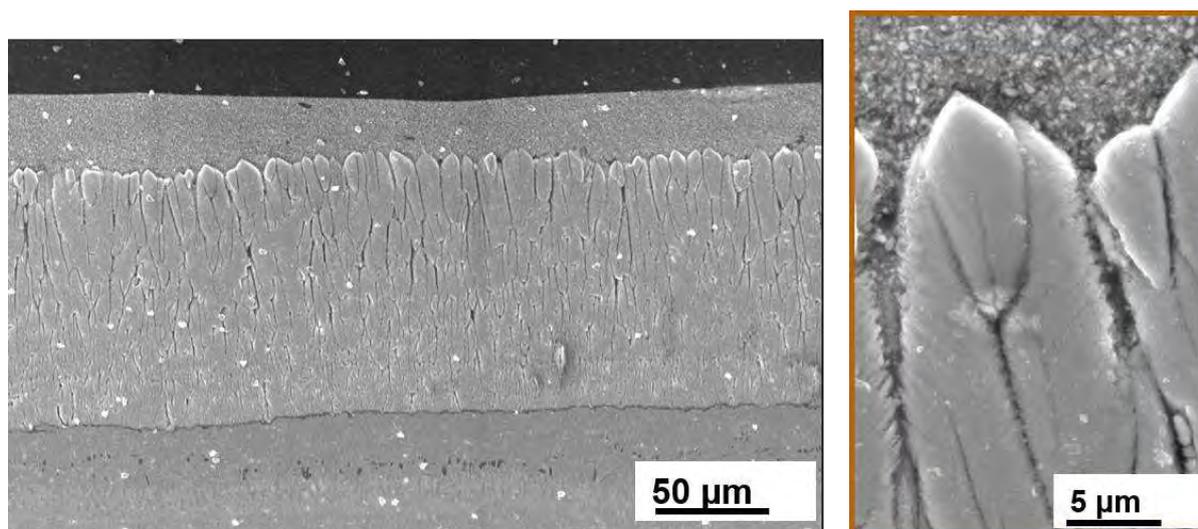


Figure 198 : Microscopies MEB-FEG d'un revêtement de zirconate de gadolinium obtenu par électrophorèse grâce à un potentiel alternatif

Ce travail a permis de compléter l'étude réalisée préalablement, mais il a aussi mis en évidence la sensibilité du procédé EPD. En effet, le dépôt dépend essentiellement de la qualité et de l'état de surface des substrats utilisés. Par exemple, au cours de cette étude, certains dépôts, réalisés dans des conditions identiques, ne permettaient pas d'obtenir des revêtements de mêmes épaisseurs. En outre, le dépôt électrophorétique est également influencé par la qualité de la suspension. En effet, il semblerait qu'une fois la suspension préparée, il faille attendre un certain temps avant de pouvoir l'utiliser pour réaliser un dépôt (lien avec la conductivité électrique) ; de même qu'après un temps d'attente trop long, le dépôt ne peut se faire. Ces observations devront être vérifiées ultérieurement afin de mieux appréhender le procédé d'électrophorèse sur ce type de substrats isolants.

### 3. Elaboration d'un système bicouche barrière thermique/anti-CMAS par électrophorèse

Jusqu'à présent les revêtements anti-CMAS ont été déposés par électrophorèse sur des barrières thermiques élaborées par EBPVD. Il est intéressant de montrer que l'électrophorèse permet également de réaliser un système complet multicouche. Ainsi, une barrière thermique de zirconite yttrée stabilisée recouverte d'un revêtement anti-CMAS de zirconate de gadolinium a été réalisée par électrophorèse (cf. Figure 199). Le dépôt de zirconite yttrée se fait sous l'application de deux courants consécutifs de 10 min,  $I_1 = 3.9 \cdot 10^{-4}$  A et  $I_3 = 5.8 \cdot 10^{-4}$  A, suivi d'un séchage à l'étuve à 150°C pendant 10 min, puis le dépôt de zirconate de gadolinium se fait sous l'action d'un gradient de tension de 50 – 100 V pendant 10 min.

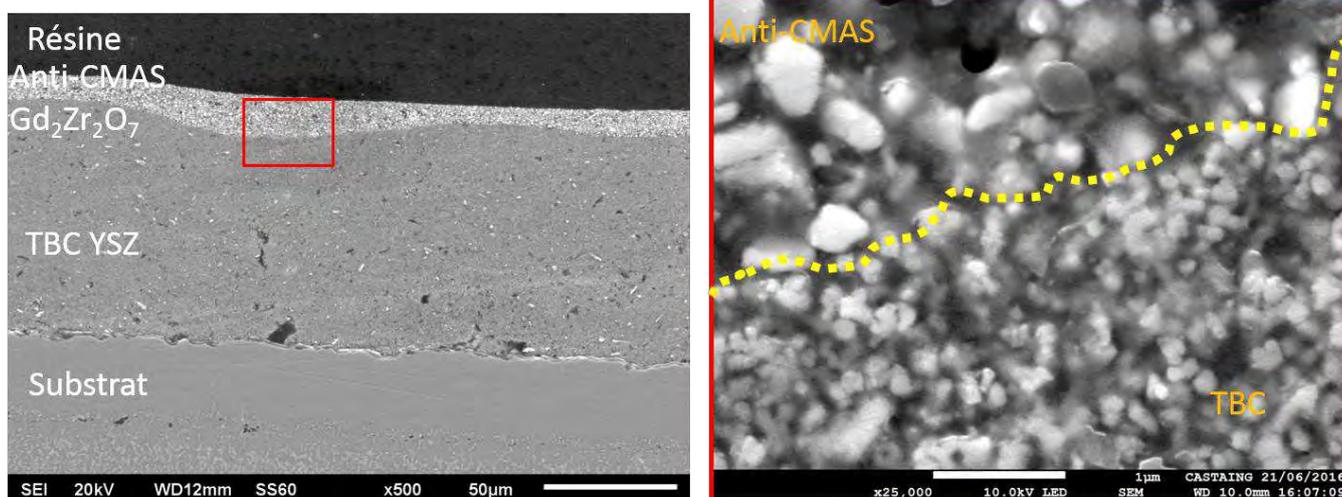


Figure 199 : Barrière thermique de zirconite yttrée stabilisée recouverte d'un revêtement anti-CMAS de zirconate de gadolinium, réalisés par électrophorèse

La barrière thermique a une épaisseur d'environ 100 µm et l'épaisseur du revêtement anti-CMAS de  $Gd_2Zr_2O_7$  est environ égale à 30 µm. Il existe une bonne affinité chimique entre les deux revêtements.

Ce système devra être optimisé mais il valide la faisabilité du procédé de réaliser, en seulement deux étapes et un seul et unique procédé, une barrière thermique ayant des propriétés anti-CMAS. Par la suite, ce système pourrait être caractérisé par des attaques CMAS et en oxydation cyclique pour évaluer sa durée de vie. Il est fort probable qu'il faille ajouter de la porosité à ce système, par exemple en ajoutant des fibres comme cela a été montré lors des chapitres précédents.

### 4. Conclusion

L'électrophorèse est un procédé innovant et facile à mettre en œuvre industriellement bien que de nombreux paramètres nécessitent d'être ajustés. Il nous a permis d'élaborer des revêtements céramiques épais, dont les barrières thermiques de zirconite yttrée. Il sert aussi à fonctionnaliser les barrières thermiques EBPVD en y ajoutant un revêtement protecteur anti-CMAS. Enfin, il est également possible, grâce à ce procédé, d'élaborer un système dual : barrière thermique avec un revêtement anti-CMAS.

Cependant, ce procédé étant donc multiparamétrique et ces paramètres étant le plus souvent liés, il reste beaucoup de mécanismes à comprendre pour optimiser l'élaboration de revêtements céramiques par électrophorèse.

## **C. Conclusion**

Ce chapitre a permis de mettre en évidence l'intérêt de l'électrophorèse pour l'élaboration de barrières thermiques de 150  $\mu\text{m}$ , de revêtements anti-CMAS de 50  $\mu\text{m}$  sur des barrières thermiques EBPVD, mais aussi pour l'élaboration de systèmes bicouches « barrières thermiques + revêtement anti-CMAS ». Ce procédé est une technique de dépôt innovante pour ce type d'applications et facile à mettre en œuvre industriellement malgré le nombre de paramètres important à piloter. Il reste, néanmoins, plusieurs points à vérifier pour maîtriser complètement ce procédé de dépôt (poursuite de l'étude paramétrique, contrôle de la suspension utilisée et influence de son vieillissement, conductivité électrique, paramètres physico-chimiques, ...).



## Conclusions générales et perspectives

Cette thèse comportait plusieurs axes de recherches : **(1)** l'élaboration de barrières thermiques par voie sol-gel à partir de poudres commerciales ayant différents facteurs de forme ; **(2)** la compréhension des mécanismes d'interaction CMAS/anti-CMAS des systèmes prometteurs retenus et l'élaboration par voie sol-gel de ces revêtements anti-CMAS avec les caractérisations associées ; **(3)** la réalisation par électrophorèse de barrières thermiques à partir de poudres commerciales, puis l'élaboration de revêtements anti-CMAS sur des barrières thermiques EBPVD, et, finalement, la synthèse d'une barrière thermique incluant des propriétés anti-CMAS.

L'objectif final est, à partir des résultats obtenus, de sélectionner les matériaux les plus « prometteurs » pour réaliser une barrière thermique et un revêtement anti-CMAS par électrophorèse.

Concernant le **1<sup>er</sup> Axe de recherche**, dont l'objectif principal était l'élaboration par voie sol-gel de barrières thermiques à partir de poudres commerciales (adaptation du protocole initial), nous avons cherché à réaliser de nouveaux systèmes « composites » constitués de fibres poreuses et de particules à morphologie sphérique. Nous avons montré que les fibres assurent la cohésion du système en jouant le rôle de renfort au sein de la matrice, elles permettent d'améliorer les propriétés mécaniques du système. Des barrières thermiques, composées de différents taux de fibres et traitées à différents températures de frittage, ont été caractérisées en oxydation cyclique sur un banc d'oxydation cyclique similaire à ceux utilisés pour les tests industriels (1 cycle : 1h à 1100 °C + 15 min de refroidissement à température ambiante). Ces tests ont démontré l'intérêt d'utiliser des fibres pour optimiser la durée de vie de la barrière thermique, notamment en améliorant sa ténacité. Les fibres assurent l'adhésion du revêtement à la couche intermédiaire d'alumine. De plus, grâce à l'optimisation du traitement thermique, le système comporte de nombreux ponts de frittage entre les fibres et la matrice constituée de particules sphériques, assurant ainsi une meilleure cohésion et consolidation du revêtement final. Il apparaît que les barrières composées d'un taux massique supérieur à 60 %m de fibres et traitées thermiquement à 1250 °C ont toutes une durée de vie élevée supérieure à 1000 cycles, ce qui se situe largement au-dessus des exigences industrielles. Certains essais ont même dépassé 1400 cycles. A partir de ces résultats prometteurs, un brevet (**FR1660849**) a été déposé sur ces systèmes.

Cette étude pourra être complétée avec une caractérisation plus fine des mécanismes de renforcement de ces barrières thermiques, par exemple par l'analyse des morphologies de la barrière thermique, et à l'interface entre le revêtement céramique et la couche intermédiaire d'alumine TGO, au cours du cyclage.

Certaines études [282]–[284], dont celles réalisées par Nozahic [3], [285], démontrent l'intérêt de la cicatrisation pour l'application barrière thermique. Cette cicatrisation se fait grâce à l'oxydation de particules de siliciures de molybdène  $\text{MoSi}_2$  enrobée d'une couche d'alumine, déposée près de l'interface de la couche intermédiaire d'oxyde d'aluminium au sein de la zircone yttrée stabilisée. Lors de la sollicitation mécanique de la barrière thermique, des fissures sont générées à l'interface de la couche d'alumine et du revêtement céramique, ainsi la silice s'associe à la zircone pour former du zircon  $\text{ZrSiO}_4$  qui va alors ponter ces microfissures. Ces particules devraient être reformulées afin d'avoir une morphologie adaptée pour la voie sol-gel, mais il pourrait être intéressant de les ajouter à nos systèmes fibreux.

Dans le **2<sup>ème</sup> Axe de cette étude lié à l'activité anti-CMAS** de cette étude, nous nous sommes penchés sur l'étude de trois systèmes anti-CMAS prometteurs : l'yttrine  $Y_2O_3$ , le zirconate de gadolinium  $Gd_2Zr_2O_7$  et le zirconate d'yttrium  $Y_2Zr_2O_7$ . Pour ce faire, une étude étape par étape a été réalisée pour caractériser le comportement ces systèmes vis-à-vis d'un CMAS modèle synthétisé au laboratoire ainsi que d'un sable réel. L'objectif était de déterminer des mécanismes d'action anti-CMAS et de proposer le système anti-CMAS le plus adapté à l'application « barrière thermique ».

Ainsi lors d'une réaction avec le CMAS modèle, l'yttrine forme la phase apatite  $Ca_2Y_8(SiO_4)_6O_2$  ; le zirconate de gadolinium forme  $Gd_{6-y}Zr_y[Gd_{2-(2z+y)/3}Ca_{2+z}](SiO_4)_6O_2$  avec  $y \geq z$  et une phase fluorite  $Zr_2Gd_{x-2}O_7$  riche en zirconium et pauvre en gadolinium ; alors que le zirconate d'yttrium forme la phase apatite  $Ca_{4-x}Zr_xY_6(SiO_4)_6O$  et la phase fluorite  $Zr_2Y_{x-2}O_7$  riche en zirconium et pauvre en yttrium. Le zirconate d'yttrium semble donc être le meilleur système anti-CMAS car il piège plus de calcium et il permet donc de former moins de phase apatite pour limiter l'infiltration des CMAS, cependant sa cinétique réactionnelle est deux fois plus faible que celles de l'yttrine et du zirconate de gadolinium. L'yttrine est un système intermédiaire, elle piège plus de verre que le zirconate de gadolinium et a une cinétique plus rapide que le zirconate d'yttrium (globalement d'un facteur 2). Enfin, le zirconate de gadolinium a une cinétique identique à celle de l'yttrine mais ne piège pas suffisamment de verre silicaté.

Afin de bénéficier des caractéristiques favorables de deux des trois systèmes anti-CMAS, un mélange de zirconate d'yttrium et d'yttrine semble pouvoir constituer le meilleur compromis entre les considérations thermodynamiques, cristallographiques et cinétiques. En effet, dans ce cas, le système anti-CMAS a toutes les caractéristiques d'un anti-CMAS « idéal » et polyvalent tel que défini dans le [Chapitre 1](#) : une vitesse de formation des produits de réaction élevée et des produits de réaction limitant l'infiltration des CMAS même après plusieurs attaques. L'yttrine est un meilleur choix pour compléter l'action du zirconate d'yttrium car contrairement au zirconate de gadolinium, il piège beaucoup plus de calcium et a une cinétique élevée. De plus, l'yttrine parvient à former la phase apatite de type  $Ca_4Y_6$  lors de l'attaque d'un sable réel ce qui est un avantage.

En parallèle, nous avons optimisé la morphologie de l'yttrine afin d'obtenir par voie sol-gel un revêtement dense agissant comme une barrière plus imperméable à l'infiltration des CMAS [250].

Pour la suite, il pourrait être intéressant d'incorporer également de l'alumine dans des systèmes anti-CMAS, par exemple un mélange d'yttrine, de zirconate d'yttrium et d'alumine. En effet, il a été démontré que l'aluminium et le magnésium ne participent pas à la formation des phases apatite et fluorite quel que soit le CMAS utilisé. Localement, il y a sursaturation de ces éléments entraînant la formation de phases spinelles et de la phase anorthite. Ainsi, il serait intéressant de réaliser un système anti-CMAS à base de zirconate d'yttrium et d'yttrine pour piéger rapidement le calcium et le silicium, et à base d'alumine pour piéger dans ce cas l'aluminium et le magnésium du verre afin de former des structures spinelles. Ces nouvelles phases permettraient donc de limiter l'action des CMAS. Il y aurait donc une croissance de phases dans tout le volume du verre. Le revêtement formé pourrait donc présenter un caractère imperméable vis-à-vis des futures attaques de CMAS.

Il nous semble également pertinent de tester ces systèmes anti-CMAS avec d'autres types de sables : CAS (verre composé d'oxydes de calcium, d'aluminium et de silicium), MAS (verre contenant des oxydes de magnésium, d'aluminium et de silicium), verres à base de fer et de nickel, ou encore des cendres volcaniques ... afin d'étudier l'action et l'effet de tous les éléments du verre sur la formation des phases. Le rôle du magnésium et de l'aluminium serait donc mieux appréhendé.

Enfin, après mise en forme, ces systèmes anti-CMAS devraient également être testés en oxydation cyclique afin de contrôler leur tenue à hautes températures face aux contraintes thermomécaniques générées à l'interface barrière thermique EBPVD/anti-CMAS.

Une autre perspective serait de caractériser ces systèmes sur des bancs d'essais « industriels » mêlant l'humidité, le kérosène, des débris de pièces et des CMAS afin d'évaluer leurs résistances thermomécaniques et leurs propriétés anti-CMAS.

Enfin, le **dernier axe d'étude de cette thèse**, se concentre sur l'élaboration de revêtements par électrophorèse : cela concerne les barrières thermiques de 150  $\mu\text{m}$  d'épaisseur mais également les revêtements anti-CMAS de 50  $\mu\text{m}$  déposés sur des barrières thermiques EBPVD ou encore des systèmes « mixtes » de barrières thermiques ayant des propriétés anti-CMAS. Sur ce dernier point, une courte étude paramétrique a été réalisée, mais malgré tout, nous avons démontré la faisabilité de ce procédé électrophorétique pour la mise en œuvre d'un système barrière thermique (100  $\mu\text{m}$ ) de zircon ytriée stabilisée recouvert par un revêtement anti-CMAS de zirconate de gadolinium (30  $\mu\text{m}$ ). Nous pouvons par ailleurs rajouter que les fibres de zircon ytriée stabilisée utilisées au [Chapitre 3](#), peuvent également être déposées par électrophorèse. Deux brevets (**FR1655925**, **FR1655926**) ont pu être déposés dans le cadre de cette thèse sur ces résultats.

En toute fin de thèse, il a été montré la possibilité d'élaborer des revêtements denses de zirconate de gadolinium sur des barrières thermiques EBPVD.

Néanmoins, ce procédé d'électrophorèse est multiparamétrique et nécessite le pilotage et la maîtrise de nombreux paramètres (matériaux et procédés) en liaison avec la loi d'Hamaker. Il serait donc utile de faire une étude de reproductibilité sur des systèmes réels (aube par exemple) afin de déterminer quels sont les verrous qu'il resterait à lever. Pour cela, une simulation numérique préalable serait nécessaire pour déterminer au mieux la morphologie de l'électrode et de la contre-électrode, ainsi que le positionnement de voleurs de courant pour garantir une homogénéité d'épaisseur sur la pièce de forme.

Ainsi, idéalement, il serait intéressant de réaliser, par électrophorèse, deux systèmes complets constitués :

- 1) D'une barrière thermique composée de fibres et de particules à morphologie sphérique de zircon ytriée stabilisée, protégée par un revêtement anti-CMAS constitué de zirconate d'yttrium, d'yttrine et d'alumine ;
- 2) D'une barrière thermique avec des propriétés anti-CMAS, synthétisée à partir de fibres d'yttrine et de particules de zirconate d'yttrium et d'alumine.

La dernière étape serait de caractériser ces deux types de systèmes en oxydation cyclique et après attaques CMAS.



## Références bibliographiques

- [1] G. Pujol, DGA-SNECMA, "Elaboration par voie sol-gel de nouvelles barrières thermiques architecturées présentant des propriétés contre l'infiltration des oxydes CMAS, étude de la réparabilité des systèmes endommagés", Thèse, Université de Toulouse 3, p. 173, 2004.
- [2] K. Eftikhar, "Conception d'une aube de turbine à gaz en matériaux composites", Thèse, Université de Batna, République Algérienne, p. 128, 2015.
- [3] F. Nozahic, "Elaboration par Spark Plasma Sintering et caractérisation de composites et multi-couches zircone yttrié/MoSi<sub>2</sub> (B) pour application barrière thermique auto-cicatrisante," 2016.
- [4] M. Peters, C. Leyens, U. Schulz, and W. A. Kaysser, "EB-PVD Thermal Barrier Coatings for Aeroengines and Gas Turbines," *Adv. Eng. Mater.*, vol. 3, no. 4, pp. 193–204, 2001.
- [5] D. R. Clarke and S. R. Phillpot, "Thermal barrier coating materials," *Mater. Today*, vol. 8, no. 6, pp. 22–29, 2005.
- [6] J. R. Nicholls, "Advances in Coating Design for High-Performance Gas Turbines," *MRS Bull.*, vol. 28, no. 09, pp. 659–670, Sep. 2003.
- [7] N. P. Padture, "Advanced structural ceramics in aerospace propulsion," *Nat. Mater.*, vol. 15, no. 8, pp. 804–809, 2016.
- [8] R. A. Miller, "Current status of thermal barrier coatings—an overview," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 30, no. 1, pp. 1–11, 1987.
- [9] R. A. Miller, "Oxidation-Based Model for Thermal Barrier Coating Life," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 67, no. 8, pp. 517–521, 1984.
- [10] G. W. Goward, "Progress in coatings for gas turbine airfoils," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 108, pp. 73–79, 1998.
- [11] T. Strangman, D. Raybould, A. Jameel, and W. Baker, "Damage mechanisms, life prediction, and development of EB-PVD thermal barrier coatings for turbine airfoils," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 202, no. 4–7, pp. 658–664, Dec. 2007.
- [12] J. T. DeMasi-Marcin and D. K. Gupta, "Protective coatings in the gas turbine engine," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 68, pp. 1–9, 1994.
- [13] A. F. Martin and B.-J. Schniewind, *Technische Wärmelehre: eine Einführung in Grundlagen und technische Anwendungen*, 2., Überarb. Aufl. Berlin: Schmidt, 1987.
- [14] W. Beele, G. Marijnissen, and A. Van Lieshout, "The evolution of thermal barrier coatings—status and upcoming solutions for today's key issues," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 120, pp. 61–67, 1999.
- [15] T.E. Strangman, "Thermal barrier coatings for turbine airfoils", *Thin Solid Films*, 127, pp. 93-105, 1985.
- [16] U. Schulz, C. Leyens, K. Fristcher, M. Peters, B. Saruhan-Brings, O. Lavigne, J.M. Dorvaux, M. Poulain, R. Mévrel, M. Caliez, "Some recent trends in research and technology of advanced thermal barrier coatings", *Aerospace Science and Technology*, 7, pp. 73-80, 2003.
- [17] D. R. Clarke and C. G. Levi, "Materials Design for the Next Generation Thermal Barrier Coatings," *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 33, no. 1, pp. 383–417, Aug. 2003.
- [18] D. R. Clarke, M. Oechsner, and N. P. Padture, "Thermal-barrier coatings for more efficient gas-turbine engines," *MRS Bull.*, vol. 37, no. 10, pp. 891–898, Oct. 2012.
- [19] N. L. Ahlborg and D. Zhu, "Calcium magnesium aluminosilicate (CMAS) reactions and degradation mechanisms of advanced environmental barrier coatings," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 237, pp. 79–87, Dec. 2013.

- [20] S. R. Gislason, H. A. Alfredsson, E. S. Eiriksdottir, T. Hassenkam, and S. L. S. Stipp, "Volcanic ash from the 2010 Eyjafjallajökull eruption," *Appl. Geochem.*, vol. 26, pp. S188–S190, Jun. 2011.
- [21] R. Reed, *The superalloys : fundamentals and applications*, Cambridge : Cambridge University, 2006.
- [22] A. Vande Put, "Etude de l'influence du platine sur le comportement en oxydation d'un système barrière thermique comprenant une sous-couche NiCoCrAlYTa," 2009.
- [23] M. G. D. Duhal and A. F. Giamei, "The development of single crystal superalloy turbine blades," *Superalloys Warrendale*, vol. 41, 1980.
- [24] F. Touratier, "Etude des mécanismes de déformation et d'endommagement du superalliage à base de nickel MC<sub>2</sub> en fluage aux très hautes températures," 2008.
- [25] P. Caron and T. Khan, "Evolution of Ni-based superalloys for single crystal gas turbine blade applications," *Aerosp. Sci. Technol.*, vol. 3, no. 8, pp. 513–523, 1999.
- [26] K. S. O'hara, W. S. Walston, E. W. Ross, and R. Darolia, *Nickel base superalloy and article*. Google Patents, 1996.
- [27] J. L. Smialek, D. T. Jayne, J. C. Schaeffer, and W. H. Murphy, "Effects of hydrogen annealing, sulfur segregation and diffusion on the cyclic oxidation resistance of superalloys: a review," *Thin Solid Films*, vol. 253, no. 1–2, pp. 285–292, 1994.
- [28] P. K. Wright and A. G. Evans, "Mechanisms governing the performance of thermal barrier coatings," *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. 4, no. 3, pp. 255–265, 1999.
- [29] A. G. Evans, D. R. Mumm, J. W. Hutchinson, G. H. Meier, and F. S. Pettit, "Mechanisms controlling the durability of thermal barrier coatings," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 46, no. 5, pp. 505–553, 2001.
- [30] V. K. Tolpygo and D. R. Clarke, "The effect of oxidation pre-treatment on the cyclic life of EB-PVD thermal barrier coatings with platinum–aluminide bond coats," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 200, no. 5–6, pp. 1276–1281, Nov. 2005.
- [31] D.P. Garriga-Majo, B.A. Shollock, D.S. McPhail, R.J. Chater, J.F. Walker, "Novel strategies for evaluating the degradation of protective coatings on superalloys", *International Journal of Inorganic Materials*, 1, pp. 325-336, 1999.
- [32] L. Pin, "Renforcement et fonctionnalisation de barrières thermiques aéronautiques élaborées par voie sol-gel: comportement en oxydation cyclique et diagnostic thermique," Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2012.
- [33] X. Q. Cao, R. Vassen, and D. Stoeber, "Ceramic materials for thermal barrier coatings," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 24, no. 1, pp. 1–10, Jan. 2004.
- [34] M.-A. Prevost, "Etude de nouvelles céramiques pour barrière thermique," Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2007.
- [35] P.M. Kelly, L.R. Francis Rose, "The martensitic transformation in ceramics - its role in transformation toughening", *Progress in Materials Science*, 47, pp. 463-557, 2002.
- [36] S. Stecura, "Two-layer thermal barrier coating for turbine airfoils-furnace and burner rig test results," 1976.
- [37] T.E. Strangman, "Thermal barrier coatings for turbine airfoils", *Thin Solid Films*, 127, pp. 93-105, 1985.
- [38] J. Fenech, "Nouvelles compositions de revêtements de zircone substituée (Y, La, Sm, Er) élaborés par la voie sol-gel: Application aux barrières thermiques multicouches," Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2010.
- [39] C. Viazzi, "Elaboration par le procédé sol-gel de revêtements de zircone yttrée sur substrats métalliques pour l'application barrière thermique," Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2007.
- [40] F. Blas, "La voie sol-gel pour la mise en oeuvre de barrières thermiques aéronautiques : optimisation du procédé et étude de leur comportement mécanique", Thèse, Université de Toulouse 3, p. 219, 2016.
- [41] A. Feuerstein, J. Knapp, T. Taylor, A. Ashary, A. Bolcavage, and N. Hitchman, "Technical and Economical Aspects of Current Thermal Barrier Coating Systems for

- Gas Turbine Engines by Thermal Spray and EBPVD: A Review," *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 17, no. 2, pp. 199–213, Jun. 2008.
- [42] D. E. Wolfe, J. Singh, R. A. Miller, J. I. Eldridge, and D.-M. Zhu, "Tailored microstructure of EB-PVD 8YSZ thermal barrier coatings with low thermal conductivity and high thermal reflectivity for turbine applications," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 190, no. 1, pp. 132–149, Jan. 2005.
- [43] J. R. Nicholls and R. G. Wellman, "Erosion and Foreign Object Damage of Thermal Barrier Coatings," CRANFIELD UNIV (UNITED KINGDOM), 2004.
- [44] A. G. Davis, D. H. Boone, and A. V. Levy, "Erosion of ceramic thermal barrier coatings," *Wear*, vol. 110, no. 2, pp. 101–116, 1986.
- [45] J.R. Nicholls, M.J. Deakin, D.S. Rickerby, "A comparison between the erosion behaviour of thermal spray and electron beam physical vapour deposition thermal barrier coatings", *Wear*, 233-235, pp. 352-361, 1999.
- [46] U. Schulz, B. Saruhan, K. Fritscher, and C. Leyens, "Review on Advanced EB-PVD Ceramic Topcoats for TBC Applications," *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 1, no. 4, pp. 302–315, 2004.
- [47] J.R. Nicholls, K.J. Lawson, A. Johnstone, D.S. Rickerby, "Methods to reduce the thermal conductivity of EBPVD TBC's", *Surface and Coatings Technology* 151-152, pp. 383-391, 2002.
- [48] E. Copin, "Fonctionnalisation de barrières thermiques aéronautiques YSZ issues de la voie sol-gel: mesure de température et diagnostic de l'endommagement par fluorescence," Ecole Nationale Supérieure des Mines d'Albi-Carmaux, 2015.
- [49] C. G. Levi, J. W. Hutchinson, M.-H. Vidal-Sétif, and C. A. Johnson, "Environmental degradation of thermal-barrier coatings by molten deposits," *MRS Bull.*, vol. 37, no. 10, pp. 932–941, Oct. 2012.
- [50] V. K. Tolpygo and D. R. Clarke, "Surface rumpling of a (Ni, Pt) Al bond coat induced by cyclic oxidation," *Acta Mater.*, vol. 48, no. 13, pp. 3283–3293, 2000.
- [51] H. E. Evans, "Oxidation failure of TBC systems: An assessment of mechanisms," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 206, no. 7, pp. 1512–1521, Dec. 2011.
- [52] V. K. Tolpygo and D. R. Clarke, "On the rumpling mechanism in nickel-aluminide coatings," *Acta Mater.*, vol. 52, no. 17, pp. 5129–5141, Oct. 2004.
- [53] V. K. Tolpygo and D. R. Clarke, "Morphological evolution of thermal barrier coatings induced by cyclic oxidation," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 163, pp. 81–86, 2003.
- [54] J. Sniezewski, "Etude in situ sous gradient thermique de l'écaillage d'alliages aluminiformeurs et de barrières thermiques aéronautiques," Institut National Polytechnique de Toulouse, 2008.
- [55] A. Strawbridge and H. E. Evans, "Mechanical failure of thin brittle coatings," *Eng. Fail. Anal.*, vol. 2, no. 2, pp. 85–103, 1995.
- [56] R.T. Wu, M. Osawa, T. Yokokawa, K. Kawagishi, H. Harada; "Degradation mechanisms of an advanced jet engine service-retired TBC component", *Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering*, 4, 2, pp. 119-130, 2010.
- [57] V. K. Tolpygo, D. R. Clarke, and K. S. Murphy, "Evaluation of interface degradation during cyclic oxidation of EB-PVD thermal barrier coatings and correlation with TGO luminescence," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 188–189, pp. 62–70, Nov. 2004.
- [58] X. Wang and A. Atkinson, "Piezo-spectroscopic mapping of the thermally grown oxide in thermal barrier coatings," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 465, no. 1–2, pp. 49–58, Sep. 2007.
- [59] R. J. L. Steenbakker, J. P. Feist, R. G. Wellman, and J. R. Nicholls, "Sensor Thermal Barrier Coatings: Remote In Situ Condition Monitoring of EB-PVD Coatings at Elevated Temperatures," *J. Eng. Gas Turbines Power*, vol. 131, no. 4, p. 041301, 2009.
- [60] M. D. Chambers and D. R. Clarke, "Effect of long term, high temperature aging on luminescence from Eu-doped YSZ thermal barrier coatings," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 201, no. 7, pp. 3942–3946, Dec. 2006.

- [61] A. Azzopardi, "Etude de l'évolution microstructurale de revêtements céramiques en fonction de la température et en relation avec leur composition; incidence sur la conductivité thermique", Thèse, Université de Paris - VI, 2004.
- [62] V. Lughì, V. K. Tolpygo, and D. R. Clarke, "Microstructural aspects of the sintering of thermal barrier coatings," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 368, no. 1–2, pp. 212–221, Mar. 2004.
- [63] A. F. Renteria and B. Saruhan, "Effect of ageing on microstructure changes in EB-PVD manufactured standard PYSZ top coat of thermal barrier coatings," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 26, no. 12, pp. 2249–2255, Jan. 2006.
- [64] S. Kramer, S. Faulhaber, M. Chambers, D.R. Clarke, C.G. Levi, J.W. Hutchinson, A.G. Evans., "Mechanisms of cracking and delamination within thick thermal barrier systems in aero-engines subject to calcium-magnesium-alumino-silicate (CMAS) penetration," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 490, no. 1–2, pp. 26–35, 2008.
- [65] C. Mercer, S. Faulhaber, A. G. Evans, and R. Darolia, "A delamination mechanism for thermal barrier coatings subject to calcium–magnesium–alumino-silicate (CMAS) infiltration," *Acta Mater.*, vol. 53, no. 4, pp. 1029–1039, Feb. 2005.
- [66] V. L. Wiesner and N. P. Bansal, "Mechanical and thermal properties of calcium–magnesium aluminosilicate (CMAS) glass," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 35, no. 10, pp. 2907–2914, Sep. 2015.
- [67] R. G. Wellman and J. R. Nicholls, "Erosion, corrosion and erosion–corrosion of EB PVD thermal barrier coatings," *Tribol. Int.*, vol. 41, no. 7, pp. 657–662, Jul. 2008.
- [68] H. G. Scott, "Phase relationships in the zirconia-yttria system," *J. Mater. Sci.*, vol. 10, no. 9, pp. 1527–1535, 1975.
- [69] M. Yashima, M. Kakihana, M. Yoshimura, "Metastable-stable phase diagrams in the zirconia-containing systems utilized in solid-oxid fuel cell application", *Solid State Ionics*, 86-88, pp. 1131-1149, 1996.
- [70] V. Lughì and D. R. Clarke, "High temperature aging of YSZ coatings and subsequent transformation at low temperature," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 200, no. 5–6, pp. 1287–1291, Nov. 2005.
- [71] A. Azzopardi, R. Mévrel, B. Saint-Ramond, E. Olson, and K. Stiller, "Influence of aging on structure and thermal conductivity of Y-PSZ and Y-FSZ EB-PVD coatings," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 177–178, pp. 131–139, Jan. 2004.
- [72] J. A. Krogstad *et al.*, "Phase Stability of t'-Zirconia-Based Thermal Barrier Coatings: Mechanistic Insights: Phase Stability of t'-Zirconia-Based TBCs," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 94, pp. s168–s177, Jun. 2011.
- [73] S. Stecura, "Effects of compositional changes on the performance of a thermal barrier coating system", NASA TM-78976, p. 32, 1978.
- [74] S. Stecura, "Optimization of the NiCrAl-Y/ZrO-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thermal barrier system", NASA TM-86905, p. 23, 1985.
- [75] T. Sakuma, Y.-I. Yoshizawa, and H. Suto, "The microstructure and mechanical properties of yttria-stabilized zirconia prepared by arc-melting," *J. Mater. Sci.*, vol. 20, no. 7, pp. 2399–2407, 1985.
- [76] C. Mercer, J. R. Williams, D. R. Clarke, and A. G. Evans, "On a ferroelastic mechanism governing the toughness of metastable tetragonal-prime (t') yttria-stabilized zirconia," *Proc. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 463, no. 2081, pp. 1393–1408, May 2007.
- [77] U. Schulz, K. Fritscher, C. Leyens, M. Peters, and W. A. Kaysser, "Thermocyclic Behavior of Differently Stabilized and structured EB-PVD thermal barrier coatings," *Mater. Werkst.*, vol. 28, no. 8, pp. 370–376, 1997.
- [78] J. W. C. Pang and I. P. Bond, "A hollow fibre reinforced polymer composite encompassing self-healing and enhanced damage visibility," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 65, no. 11–12, pp. 1791–1799, Sep. 2005.
- [79] G. Williams, R. Trask, and I. Bond, "A self-healing carbon fibre reinforced polymer for aerospace applications," *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 38, no. 6, pp. 1525–1532, Jun. 2007.

- [80] H. Stang and V. C. Li, "Classification of fiber reinforced cementitious materials for structural applications," *Proc. BEFIB*, pp. 197–218, 2004.
- [81] M. R. Abdi, A. Parsapajouh, and M. A. Arjomand, "Effects of random fiber inclusion on consolidation, hydraulic conductivity, swelling, shrinkage limit and desiccation cracking of clays," *Int. J. Civ. Eng.*, vol. 6, no. 4, pp. 284–292, 2008.
- [82] R. Naslain, "Hybrid Ceramic Matrix Fibrous Composites: an Overview," *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 18, no. 8, p. 082002, Oct. 2011.
- [83] A. Chambers, J. Earl, C. Squires, and M. Suhot, "The effect of voids on the flexural fatigue performance of unidirectional carbon fibre composites developed for wind turbine applications," *Int. J. Fatigue*, vol. 28, no. 10, pp. 1389–1398, Oct. 2006.
- [84] P. S. Veers *et al.*, "Trends in the design, manufacture and evaluation of wind turbine blades," *Wind Energy*, vol. 6, no. 3, pp. 245–259, 2003.
- [85] S. J. Kew *et al.*, "Regeneration and repair of tendon and ligament tissue using collagen fibre biomaterials," *Acta Biomater.*, vol. 7, no. 9, pp. 3237–3247, Sep. 2011.
- [86] J. Sun, Z. Hu, J. Li, H. Zhang, and C. Sun, "Thermal and mechanical properties of fibrous zirconia ceramics with ultra-high porosity," *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 8, pp. 11787–11793, Sep. 2014.
- [87] Y. Lang, Y. Dong, J. Zhou, and C.-A. Wang, "YSZ fiber-reinforced porous YSZ ceramics with lowered thermal conductivity: Influence of the sintering temperature," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 600, pp. 76–81, Apr. 2014.
- [88] R. Zhang, X. Hou, C. Ye, and B. Wang, "Enhanced mechanical and thermal properties of anisotropic fibrous porous mullite–zirconia composites produced using sol-gel impregnation," *J. Alloys Compd.*, vol. 699, pp. 511–516, Mar. 2017.
- [89] Y. Lang and C.-A. Wang, "Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-fiber-reinforced porous YSZ ceramics with high mechanical strength," *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 7, pp. 10329–10335, Aug. 2014.
- [90] Y. Dong, C.-A. Wang, J. Zhou, and Z. Hong, "A novel way to fabricate highly porous fibrous YSZ ceramics with improved thermal and mechanical properties," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 32, no. 10, pp. 2213–2218, Aug. 2012.
- [91] S. Krämer, J. Yang, C. G. Levi, and C. A. Johnson, "Thermochemical Interaction of Thermal Barrier Coatings with Molten CaO MgO Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> SiO<sub>2</sub> (CMAS) Deposits," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 89, no. 10, pp. 3167–3175, Oct. 2006.
- [92] D. J. De Wet, R. Taylor, and F. H. Stott, "Corrosion mechanisms of ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thermal barrier coatings in the presence of molten middle-east sand," *J. Phys. IV*, vol. 3, no. C9, pp. C9–655, 1993.
- [93] F. H. Stott, D. J. de Wet, and R. Taylor, "Degradation of Thermal-Barrier Coatings at Very High Temperatures," *MRS Bull.*, vol. 19, no. 10, pp. 46–49, Oct. 1994.
- [94] M. P. Borom, C. A. Johnson, and L. A. Peluso, "Role of environment deposits and operating surface temperature in spallation of air plasma sprayed thermal barrier coatings," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 86, pp. 116–126, 1996.
- [95] A. Aygun, A. L. Vasiliev, N. P. Padture, and X. Ma, "Novel thermal barrier coatings that are resistant to high-temperature attack by glassy deposits," *Acta Mater.*, vol. 55, no. 20, pp. 6734–6745, Dec. 2007.
- [96] W. Braue, "Environmental stability of the YSZ layer and the YSZ/TGO interface of an in-service EB-PVD coated high-pressure turbine blade," *J. Mater. Sci.*, vol. 44, no. 7, pp. 1664–1675, Apr. 2009.
- [97] M. H. Vidal-Sétif, C. Rio, D. Boivin, and O. Lavigne, "Microstructural characterization of the interaction between 8YPSZ (EB-PVD) thermal barrier coatings and a synthetic CAS," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 239, pp. 41–48, Jan. 2014.
- [98] M. H. Vidal-Setif, N. Chellah, C. Rio, C. Sanchez, and O. Lavigne, "Calcium magnesium alumino-silicate (CMAS) degradation of EB-PVD thermal barrier coatings: Characterization of CMAS damage on ex-service high pressure blade TBCs," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 208, pp. 39–45, Sep. 2012.

- [99] S. R. Gislason *et al.*, “Characterization of Eyjafjallajökull volcanic ash particles and a protocol for rapid risk assessment,” *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 108, no. 18, pp. 7307–7312, 2011.
- [100] P. Rossini *et al.*, “April May 2010 Eyjafjallajökull volcanic fallout over Rimini, Italy,” *Atmos. Environ.*, vol. 48, pp. 122–128, Mar. 2012.
- [101] B. Langmann, A. Folch, M. Hensch, and V. Matthias, “Volcanic ash over Europe during the eruption of Eyjafjallajökull on Iceland, April May 2010,” *Atmos. Environ.*, vol. 48, pp. 1–8, Mar. 2012.
- [102] L. G. Zhao, T. J. Lu, and N. A. Fleck, “Crack channelling and spalling in a plate due to thermal shock loading,” *J. Mech. Phys. Solids*, vol. 48, no. 5, pp. 867–897, 2000.
- [103] A. G. Evans and J. W. Hutchinson, “The mechanics of coating delamination in thermal gradients,” *Surf. Coat. Technol.*, vol. 201, no. 18, pp. 7905–7916, Jun. 2007.
- [104] X. Chen, “Calcium–magnesium–alumina–silicate (CMAS) delamination mechanisms in EB-PVD thermal barrier coatings,” *Surf. Coat. Technol.*, vol. 200, no. 11, pp. 3418–3427, Mar. 2006.
- [105] L. Li and D. R. Clarke, “Effect of CMAS Infiltration on Radiative Transport Through an EB-PVD Thermal Barrier Coating,” *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 5, no. 3, pp. 278–288, May 2008.
- [106] J. Wu, H. Guo, Y. Gao, and S. Gong, “Microstructure and thermo-physical properties of yttria stabilized zirconia coatings with CMAS deposits,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 31, no. 10, pp. 1881–1888, Sep. 2011.
- [107] R. Wellman, G. Whitman, and J. R. Nicholls, “CMAS corrosion of EB PVD TBCs: Identifying the minimum level to initiate damage,” *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 28, no. 1, pp. 124–132, Jan. 2010.
- [108] P. Mohan, T. Patterson, B. Yao, and Y. Sohn, “Degradation of Thermal Barrier Coatings by Fuel Impurities and CMAS: Thermochemical Interactions and Mitigation Approaches,” *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 19, no. 1–2, pp. 156–167, Jan. 2010.
- [109] A. R. Krause, H. F. Garces, G. Dwivedi, A. L. Ortiz, S. Sampath, and N. P. Padture, “Calcium-magnesia-alumino-silicate (CMAS)-induced degradation and failure of air plasma sprayed yttria-stabilized zirconia thermal barrier coatings,” *Acta Mater.*, vol. 105, pp. 355–366, Feb. 2016.
- [110] X. Chen, “Calcium–magnesium–alumina–silicate (CMAS) delamination mechanisms in EB-PVD thermal barrier coatings,” *Surf. Coat. Technol.*, vol. 200, no. 11, pp. 3418–3427, Mar. 2006.
- [111] A. K. Rai, R. S. Bhattacharya, D. E. Wolfe, and T. J. Eden, “CMAS-Resistant Thermal Barrier Coatings (TBC): CMAS-Resistant Thermal Barrier Coatings,” *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 7, no. 5, pp. 662–674, May 2009.
- [112] T. Strangman, D. Raybould, A. Jameel, and W. Baker, “Damage mechanisms, life prediction, and development of EB-PVD thermal barrier coatings for turbine airfoils,” *Surf. Coat. Technol.*, vol. 202, no. 4–7, pp. 658–664, Dec. 2007.
- [113] H. Peng, L. Wang, L. Guo, W. Miao, H. Guo, and S. Gong, “Degradation of EB-PVD thermal barrier coatings caused by CMAS deposits,” *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.*, vol. 22, no. 5, pp. 461–467, Oct. 2012.
- [114] S. Kr?mer *et al.*, “Mechanisms of cracking and delamination within thick thermal barrier systems in aero-engines subject to calcium-magnesium-alumino-silicate (CMAS) penetration,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 490, no. 1–2, pp. 26–35, Aug. 2008.
- [115] M. P. Borom, C. A. Johnson, and L. A. Peluso, “Role of environment deposits and operating surface temperature in spallation of air plasma sprayed thermal barrier coatings,” *Surf. Coat. Technol.*, vol. 86, pp. 116–126, 1996.
- [116] C. G. Levi, “Science Underpinning TBC Design to Overcome the CMAS Threat to Progress in Gas Turbine Technology,” The Regents of the University of California, Santa Barbara Campus Santa Barbara United States, 2015.

- [117] G. Pujol, F. Ansart, J.-P. Bonino, A. Malié, and S. Hamadi, "Step-by-step investigation of degradation mechanisms induced by CMAS attack on YSZ materials for TBC applications," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 237, pp. 71–78, Dec. 2013.
- [118] J. M. Drexler, *Thermal Barrier Coatings Resistant to Glassy Deposits*. The Ohio State University, 2011.
- [119] N. Chellah, "Contribution à la compréhension de la dégradation chimique de barrière thermique en zircone yttrée par les CMAS en vue de proposer une nouvelle composition céramique résistante dans le système  $ZrO_2-Nd_2O_3$ ", Thèse, Université de Lorraine, ONERA, p. 235, 2013.
- [120] T. R. Kakuda, C. G. Levi, and T. D. Bennett, "The thermal behavior of CMAS-infiltrated thermal barrier coatings," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 272, pp. 350–356, Jun. 2015.
- [121] A. Afrasiabi, M. Saremi, and A. Kobayashi, "A comparative study on hot corrosion resistance of three types of thermal barrier coatings: YSZ, YSZ+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and YSZ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 478, no. 1–2, pp. 264–269, Apr. 2008.
- [122] W. Li, H. Zhao, X. Zhong, L. Wang, and S. Tao, "Air Plasma-Sprayed Ytria and Ytria-Stabilized Zirconia Thermal Barrier Coatings Subjected to Calcium-Magnesium-Alumino-Silicate (CMAS)," *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 23, no. 6, pp. 975–983, Aug. 2014.
- [123] R. Wellman, G. Whitman, and J. R. Nicholls, "CMAS corrosion of EB PVD TBCs: Identifying the minimum level to initiate damage," *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 28, no. 1, pp. 124–132, Jan. 2010.
- [124] K. M. Doleker and A. C. Karaoglanli, "Comparison of oxidation behavior of YSZ and Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> thermal barrier coatings (TBCs)," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 318, pp. 198–207, May 2017.
- [125] J. M. Drexler, A. L. Ortiz, and N. P. Padture, "Composition effects of thermal barrier coating ceramics on their interaction with molten Ca–Mg–Al–silicate (CMAS) glass," *Acta Mater.*, vol. 60, no. 15, pp. 5437–5447, Sep. 2012.
- [126] H. Peng, L. Wang, L. Guo, W. Miao, H. Guo, and S. Gong, "Degradation of EB-PVD thermal barrier coatings caused by CMAS deposits," *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.*, vol. 22, no. 5, pp. 461–467, Oct. 2012.
- [127] N. K. Eils, P. Mechnich, and W. Braue, "Effect of CMAS Deposits on MOCVD Coatings in the System  $Y_2O_3-ZrO_2$ : Phase Relationships," *J. Am. Ceram. Soc.*, p. n/a-n/a, Aug. 2013.
- [128] T. R. Kakuda, C. G. Levi, and T. D. Bennett, "The thermal behavior of CMAS-infiltrated thermal barrier coatings," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 272, pp. 350–356, Jun. 2015.
- [129] E. M. Zaleski, "Mechanisms and Mitigation of CMAS Attack on Thermal Barrier Coatings," University of California, Santa Barbara, 2013.
- [130] D. L. Poerschke, T.L. Barth, C.G. Levi, "Equilibrium relationships between thermal barrier oxides and silicate melts", *Acta Materialia*, p. 33, 2016.
- [131] A. R. Krause *et al.*, "2ZrO<sub>2</sub>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Thermal Barrier Coatings Resistant to Degradation by Molten CMAS: Part I, Optical Basicity Considerations and Processing," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 97, no. 12, pp. 3943–3949, Dec. 2014.
- [132] A. R. Krause *et al.*, "2ZrO<sub>2</sub>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Thermal Barrier Coatings Resistant to Degradation by Molten CMAS: Part I, Optical Basicity Considerations and Processing," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 97, no. 12, pp. 3943–3949, Dec. 2014.
- [133] K. M. Grant, S. Kramer, G. G. E. Seward, and C. G. Levi, "Calcium-Magnesium Alumino-Silicate Interaction with Yttrium Monosilicate Environmental Barrier Coatings: YMS Interaction with YMS EBCs," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 93, no. 10, pp. 3504–3511, Oct. 2010.
- [134] M. Craig, N. L. Ndamka, R. G. Wellman, and J. R. Nicholls, "CMAS degradation of EB-PVD TBCs: The effect of basicity," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 270, pp. 145–153, May 2015.
- [135] O. Pinet, C. Di Nardo, CEA Valrhô-Marcoule, "Les phénomènes d'oxydoréduction dans les verres d'oxyde", p. 8"

- [136] N. Chellah, "Contribution à la compréhension de la dégradation chimique de barrière thermique en zircone yttrée par les CMAS en vue de proposer une nouvelle composition céramique résistante dans le système  $ZrO_2$ - $Nd_2O_3$ ", Thèse, Université de Lorraine, ONERA, p. 235, 2013
- [137] H. Wang, "Reaction mechanism of  $CaO$ - $MgO$ - $Al_2O_3$ - $SiO_2$  (CMAS) on lanthanide zirconia thermal barrier coatings", Ph-D, Auburn University, Alabama, p. 151, 2016.
- [138] M.H. Chambrier, "Analyse structurale au sein du diagramme de phase  $La_2O_3$ - $WO_3$  et exploration des propriétés de conduction ionique", Thèse, Université du Maine, p. 238, 2009.
- [139] J. W. Fergus, "Zirconia and Pyrochlore Oxides for Thermal Barrier Coatings in Gas Turbine Engines," *Metall. Mater. Trans. E*, vol. 1, no. 2, pp. 118–131, Jun. 2014.
- [140] H. Wang, A. Bakal, X. Zhang, E. Tarwater, Z. Sheng, and J. W. Fergus, " $CaO$ - $MgO$ - $Al_2O_3$ - $SiO_2$  (CMAS) Corrosion of  $Gd_2Zr_2O_7$  and  $Sm_2Zr_2O_7$ ," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 163, no. 10, pp. C643–C648, 2016.
- [141] D. L. Poerschke and C. G. Levi, "Effects of cation substitution and temperature on the interaction between thermal barrier oxides and molten CMAS," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 35, no. 2, pp. 681–691, Feb. 2015
- [142] M. H. Habibi, L. Wang, and S. M. Guo, "Evolution of hot corrosion resistance of YSZ,  $Gd_2Zr_2O_7$ , and  $Gd_2Zr_2O_7$ +YSZ composite thermal barrier coatings in  $Na_2SO_4$ + $V_2O_5$  at  $1050^\circ C$ ," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 32, no. 8, pp. 1635–1642, Jul. 2012.
- [143] J. Zhang, X. Guo, Y.-G. Jung, L. Li, and J. Knapp, "Lanthanum zirconate based thermal barrier coatings: A review," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 323, pp. 18–29, Aug. 2017.
- [144] J. Wu *et al.*, "Low-Thermal-Conductivity Rare-Earth Zirconates for Potential Thermal-Barrier-Coating Applications," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 85, no. 12, pp. 3031–3035, 2002.
- [145] M. P. Schmitt, A. K. Rai, R. Bhattacharya, D. Zhu, and D. E. Wolfe, "Multilayer thermal barrier coating (TBC) architectures utilizing rare earth doped YSZ and rare earth pyrochlores," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 251, pp. 56–63, Jul. 2014.
- [146] L. Wang *et al.*, "Protectiveness of Pt and  $Gd_2Zr_2O_7$  layers on EB-PVD YSZ thermal barrier coatings against calcium–magnesium–alumina–silicate (CMAS) attack," *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 9, pp. 11662–11669, Nov. 2015.
- [147] D. L. Poerschke, D. D. Hass, S. Eustis, G. G. E. Seward, J. S. Van Sluytman, and C. G. Levi, "Stability and CMAS Resistance of Ytterbium-Silicate/Hafnate EBCs/TBC for SiC Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 98, no. 1, pp. 278–286, Jan. 2015.
- [148] R. Vassen, X. Cao, F. Tietz, D. Basu, and D. Stöver, "Zirconates as new materials for thermal barrier coatings," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 83, no. 8, pp. 2023–2028, 2000.
- [149] S. Kramer, J. Yang, and C. G. Levi, "Infiltration-Inhibiting Reaction of Gadolinium Zirconate Thermal Barrier Coatings with CMAS Melts," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 91, no. 2, pp. 576–583, Feb. 2008.
- [150] W. Deng and J. W. Fergus, "Effect of CMAS Composition on Hot Corrosion Behavior of Gadolinium Zirconate Thermal Barrier Coating Materials," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 164, no. 9, pp. C526–C531, 2017.
- [151] U. Schulz and W. Braue, "Degradation of  $La_2Zr_2O_7$  and other novel EB-PVD thermal barrier coatings by CMAS ( $CaO$ - $MgO$ - $Al_2O_3$ - $SiO_2$ ) and volcanic ash deposits," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 235, pp. 165–173, Nov. 2013.
- [152] F. Perrudin, C. Rio, M. H. Vidal-Sétif, C. Petitjean, P. J. Panteix, and M. Vilasi, "Gadolinium oxide solubility in molten silicate: dissolution mechanism and stability of  $Ca_2Gd_8(SiO_4)_6O_2$  and  $Ca_3Gd_2(Si_3O_9)_2$  silicate phases," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 37, no. 7, pp. 2657–2665, Jul. 2017.
- [153] M. G. Gok and G. Goller, "Microstructural characterization of GZ/CYSZ thermal barrier coatings after thermal shock and CMAS+hot corrosion test," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 37, no. 6, pp. 2501–2508, Jun. 2017.
- [154] L. Gao, H. Guo, S. Gong, and H. Xu, "Plasma-sprayed  $La_2Ce_2O_7$  thermal barrier coatings against calcium–magnesium–alumina–silicate penetration," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 34, no. 10, pp. 2553–2561, Sep. 2014.

- [155] P. Mohan, "Environmental degradation of oxidation resistant and thermal barrier coatings for fuel-flexible gas turbine applications". University of Central Florida, 2010.
- [156] P. Mohan, B. Yao, T. Patterson, and Y. H. Sohn, "Electrophoretically deposited alumina as protective overlay for thermal barrier coatings against CMAS degradation," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 204, no. 6–7, pp. 797–801, Dec. 2009.
- [157] L. Wei, L. Guo, M. Li, and H. Guo, "Calcium-magnesium-alumina-silicate (CMAS) resistant Ba<sub>2</sub>REAlO<sub>5</sub> (RE = Yb, Er, Dy) ceramics for thermal barrier coatings," *J. Eur. Ceram. Soc.*, Jun. 2017.
- [158] S. T. Norberg, S. Hull, S. G. Eriksson, I. Ahmed, F. Kinyanjui, and J. J. Biendicho, "Pyrochlore to Fluorite Transition: The Y<sub>2</sub>(Ti<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (0.0 < x < 1.0) System," *Chem. Mater.*, vol. 24, no. 22, pp. 4294–4300, Nov. 2012.
- [159] H. Li *et al.*, "Pressure-induced structural transition of Y<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>," *J. Alloys Compd.*, vol. 660, pp. 446–449, Mar. 2016.
- [160] M.P. Dijk, A.J. Burggraaf, "Defect structures and migration mechanisms in oxide pyrochlores", *Solid State Ionics*, 17, pp. 159-167, 1985.
- [161] T. Uehara, K. Koto, F. Kanamaru, "Stability and antiphase domain structure of pyrochlore solid solution in the ZrO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system", *Solid State Ionics*, 23, pp. 137-143, 1987.
- [162] T. Moriga, A. Yoshiasa, F. Kanamaru, K. Koto, "Crystal structure analyses of the pyrochlore and fluorite type Zr<sub>2</sub>Gd<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and anti-phase domain structure", *Solid State Ionics*, 31, pp. 319-328, 1989.
- [163] M. R. Diaz-Guillén *et al.*, "Cation size effects in oxygen ion dynamics of highly disordered pyrochlore-type ionic conductors," *Phys. Rev. B*, vol. 78, no. 10, Sep. 2008.
- [164] B. E. Scheetz and W. B. White, "Characterization of anion disorder in zirconate A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub> compounds by Raman spectroscopy," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 62, no. 9–10, pp. 468–470, 1979.
- [165] M.P. van Dijk, A.J. Burggraaf, "Defect structures and migration mechanisms in oxide pyrochlores", *Solid State Ionics*, 17, pp. 159 - 167, 1985.
- [166] L. Minervini, R. W. Grimes, and K. E. Sickafus, "Disorder in pyrochlore oxides," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 83, no. 8, pp. 1873–1878, 2000.
- [167] P. E. R. Blanchard *et al.*, "Does Local Disorder Occur in the Pyrochlore Zirconates," *Inorg. Chem.*, vol. 51, no. 24, pp. 13237–13244, Dec. 2012.
- [168] J. Pannetier, "Energie électrostatique des réseaux pyrochlore," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 34, no. 4, pp. 583–589, 1973.
- [169] Z. Zhang *et al.*, "Gradual Structural Evolution from Pyrochlore to Defect-Fluorite in Y<sub>2</sub>Sn<sub>2-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>7</sub>: Average vs Local Structure," *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 50, pp. 26740–26749, Dec. 2013.
- [170] F. X. Zhang, J. Lian, U. Becker, R. C. Ewing, J. Hu, and S. K. Saxena, "High-pressure structural changes in the Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> pyrochlore," *Phys. Rev. B*, vol. 76, no. 21, Dec. 2007.
- [171] K. R. Whittle, L. M. D. Cranswick, S. A. T. Redfern, I. P. Swainson, and G. R. Lumpkin, "Lanthanum pyrochlores and the effect of yttrium addition in the systems La<sub>2-x</sub>Y<sub>x</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and La<sub>2-x</sub>Y<sub>x</sub>Hf<sub>2</sub>O<sub>7</sub>," *J. Solid State Chem.*, vol. 182, no. 3, pp. 442–450, Mar. 2009.
- [172] A. N. Radhakrishnan, P. Prabhakar Rao, K. S. Sibi, M. Deepa, and P. Koshy, "Order-disorder phase transformations in quaternary pyrochlore oxide system: Investigated by X-ray diffraction, transmission electron microscopy and Raman spectroscopic techniques," *J. Solid State Chem.*, vol. 182, no. 8, pp. 2312–2318, Aug. 2009.
- [173] B. P. Mandal, A. Banerji, V. Sathe, S. K. Deb, and A. K. Tyagi, "Order disorder transition in Nd<sub>2-y</sub>Gd<sub>y</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> pyrochlore solid solution: An X-ray diffraction and Raman spectroscopic study," *J. Solid State Chem.*, vol. 180, no. 10, pp. 2643–2648, Oct. 2007.
- [174] B. P. Mandal, P. S. R. Krishna, and A. K. Tyagi, "Order disorder transition in the Nd<sub>2-y</sub>Y<sub>y</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> system: Probed by X-ray diffraction and Raman spectroscopy," *J. Solid State Chem.*, vol. 183, no. 1, pp. 41–45, Jan. 2010.

- [175] Y. Tong, P. Xue, F. Jian, L. Lu, X. Wang, and X. Yang, "Preparation and characterization of Y<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> nanocrystals and their photocatalytic properties," *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 150, no. 3, pp. 194–198, May 2008.
- [176] Y. H. Lee, H. S. Sheu, J. P. Deng, and H.-C. I. Kao, "Preparation and fluorite pyrochlore phase transformation in Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>," *J. Alloys Compd.*, vol. 487, no. 1–2, pp. 595–598, Nov. 2009.
- [177] F. X. Zhang, B. Manoun, and S. K. Saxena, "Pressure-induced order disorder transitions in pyrochlore RE<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (RE=Y, Gd)," *Mater. Lett.*, vol. 60, no. 21–22, pp. 2773–2776, Sep. 2006.
- [178] B. P. Mandal, N. Garg, S. M. Sharma, and A. K. Tyagi, "Solubility of ThO<sub>2</sub> in Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> pyrochlore: XRD, SEM and Raman spectroscopic studies," *J. Nucl. Mater.*, vol. 392, no. 1, pp. 95–99, Jul. 2009.
- [179] J.-G. Kang, K.-S. Hong, and H.-S. Yang, "Studies of Thermal Conductivity of Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and Diamond-Like Carbon Films and the Interfacial Effect," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 49, no. 2, p. 025702, Feb. 2010.
- [180] D. Michel, R. Collongues, and others, "Study by Raman spectroscopy of order-disorder phenomena occurring in some binary oxides with fluorite-related structures," *J. Raman Spectrosc.*, vol. 5, no. 2, pp. 163–180, 1976.
- [181] G. C. Lau, B. D. Muegge, T. M. McQueen, E. L. Duncan, and R. J. Cava, "Stuffed rare earth pyrochlore solid solutions," *J. Solid State Chem.*, vol. 179, no. 10, pp. 3126–3135, Oct. 2006.
- [182] M. Glerup, O. F. Nielsen, and F. W. Poulsen, "The Structural Transformation from the Pyrochlore Structure, A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, to the Fluorite Structure, AO<sub>2</sub>, Studied by Raman Spectroscopy and Defect Chemistry Modeling," *J. Solid State Chem.*, vol. 160, no. 1, pp. 25–32, Aug. 2001.
- [183] T. Moriga, S. Emura, A. Yoshiasa, S. Kikkawa, F. Kanamaru, and K. Koto, "X-ray and Raman study on coordination states of fluorite-and pyrochlore-type compounds in the system ZrO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *Solid State Ion.*, vol. 40, pp. 357–361, 1990.
- [184] T. Moriga, A. Yoshiasa, F. Kanamaru, K. Koto, "Crystal structure analyses of the pyrochlore and fluorite type Zr<sub>2</sub>Gd<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and anti-phase domain structure", *Solid State Ionics*, 31, pp. 319-328, 1989.
- [185] T. Uehara, K. Koto, F. Kanamaru, "Stability and antiphase domain structure of pyrochlore solid solution in the ZrO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system", *Solid State Ionics*, 23, pp. 137-143, 1987.
- [186] K. L. Duncan, Y. Wang, S. R. Bishop, F. Ebrahimi, and E. D. Wachsman, "Role of Point Defects in the Physical Properties of Fluorite Oxides," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 89, no. 10, pp. 3162–3166, Oct. 2006.
- [187] J. G. Shah, C. P. Kaushik, V. S. Rao, and others, "In the Forthcoming issue."
- [188] D. Huo, "Impact de la nanostructuration sur la diffusion de l'hydrogène étudiée par une approche multi-échelle dans le matériau pyrochlore La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> dopé Sr," Ecole Centrale Paris, 2015.
- [189] M. A. Subramanian, G. Aravamudan, and G. S. Rao, "Oxide pyrochlores—a review," *Prog. Solid State Chem.*, vol. 15, no. 2, pp. 55–143, 1983.
- [190] H. Y. Xiao, F. Gao, and W. J. Weber, "Ab initio investigation of phase stability of Y<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and Y<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> under high pressure," *Phys. Rev. B*, vol. 80, no. 21, Dec. 2009.
- [191] K. M. Grant, S. Kramer, G. G. E. Seward, and C. G. Levi, "Calcium-Magnesium Alumino-Silicate Interaction with Yttrium Monosilicate Environmental Barrier Coatings: YMS Interaction with YMS EBCs," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 93, no. 10, pp. 3504–3511, Oct. 2010.
- [192] D. Huo, "Impact de la nanostructuration sur la diffusion de l'hydrogène étudiée par une approche multi-échelle dans le matériau pyrochlore La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> dopé Sr," Ecole Centrale Paris, 2015.

- [193] A. R. Krause, X. Li, and N. P. Padture, "Interaction between ceramic powder and molten calcia-magnesia-alumino-silicate (CMAS) glass, and its implication on CMAS-resistant thermal barrier coatings," *Scr. Mater.*, vol. 112, pp. 118–122, Feb. 2016.
- [194] Z. Wei, Y. Jiang, L. Liu, L. Wu, and Z. Huang, "Phase relations in the Si–Al–Gd–O–C system," *Ceram. Int.*, vol. 42, no. 2, pp. 2605–2610, Feb. 2016.
- [195] D. L. Poerschke, T. L. Barth, O. Fabrichnaya, and C. G. Levi, "Phase equilibria and crystal chemistry in the calcia–silica–yttria system," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 36, no. 7, pp. 1743–1754, Jun. 2016.
- [196] D. L. Poerschke and C. G. Levi, "Phase equilibria in the calcia-gadolinia-silica system," *J. Alloys Compd.*, vol. 695, pp. 1397–1404, Feb. 2017.
- [197] A. V. Teterskii, S. Y. Stefanovich, and N. Y. Turova, "Sol-gel synthesis of oxygen-ion conductors based on apatite-structure silicates and silicophosphates," *Inorg. Mater.*, vol. 42, no. 3, pp. 294–302, Mar. 2006.
- [198] G. Moskal *et al.*, "Characterization of microstructure and thermal properties of Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-type thermal barrier coating," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 32, no. 9, pp. 2025–2034, Jul. 2012.
- [199] A. Quintas, D. Caurant, O. Majérus, J.L. Dussossoy, T. Charpentier, "Effect of changing the rare earth cation type on the structure and crystallization behavior of an aluminoborosilicate glass", p. 4.
- [200] M. Kumar, I. A. Raj, and R. Pattabiraman, "Y<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (YZ)-pyrochlore based oxide as an electrolyte material for intermediate temperature solid oxide fuel cells (ITSOFCs)—Influence of Mn addition on YZ," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 108, no. 1, pp. 102–108, Mar. 2008.
- [201] F. Fu-K'ang, A. K. Kuznetsov, and É. Keler, "Phase relationships in the Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub> system," *Russ. Chem. Bull.*, vol. 11, no. 7, pp. 1071–1075, 1962.
- [202] F. Qun-bo, Z. Feng, W. Fu-chi, and W. Lu, "Molecular dynamics calculation of thermal expansion coefficient of a series of rare-earth zirconates," *Comput. Mater. Sci.*, vol. 46, no. 3, pp. 716–719, Sep. 2009.
- [203] L. L. Hench and J. K. West, "The sol-gel process," *Chem. Rev.*, vol. 90, no. 1, pp. 33–72, 1990.
- [204] M. Lechna, I. Holowacz, A. Ulatowska, and H. Podbielska, "Optical properties of sol-gel coatings for fiberoptic sensors," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 151, pp. 299–302, 2002.
- [205] G. Brasse *et al.*, "Nanoscaled optical fibre obtained by the sol-gel process in the SiO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> system doped with rare earth ions," *Opt. Mater.*, vol. 31, no. 5, pp. 765–768, Mar. 2009.
- [206] N. N. Voevodin, V. N. Balbyshev, and M. S. Donley, "Investigation of corrosion protection performance of sol-gel coatings on AA2024-T3," *Prog. Org. Coat.*, vol. 52, no. 1, pp. 28–33, Jan. 2005.
- [207] J.-B. Cambon, F. Ansart, J.-P. Bonino, and V. Turq, "Effect of cerium concentration on corrosion resistance and polymerization of hybrid sol-gel coating on martensitic stainless steel," *Prog. Org. Coat.*, vol. 75, no. 4, pp. 486–493, Dec. 2012.
- [208] W. Liu, Y. Chen, G.-T. Kou, T. Xu, and D. Sun, "Characterization and mechanical/tribological properties of nano Au–TiO<sub>2</sub> composite thin films prepared by a sol-gel process," *Wear*, vol. 254, no. 10, pp. 994–1000, Jul. 2003.
- [209] S. Rahoui, V. Turq, and J.-P. Bonino, "Effect of thermal treatment on mechanical and tribological properties of hybrid coatings deposited by sol-gel route on stainless steel," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 235, pp. 15–23, Nov. 2013.
- [210] C.J. Brinker, G.C. Frye, A.J. Hurd, C.S. Ashley, "Fundamental sol-gel dip coating", *Thin Solid Films*, 201, pp. 97 - 108, 1991.
- [211] C. Viazzi, J.-P. Bonino, F. Ansart, and A. Barnabé, "Structural study of metastable tetragonal YSZ powders produced via a sol-gel route," *J. Alloys Compd.*, vol. 452, no. 2, pp. 377–383, Mar. 2008.
- [212] D. A. Barrow, T. E. Petroff, and M. Sayer, "Thick ceramic coatings using a sol gel based ceramic-ceramic 0–3 composite," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 76, pp. 113–118, 1995.

- [213] P. C. Innocenzi, M. Guglielmi, M. Gobbin, and P. Colombo, "Coating of metals by the sol-gel dip-coating method," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 10, no. 6, pp. 431–436, 1992.
- [214] M. Chatterjee, J. Ray, A. Chatterjee, D. Ganguli, S. V. Joshi, and M. P. Srivastava, "Thermal barrier coatings from sol-gel-derived spray-grade Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> microspheres," *J. Mater. Sci.*, vol. 28, no. 10, pp. 2803–2807, 1993.
- [215] M. Shane and M. L. Mecartney, "Sol-gel synthesis of zirconia barrier coatings," *J. Mater. Sci.*, vol. 25, no. 3, pp. 1537–1544, 1990.
- [216] D. Wang and G. P. Bierwagen, "Sol-gel coatings on metals for corrosion protection," *Prog. Org. Coat.*, vol. 64, no. 4, pp. 327–338, Mar. 2009.
- [217] A. Dupont, "Nouveaux matériaux pour sources ou amplificateurs laser : les céramiques transparentes", Thèse, Université Bordeaux I, p. 157, 2004.
- [218] A. Dupont, C. Parent, B. Le Garrec, and J. Heintz, "Size and morphology control of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopowders via a sol-gel route," *J. Solid State Chem.*, vol. 171, no. 1–2, pp. 152–160, Feb. 2003.
- [219] R.J. Shaw, "NASA'S Ultra-Efficient Engine Technology (UEET) Program/Aeropropulsion Technology Leadership for the 21st Century", "Effects of doping on thermal conductivity of pyrochlore oxides for advances thermal barrier coatings", National aeronautics and space administration cleveland oh glenn research center, p. 14, 2006.
- [220] E. Harsanyi, Brevet, Method of coating radiant bodies, US1897902, 1928.
- [221] A. R. Boccaccini and I. Zhitomirsky, "Application of electrophoretic and electrolytic deposition techniques in ceramics processing," *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. 6, no. 3, pp. 251–260, 2002.
- [222] R. Moreno and B. Ferrari, "Effect of the slurry properties on the homogeneity of alumina deposits obtained by aqueous electrophoretic deposition," *Mater. Res. Bull.*, vol. 35, no. 6, pp. 887–897, 2000.
- [223] L. Besra, T. Uchikoshi, T. S. Suzuki, and Y. Sakka, "Bubble-Free Aqueous Electrophoretic Deposition (EPD) by Pulse-Potential Application," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 91, no. 10, pp. 3154–3159, Oct. 2008.
- [224] L. Besra, T. Uchikoshi, T. S. Suzuki, and Y. Sakka, "Application of constant current pulse to suppress bubble incorporation and control deposit morphology during aqueous electrophoretic deposition (EPD)," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 29, no. 10, pp. 1837–1845, Jul. 2009.
- [225] H. C. Hamaker and E. J. W. Verwey, "Part II.—(C) Colloid stability. The role of the forces between the particles in electrodeposition and other phenomena," *Trans. Faraday Soc.*, vol. 35, pp. 180–185, 1940.
- [226] F. Grillon, D. Fayeulle, and M. Jeandin, "Quantitative image analysis of electrophoretic coatings," *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 11, no. 5, pp. 272–275, 1992.
- [227] P. Sarkar, P.S. Nicholson, "Electrophoretic deposition (EPD): mechanisms, kinetics, and application to ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, 79, 8, pp. 1987-2002, 1996.
- [228] D. De and P. S. Nicholson, "Role of ionic depletion in deposition during electrophoretic deposition," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 82, no. 11, pp. 3031–3036, 1999.
- [229] H. C. Hamaker, "Formation of a deposit by electrophoresis," *Trans. Faraday Soc.*, vol. 35, pp. 279–287, 1940.
- [230] P. Sarkar, D. De, and H. Rho, "Synthesis and microstructural manipulation of ceramics by electrophoretic deposition," *J. Mater. Sci.*, vol. 39, no. 3, pp. 819–823, 2004.
- [231] B. Ferrari and R. Moreno, "The conductivity of aqueous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> slips for electrophoretic deposition," *Mater. Lett.*, vol. 28, no. 4, pp. 353–355, 1996.
- [232] B. Ferrari and R. Moreno, "Electrophoretic deposition of aqueous alumina slips," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 17, no. 4, pp. 549–556, Feb. 1997.
- [233] J. Cordelair and P. Greil, "Discrete element modeling of solid formation during electrophoretic deposition," *J. Mater. Sci.*, vol. 39, no. 3, pp. 1017–1021, 2004.
- [234] H. Negishi, K. Yamaji, N. Sakai, T. Horita, H. Yanagishita, and H. Yokokawa, "Electrophoretic deposition of YSZ powders for solid oxide fuel cells," *J. Mater. Sci.*, vol. 39, no. 3, pp. 833–838, 2004.

- [235] A. R. Boccaccini, S. Keim, R. Ma, Y. Li, and I. Zhitomirsky, "Electrophoretic deposition of biomaterials," *J. R. Soc. Interface*, vol. 7, no. Suppl\_5, pp. S581–S613, Oct. 2010.
- [236] E. Almeida, I. Alves, C. Brites, and L. Fedrizzi, "Cataphoretic and autophoretic automotive primers: a comparative study," *Prog. Org. Coat.*, vol. 46, no. 1, pp. 8–20, 2003.
- [237] R. N. Basu, C. A. Randall, and M. J. Mayo, "Fabrication of dense zirconia electrolyte films for tubular solid oxide fuel cells by electrophoretic deposition," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 84, no. 1, pp. 33–40, 2001.
- [238] Z. Xu, G. Rajaram, J. Sankar, and D. Pai, "Electrophoretic deposition of YSZ electrolyte coatings for solid oxide fuel cells," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 201, no. 7, pp. 4484–4488, Dec. 2006.
- [239] G. Greci, S. Denis, L. Dusoulier, F. Pavese, and N. Penazzi, "Preparation and characterization of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  thick films deposited on silver substrates by the electrophoretic deposition technique for magnetic screening applications," *Supercond. Sci. Technol.*, vol. 19, no. 4, pp. 249–255, Apr. 2006.
- [240] M. Bai, F. Guo, and P. Xiao, "Fabrication of thick YSZ thermal barrier coatings using electrophoretic deposition," *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 10, pp. 16611–16616, Dec. 2014.
- [241] O. Van der Biest, E. Joos, J. Vleugels, and B. Baufeld, "Electrophoretic deposition of zirconia layers for thermal barrier coatings," *J. Mater. Sci.*, vol. 41, no. 24, pp. 8086–8092, Dec. 2006.
- [242] C. Viazzi *et al.*, "Erosion and High Temperature Oxidation Resistance of New Coatings Fabricated by a Sol-Gel Route for a TBC Application," *Mater. Sci. Forum*, vol. 595–598, pp. 3–10, 2008.
- [243] C. Viazzi, J. P. Bonino, and F. Ansart, "Synthesis by sol-gel route and characterization of Yttria Stabilized Zirconia coatings for thermal barrier applications," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 201, no. 7, pp. 3889–3893, Dec. 2006.
- [244] J. Fenech, C. Viazzi, J.-P. Bonino, F. Ansart, and A. Barnabé, "Morphology and structure of YSZ powders: Comparison between xerogel and aerogel," *Ceram. Int.*, vol. 35, no. 8, pp. 3427–3433, Dec. 2009.
- [245] L. Pin *et al.*, "Optimized sol-gel thermal barrier coatings for long-term cyclic oxidation life," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 34, no. 4, pp. 961–974, Apr. 2014.
- [246] L. Pin, F. Ansart, J.-P. Bonino, Y. Le Maoult, V. Vidal, and P. Lours, "Processing, repairing and cyclic oxidation behaviour of sol-gel thermal barrier coatings," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 206, no. 7, pp. 1609–1614, Dec. 2011.
- [247] L. Pin, F. Ansart, J.-P. Bonino, Y. Le Maoult, V. Vidal, and P. Lours, "Reinforced sol-gel thermal barrier coatings and their cyclic oxidation life," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 33, no. 2, pp. 269–276, Feb. 2013.
- [248] G.-J. Yang, Z.-L. Chen, C.-X. Li, and C.-J. Li, "Microstructural and Mechanical Property Evolutions of Plasma-Sprayed YSZ Coating During High-Temperature Exposure: Comparison Study Between 8YSZ and 20YSZ," *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 22, no. 8, pp. 1294–1302, Dec. 2013.
- [249] F. Crabos, "Caractérisation, Evaluation et Optimisation de systèmes barrière thermique industriels- Applications aux turbines à gaz," 1996.
- [250] E. Delon *et al.*, "Synthesis of yttria by aqueous sol-gel route to develop anti-CMAS coatings for the protection of EBPVD thermal barriers," *Ceram. Int.*, vol. 42, no. 12, pp. 13704–13714, Sep. 2016.
- [251] M. Gillet, L. Autrique, L. Perez, "Modélisation expérimentale de revêtements intumescent et identification de propriétés thermiques", Journées Identification et Modélisation Expérimentale JIME'2006, Poitiers, p. 8.
- [252] J. Zhou and C.-A. Wang, "Porous yttria-Stabilized Zirconia Ceramics Fabricated by Nonaqueous-Based Gelcasting Process with PMMA Microsphere as Pore-Forming Agent," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 96, no. 1, pp. 266–271, Jan. 2013.

- [253] R. Liu and C. Wang, "Effects of mono-dispersed PMMA micro-balls as pore-forming agent on the properties of porous YSZ ceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 33, no. 10, pp. 1859–1865, Sep. 2013.
- [254] X. Xu, X. Dong, A. Guo, M. Wang, G. Sui, and J. Liu, "Effect of binder types on the properties of the mullite fibrous ceramics prepared by TBA-based gel-casting method," *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 1, pp. 228–233, Jan. 2017.
- [255] S. Baskaran, S. D. Nunn, D. Popovic, and J. W. Halloran, "Fibrous monolithic ceramics: I, fabrication, microstructure, and indentation behavior," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 76, no. 9, pp. 2209–2216, 1993.
- [256] S. Baskaran and J. W. Halloran, "Fibrous monolithic ceramics: III, mechanical properties and oxidation behavior of the silicon carbide/boron nitride system," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 77, no. 5, pp. 1249–1255, 1994.
- [257] H. Miyazaki, "Preparation and mechanical properties of 10 vol. % zirconia/alumina composite with fine-scale fibrous microstructure by co-extrusion process," *Mater. Lett.*, vol. 58, no. 9, pp. 1410–1414, Mar. 2004.
- [258] H. Miyazaki, Y. Yoshizawa, and K. Hirao, "Effect of the volume ratio of zirconia and alumina on the mechanical properties of fibrous zirconia/alumina bi-phase composites prepared by co-extrusion," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 26, no. 16, pp. 3539–3546, Jan. 2006.
- [259] L. Hu and C.-A. Wang, "Effect of sintering temperature on compressive strength of porous yttria-stabilized zirconia ceramics," *Ceram. Int.*, vol. 36, no. 5, pp. 1697–1701, Jul. 2010.
- [260] T. Clyne, I. Golosnoy, J. Tan, and A. Markaki, "Porous materials for thermal management under extreme conditions," *Philos. Trans. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 364, no. 1838, pp. 125–146, Jan. 2006.
- [261] R. C. Pennefather and D. H. Boone, "Mechanical degradation of coating systems in high-temperature cyclic oxidation," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 76, pp. 47–52, 1995.
- [262] P. Bansal, P. H. Shipway, and S. B. Leen, "Finite element modelling of the fracture behaviour of brittle coatings," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 200, no. 18–19, pp. 5318–5327, May 2006.
- [263] S. R. Kim, J.A. Nairn, "Fracture mechanics analysis of coating/substrate systems Part I : Analysis of tensile and bending experiments", *Engineering Fracture Mechanics*, 65, pp. 573-593, 2000.
- [264] C. R. C. Lima and J. M. Guilemany, "Adhesion improvements of Thermal Barrier Coatings with HVOF thermally sprayed bond coats," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 201, no. 8, pp. 4694–4701, Jan. 2007.
- [265] A. G. Evans, M. Y. He, and J. W. Hutchinson, "Mechanics-based scaling laws for the durability of thermal barrier coatings," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 46, no. 3, pp. 249–271, 2001.
- [266] E. P. Busso, Z. Q. Qian, M. P. Taylor, and H. E. Evans, "The influence of bondcoat and topcoat mechanical properties on stress development in thermal barrier coating systems," *Acta Mater.*, vol. 57, no. 8, pp. 2349–2361, May 2009.
- [267] J. Toscano, D. Naumenko, A. Gil, L. Singheiser, and W. J. Quadackers, "Parameters affecting TGO growth rate and the lifetime of TBC systems with MCrAlY-bondcoats," *Mater. Corros.*, vol. 59, no. 6, pp. 501–507, Jun. 2008.
- [268] W. R. Chen, X. Wu, B. R. Marple, D. R. Nagy, and P. C. Patnaik, "TGO growth behaviour in TBCs with APS and HVOF bond coats," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 202, no. 12, pp. 2677–2683, Mar. 2008.
- [269] I. Spitsberg and K. More, "Effect of thermally grown oxide (TGO) microstructure on the durability of TBCs with PtNiAl diffusion bond coats," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 417, no. 1–2, pp. 322–333, Feb. 2006.
- [270] D.R. Mumm A.G. Evans, "On the role of imperfections in the failure of a thermal barrier coating made by electron beam deposition", *Acta Materialia*, 48, pp. 1815-1827, 2000.

- [271] J. M. Drexler, *Thermal Barrier Coatings Resistant to Glassy Deposits*. The Ohio State University, 2011.
- [272] H. Wang, "Reaction mechanism of CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (CMAS) on lanthanide zirconia thermal barrier coatings", Ph-D, Auburn University, Alabama, p. 151, 2016.
- [273] R. Darolia and B. A. Nagaraj, *Method of forming a coating resistant to deposits and coating formed thereby*. Google Patents, 2004.
- [274] J. M. Drexler, A. L. Ortiz, and N. P. Padture, "Composition effects of thermal barrier coating ceramics on their interaction with molten Ca?Mg?Al?silicate (CMAS) glass," *Acta Mater.*, vol. 60, no. 15, pp. 5437–5447, Sep. 2012.
- [275] S. Kramer, J. Yang, C. G. Levi, and C. A. Johnson, "Thermochemical Interaction of Thermal Barrier Coatings with Molten CaO MgO Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> SiO<sub>2</sub> (CMAS) Deposits," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 89, no. 10, pp. 3167–3175, Oct. 2006.
- [276] D. L. Poerschke, T. L. Barth, and C. G. Levi, "Equilibrium relationships between thermal barrier oxides and silicate melts," *Acta Mater.*, vol. 120, pp. 302–314, Nov. 2016.
- [277] S. Kramer, J. Yang, and C. G. Levi, "Infiltration-Inhibiting Reaction of Gadolinium Zirconate Thermal Barrier Coatings with CMAS Melts," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 91, no. 2, pp. 576–583, Feb. 2008.
- [278] N. K. Eils, P. Mechnich, and W. Braue, "Effect of CMAS Deposits on MOCVD Coatings in the System Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -ZrO<sub>2</sub>: Phase Relationships," *J. Am. Ceram. Soc.*, p. n/a-n/a, Aug. 2013.
- [279] H. Maleki-Ghaleh *et al.*, "Nano-structured yttria-stabilized zirconia coating by electrophoretic deposition," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 280, pp. 666–672, Sep. 2013.
- [280] S. Kuche Loghmani, M. Farrokhi-Rad, and T. Shahrabi, "Effect of polyethylene glycol on the electrophoretic deposition of hydroxyapatite nanoparticles in isopropanol," *Ceram. Int.*, vol. 39, no. 6, pp. 7043–7051, Aug. 2013.
- [281] D. Das, B. Bagchi, and R. N. Basu, "Nanostructured zirconia thin film fabricated by electrophoretic deposition technique," *J. Alloys Compd.*, vol. 693, pp. 1220–1230, Feb. 2017.
- [282] W. G. Sloof, "Self healing in coatings at high temperatures," in *Self Healing Materials*, Springer, 2007, pp. 309–321.
- [283] S. van der Zwaag, Ed., *Self healing materials: an alternative approach to 20 centuries of materials science*. Dordrecht: Springer, 2007.
- [284] Z. Derelioglu, A. L. Carabat, G. M. Song, S. van der Zwaag, and W. G. Sloof, "On the use of B-alloyed MoSi<sub>2</sub> particles as crack healing agents in yttria stabilized zirconia thermal barrier coatings," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 35, no. 16, pp. 4507–4511, Dec. 2015.
- [285] F. Nozahic, D. Monceau, and C. Estournès, "Thermal cycling and reactivity of a MoSi<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> composite designed for self-healing thermal barrier coatings," *Mater. Des.*, vol. 94, pp. 444–448, Mar. 2016.



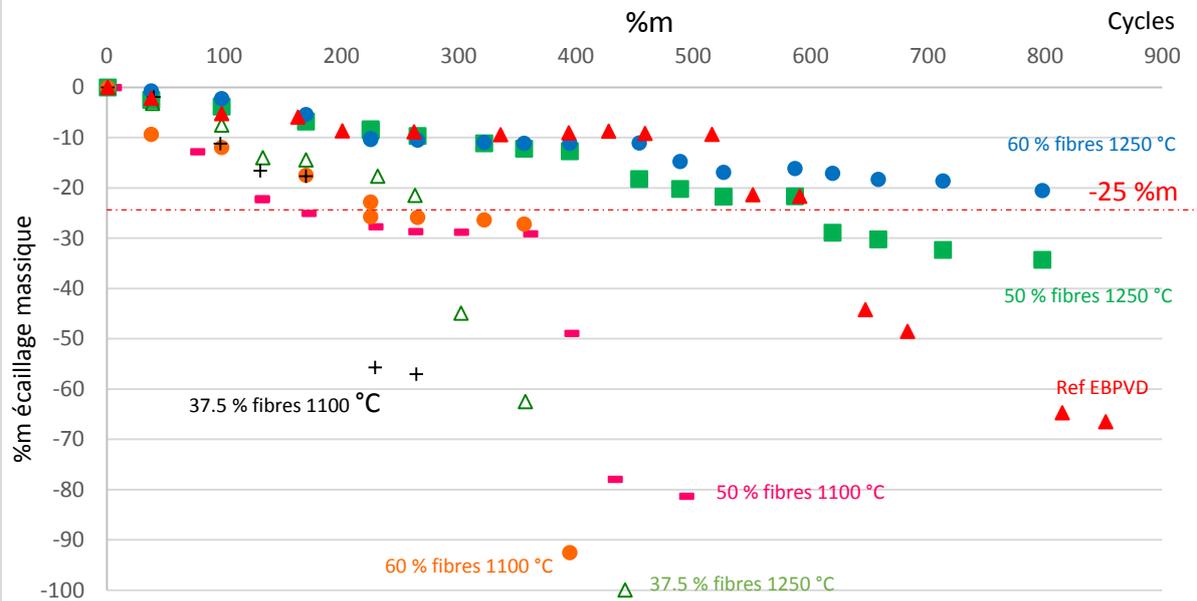
**Chapitre 3 : Barrières thermiques à hautes performances thermomécaniques élaborées à partir de poudres commerciales**

Caractérisation des systèmes en oxydation cyclique					
EBPVD					
	0	201	551	852	1136
TEMPERATURE = 1100°C					
0 % fibres					
		206	404		
37.5 % fibres					
		184			
50 % fibres					
		322	584		
60 % fibres					
		184	356		
TEMPERATURE = 1250°C					
37.5 % fibres					
		170	322		
50 % fibres					
		264	472	705	

60 % fibres		 254	 553	 886	<i>En cours</i>
70 % fibres		 267	 554	 881	 1016 <i>En cours</i>
		 266	 561	 757	 1078
80 % fibres					 1271
					 1417 <i>Meilleur résultat à vérifier – en cours</i>

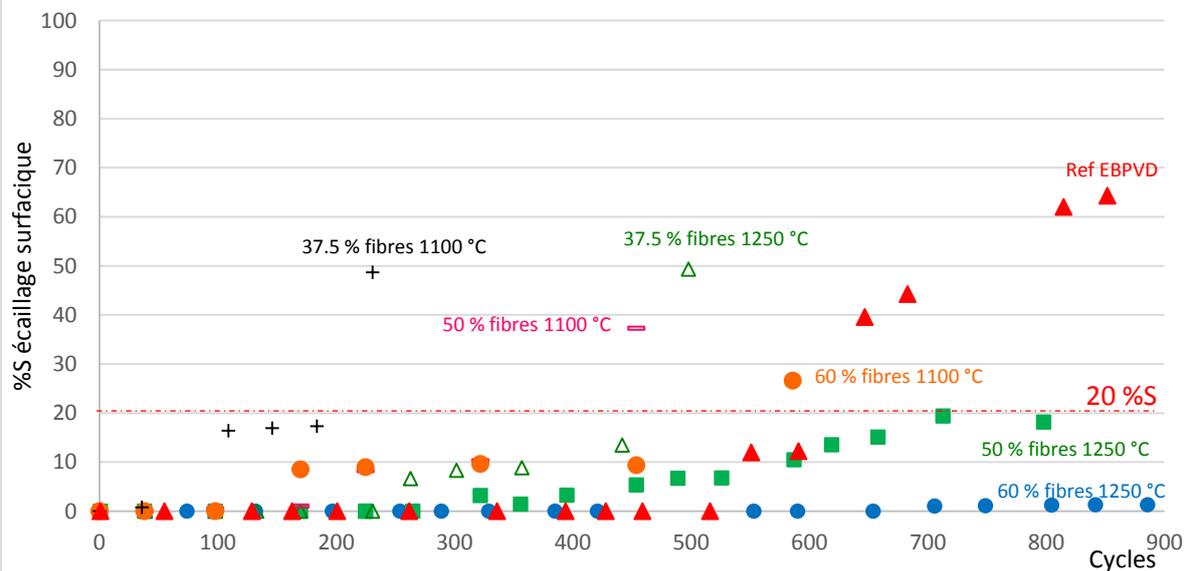
### Pourcentage d'écaillage massique

Comparaison entre les BT sol-gel avec différents taux de fibres et frittées à différentes températures



### Pourcentage d'écaillage surfacique

Comparaison entre les BT sol-gel avec différents taux de fibres et frittées à différentes températures

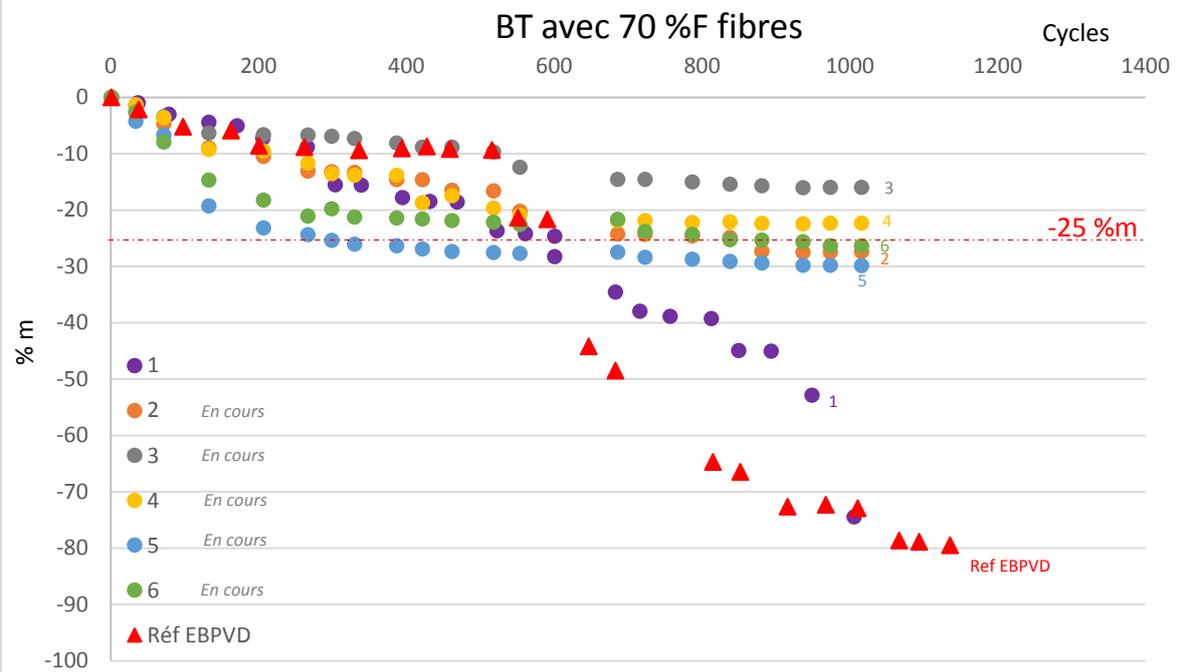




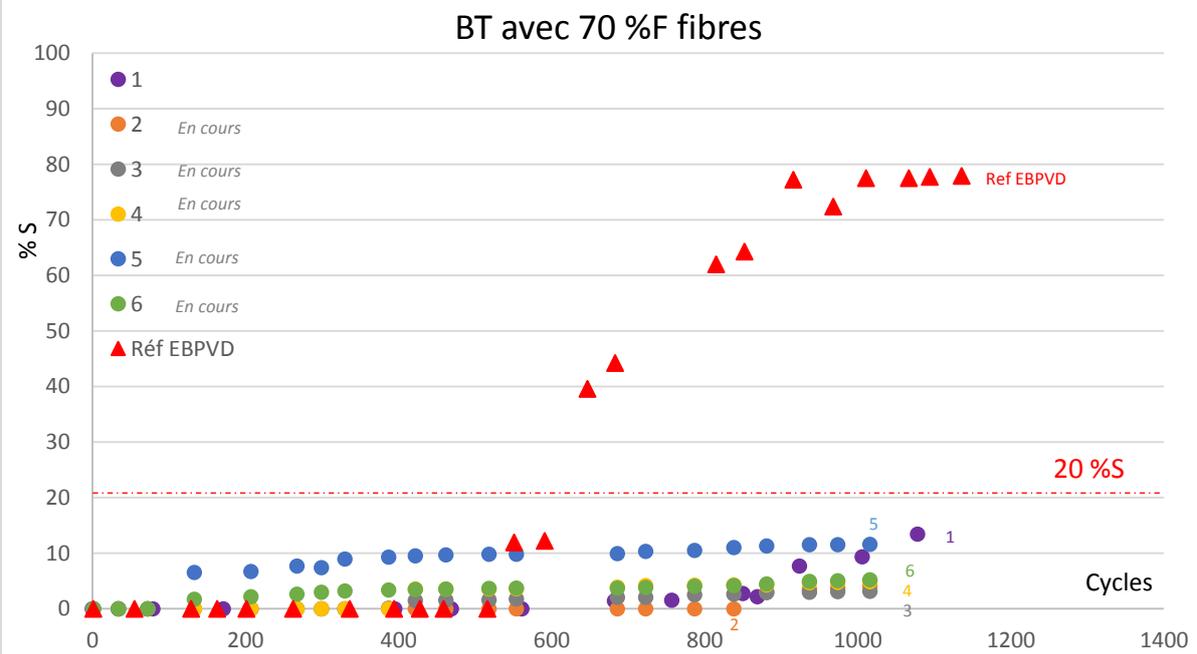


Pourcentage de fibres YSZ: 70 %

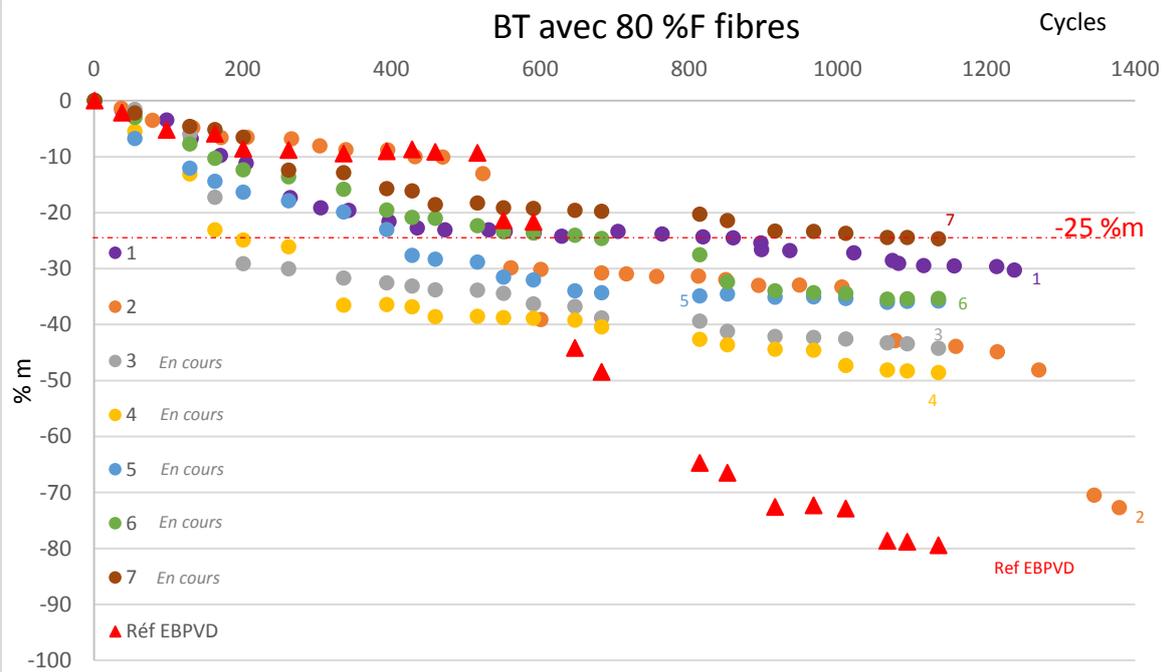
Pourcentage de l'écaillage massique



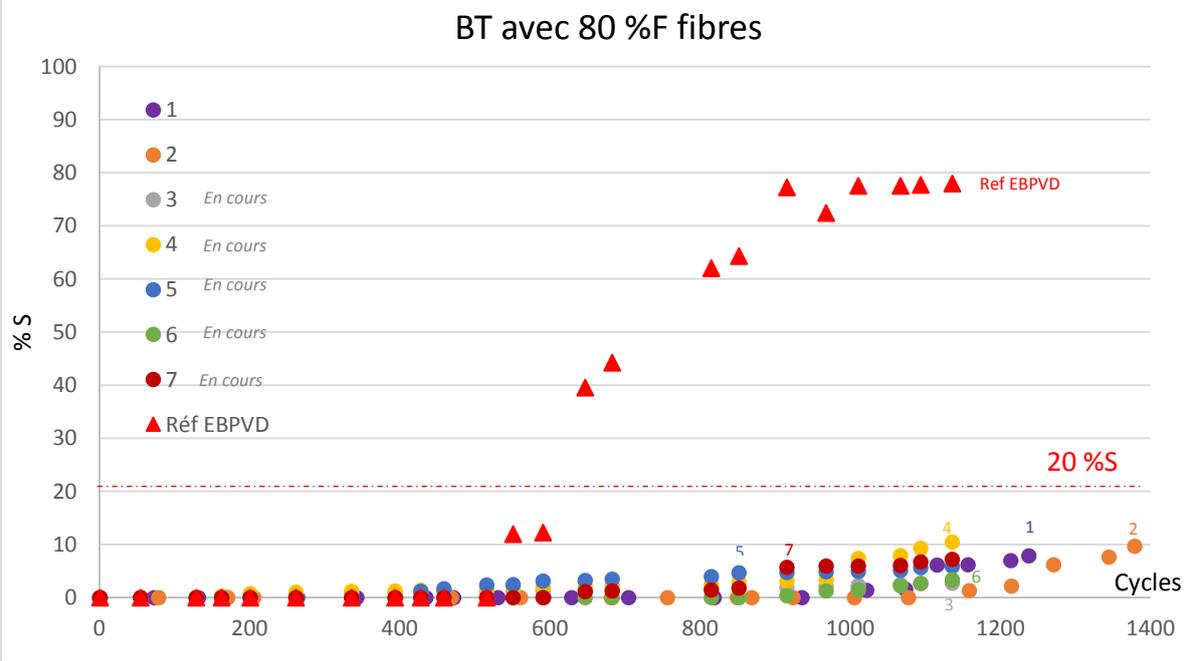
Pourcentage de l'écaillage surfacique



**Pourcentage de fibres YSZ: 80 %**  
 Pourcentage de l'écaillage massique



**Pourcentage de l'écaillage surfacique**

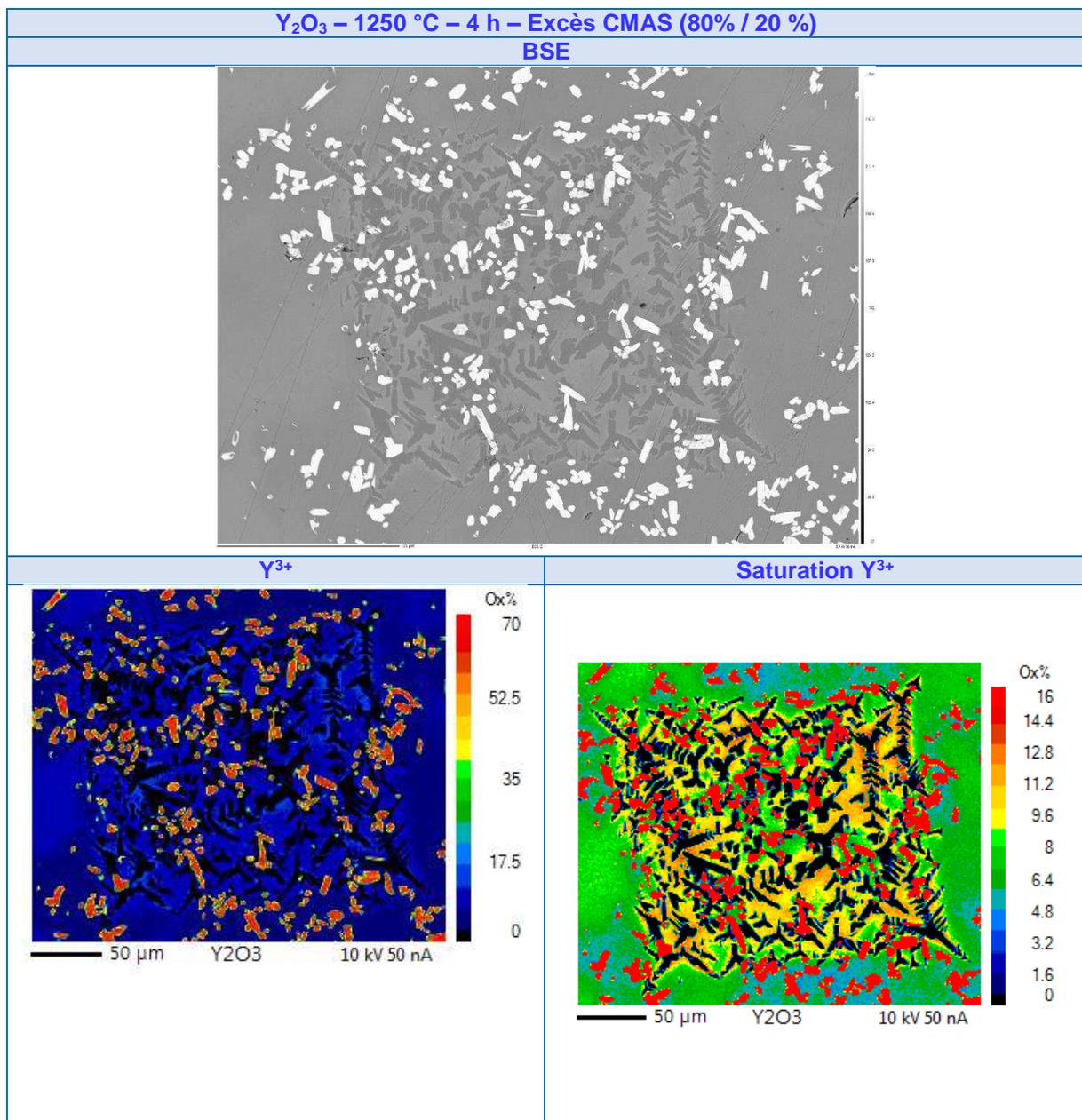


## Chapitre 4 : Revêtements anti-CMAS élaborés sur des barrières thermiques et compréhension des mécanismes d'action

Cette annexe a été réalisée afin de compléter l'étude sur les produits de réaction formés lors d'une interaction entre les systèmes anti-CMAS et les CMAS. Ainsi, chaque phase trouvée dans le système a été analysée par microsonde FEG Castaing et les résultats sont donnés ci-après. Des cartographies, réalisées par microsonde FEG Castaing, ont également été ajoutées afin de rendre plus visuelle cette démarche de compréhension des mécanismes d'interaction CMAS/anti-CMAS.

### A) L'yttrine $Y_2O_3$

Une cartographie du système d'yttrine après attaque par un excès de CMAS a été réalisée (cf. Figure 200).



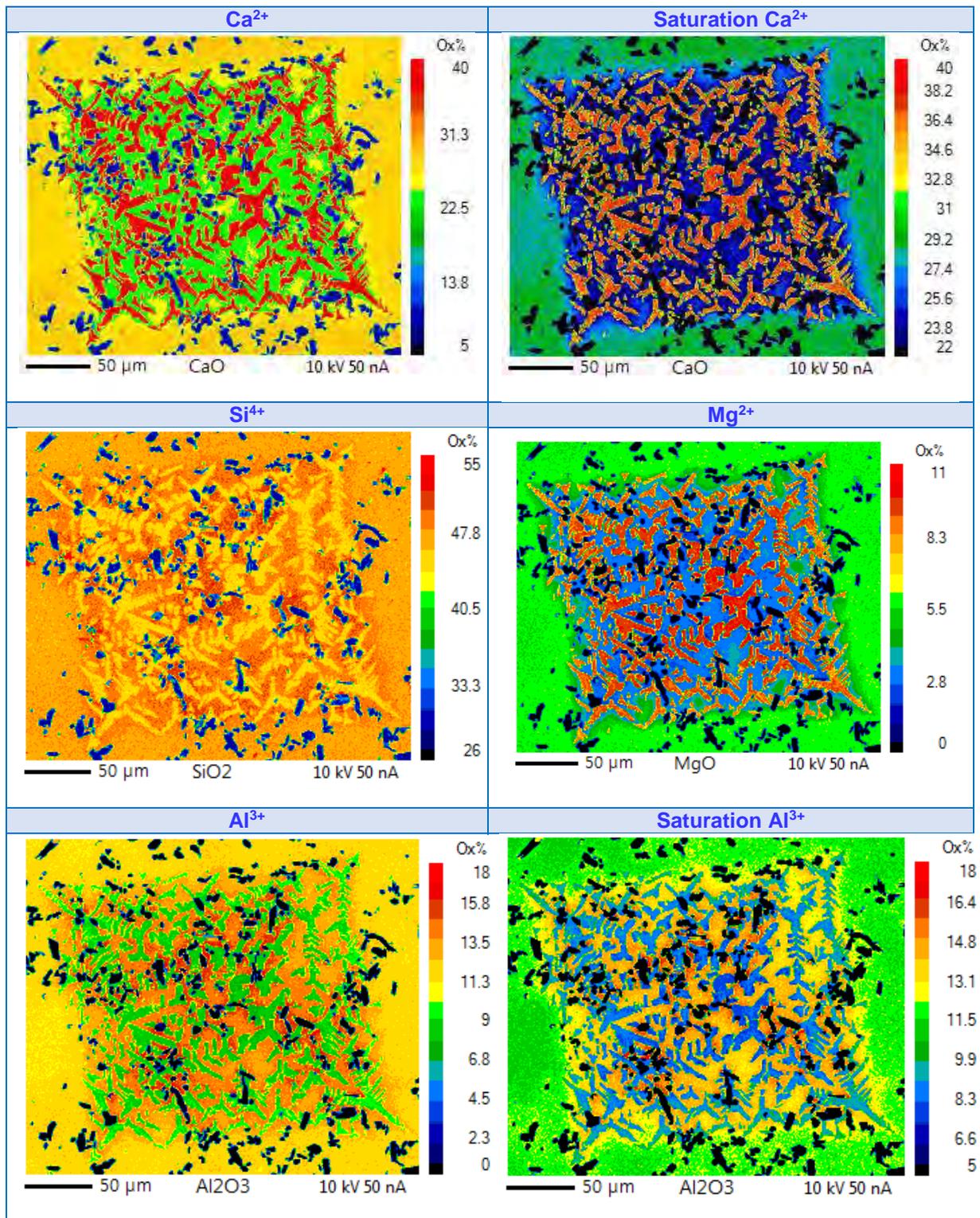


Figure 200 : Cartographies WDS du système d'yttrine lors d'une attaque d'un excès de CMAS

La précipitation de la phase apatite est bien observée et nous pouvons voir les gradients de compositions au sein du verre fondu.

## B) Le zirconate de gadolinium $Gd_2Zr_2O_7$

### 1. Composition du verre de CMAS fondu

La composition de chaque élément dans le verre entre 1200 °C et 1300 °C a été étudiée (cf. Figure 201). A 1250 °C et à 1300 °C, les taux de magnésium et d'aluminium restent plutôt stables ce qui confirme qu'ils ne participent pas à l'élaboration des phases apatite et fluorite, cependant on relève de légères variations qui s'expliquent par la sursaturation locale de ces éléments en raison du changement de composition du verre (formation des phases + appauvrissement en ions calcium et silicium) (cf. Figure 202). Aux mêmes températures, les pourcentages de calcium et de silicium augmentent légèrement jusqu'à se stabiliser traduisant ainsi l'équilibre atteint entre la formation des phases apatite et fluorite et le verre fondu de CMAS. De plus, les valeurs de ces pourcentages massiques restent identiques entre 1250 °C et 1300 °C, il semble donc que le système soit stable dès 1250 °C comme l'avait suggéré l'analyse microscopique. Par contre, à 1200 °C, les pourcentages du calcium, de silicium et d'aluminium diminuent alors que celui du magnésium augmente. Ainsi, le système formé à 1200 °C, et ce même avec un temps d'interaction très long, n'est pas stable. En effet, sur la cartographie réalisée à 1200 °C pendant 100 h (cf. Figure 203), des phases métastables ont été observées. Ainsi, ce système anti-CMAS n'est stable qu'à partir de 1250 °C.

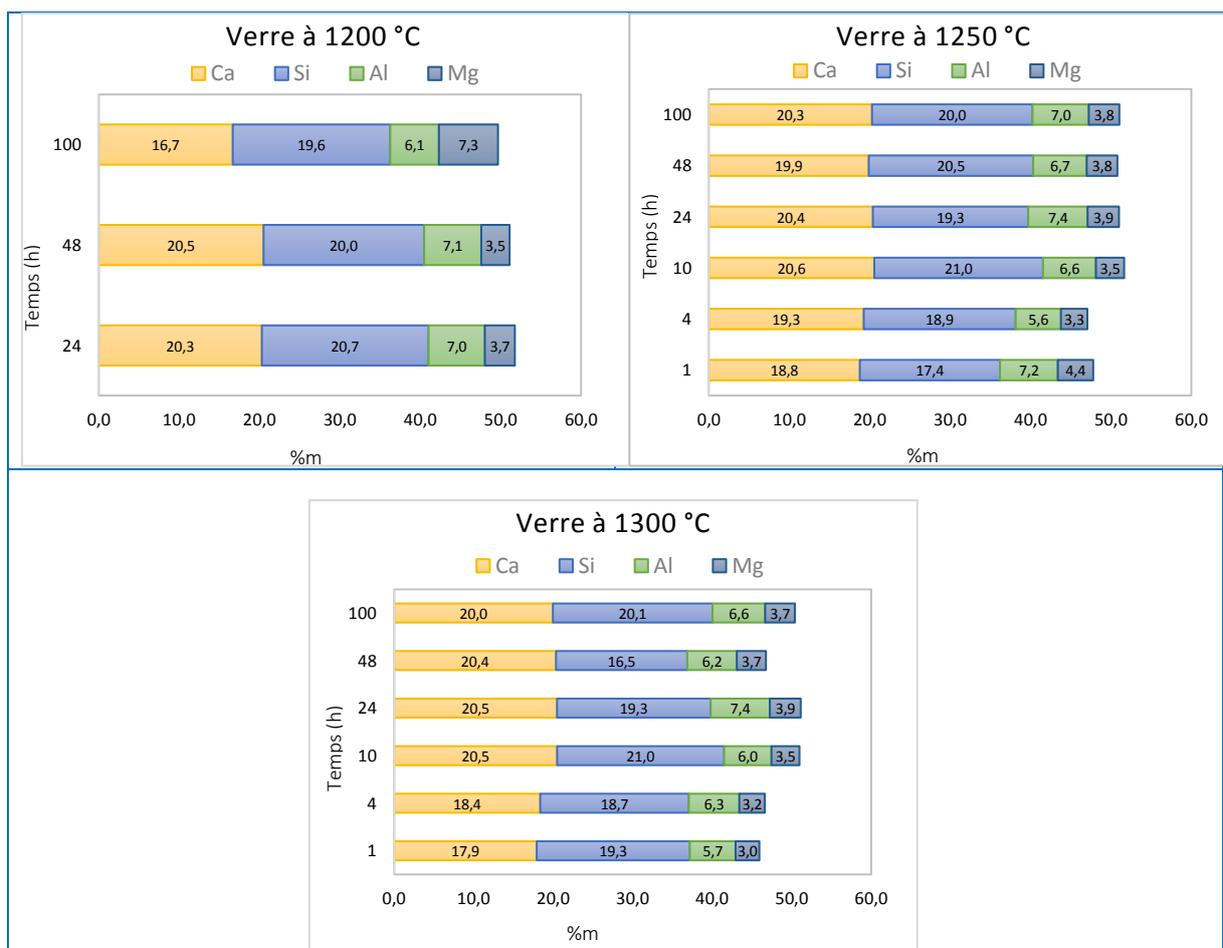


Figure 201 : Evolution de la composition des éléments dans le verre entre 1200 °C et 1300 °C – analyses WDS

Avec la formation des produits de réaction, le verre n'est pas uniforme dans tout son volume en terme de compositions, certaines régions sont plus riches en magnésium ou en d'autres éléments (cf. Figure 202).

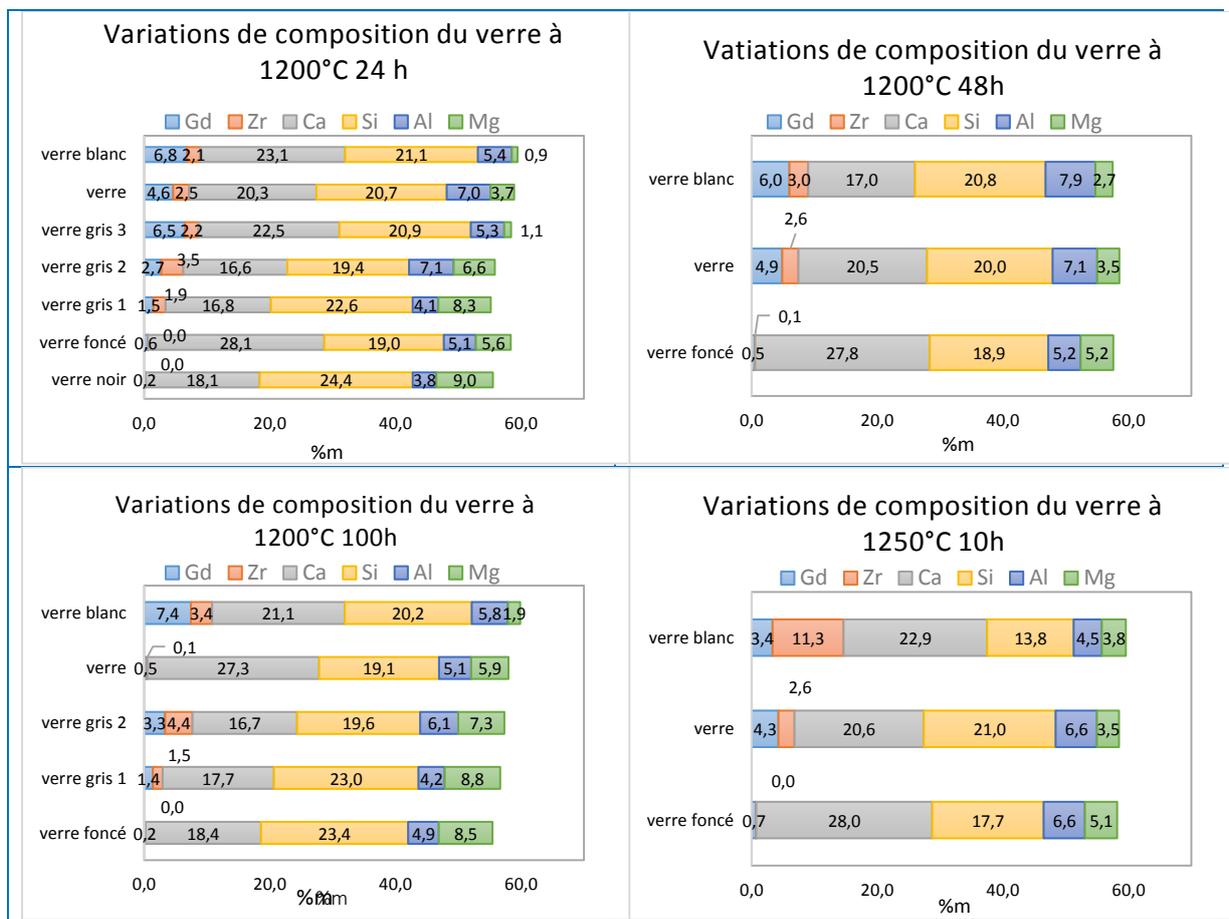


Figure 202 : Variations de la composition du verre à différentes températures et temps d'interaction

Ainsi, la composition du verre peut énormément varier localement en fonction de la formation des phases apatite et fluorite.

Une cartographie a été réalisée sur un système traité à 1200 °C pendant 100 h afin de montrer la variation de composition en ions aluminium et magnésium (cf. Figure 203).

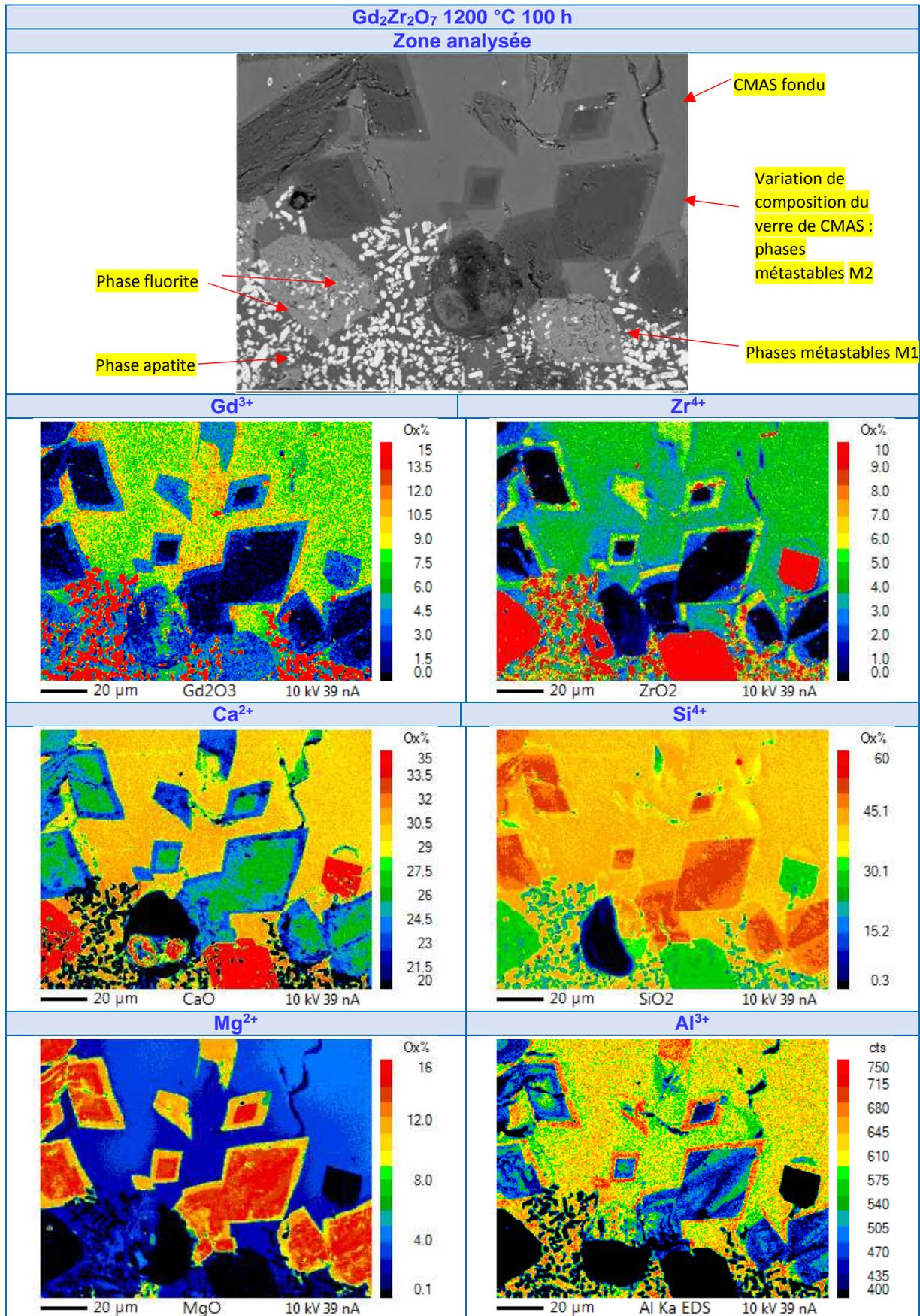


Figure 203 : Cartographie WDS de Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> après interaction avec le CMAS fondu à 1200 °C pendant 100 h

Dans le verre de CMAS fondu de contraste gris clair, la phase apatite et la phase fluorite sont dispersées, les grains semblent être de taille plus petite que celle des grains formés dans les mêmes conditions à 1250 °C et à 1300 °C. Comme prévu, le taux de gadolinium est très élevé dans les grains de phase apatite et il y en a aussi dans le verre de CMAS fondu mais pas dans les phases métastables M2 formant des losanges, ni dans les phases métastables M1 présentes sous forme d'hexagones. Le zirconium est présent en grande quantité dans la phase fluorite ainsi que dans les phases métastables M1 sous forme d'hexagones gris clair, et en moindre quantité dans le verre de CMAS fondu ainsi que dans la périphérie des phases métastables M2 mais pas en leur centre. Contrairement au zirconate d'yttrium, les phases métastables M1 sous forme d'hexagones n'ont pas été formées à partir de la terre rare, ici le gadolinium. Au contraire, ces phases M1 sont riches en zirconium, en calcium et en moindre quantité en silicium. Le calcium et le silicium sont présents dans la phase apatite et dans le verre fondu de CMAS, ainsi que dans les phases métastables M2. Il semblerait que dans ces dernières, ces éléments aient une concentration plus élevée en leurs centres, une nouvelle démarcation au sein de cette phase est visible. Le magnésium a une faible concentration dans le verre silicaté fondu, néanmoins, il présente un taux élevé à l'intérieur des phases M2 et un taux légèrement plus faible à leur périphérie. Au sein de cette phase, différentes nuances d'orange sont visibles traduisant une concentration plus élevée localement, de plus ces nuances ne semblent pas former une géométrie particulière. Pour l'aluminium, l'inverse est observé, il est présent dans le verre fondu de CMAS et en plus forte quantité dans la périphérie des phases métastables M2, mais à l'intérieur de ces phases, il est présent en plus faible quantité. Des nuances de bleu sont là aussi observées confirmant la présence plus ou moins marquée de cet élément, la morphologie dégagée par ces nuances est identique à celle observée pour le magnésium. Ainsi, ces deux éléments semblent s'équilibrer parfaitement.

## 2. Etude de la phase pyrochlore en cours de dissolution

Au cours de cette étude, la poudre initiale en cours de dissolution et de structure pyrochlore a été analysée (cf. Figure 204). Pour rappel, cette poudre se situe au centre des amas des phases d'apatite et fluorite. Elle est comme « rongée » par le verre de CMAS.

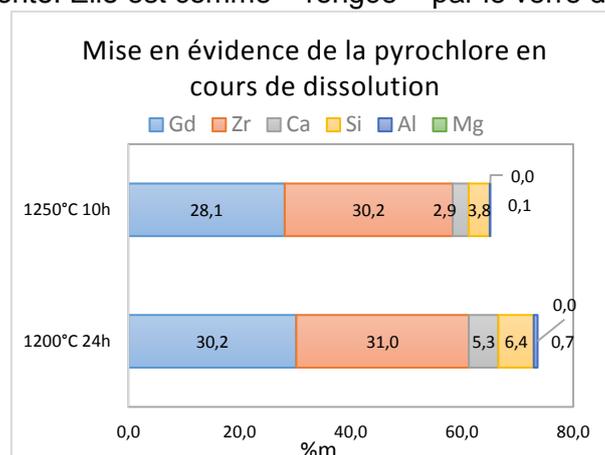


Figure 204 : Etude de la poudre initiale de structure pyrochlore en cours de dissolution

## 3. Etude de la phase métastable à base de Zr, Si et Ca à 1200 °C

En réalisant la cartographie d'un système traité à 1200 °C, une phase métastable composée de zirconium, de silicium et de calcium a été trouvée. Voici la composition exacte de cette phase (cf. Figure 205) :

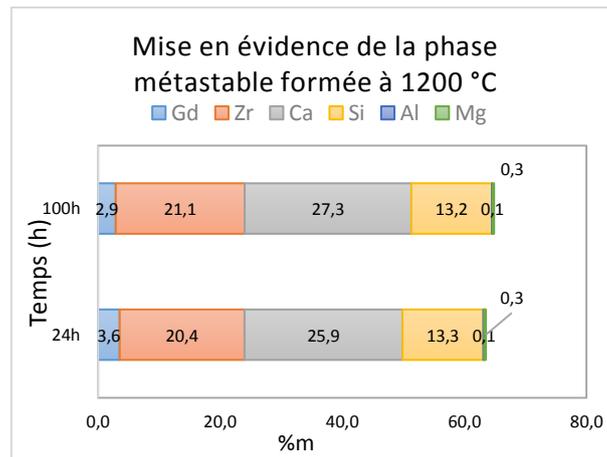


Figure 205 : Etude de la phase métastable obtenue à partir du zirconate de gadolinium

Cette phase est composée d'environ 3 %m de gadolinium, 21 %m de zirconium, de 27 %m de calcium, de 13 %m de silicium.

#### 4. Etude de la phase apatite

La phase apatite a elle aussi été analysée par microsonde FEG Castaing afin de préciser au mieux sa composition (*cf. Figure 206*).

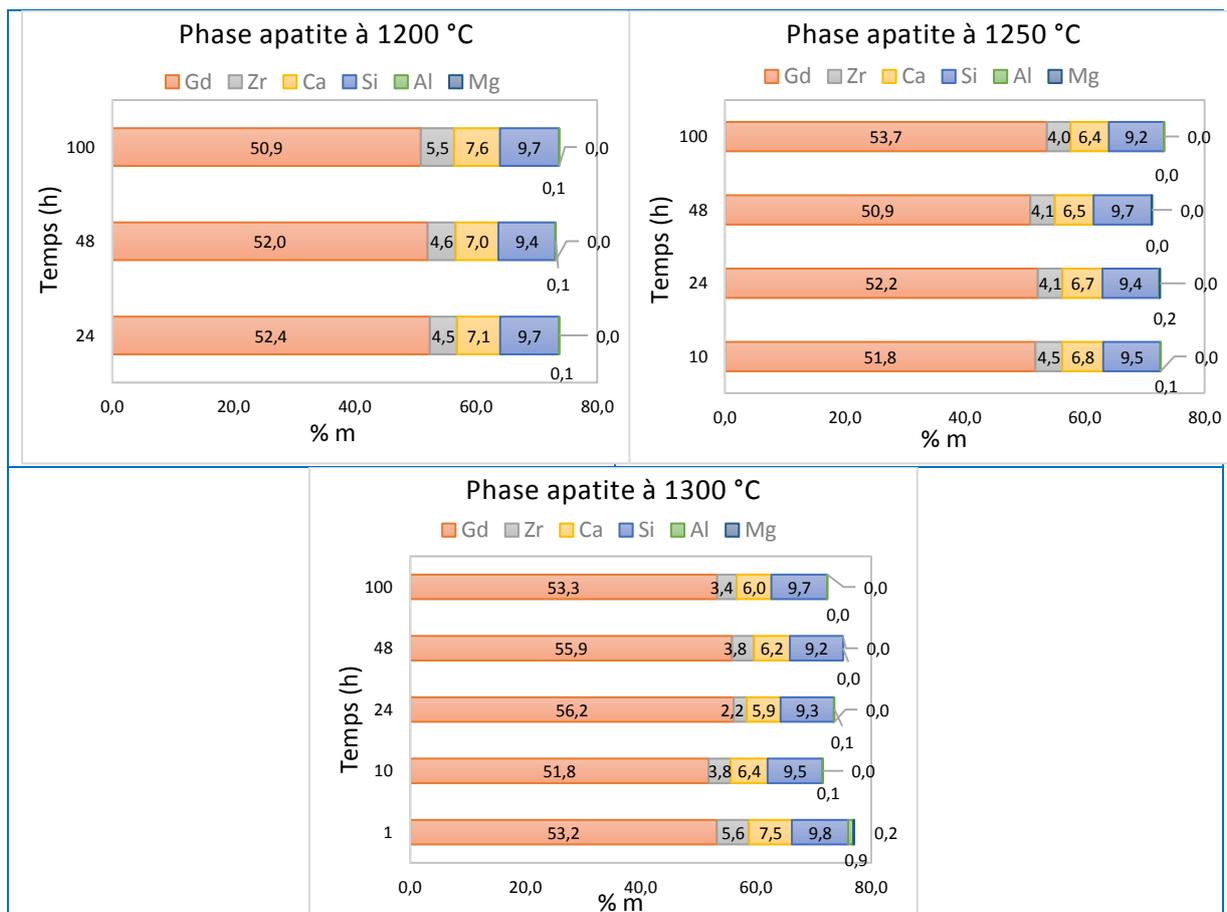


Figure 206 : Evolution de la composition des éléments dans la phase apatite entre 1200 °C et 1300 °C – analyses WDS

## 5. Etude de la phase fluorite

Afin de déterminer précisément la composition de la phase fluorite, cette phase a été caractérisée par microsonde FE Castaing (*cf. Figure 207*).

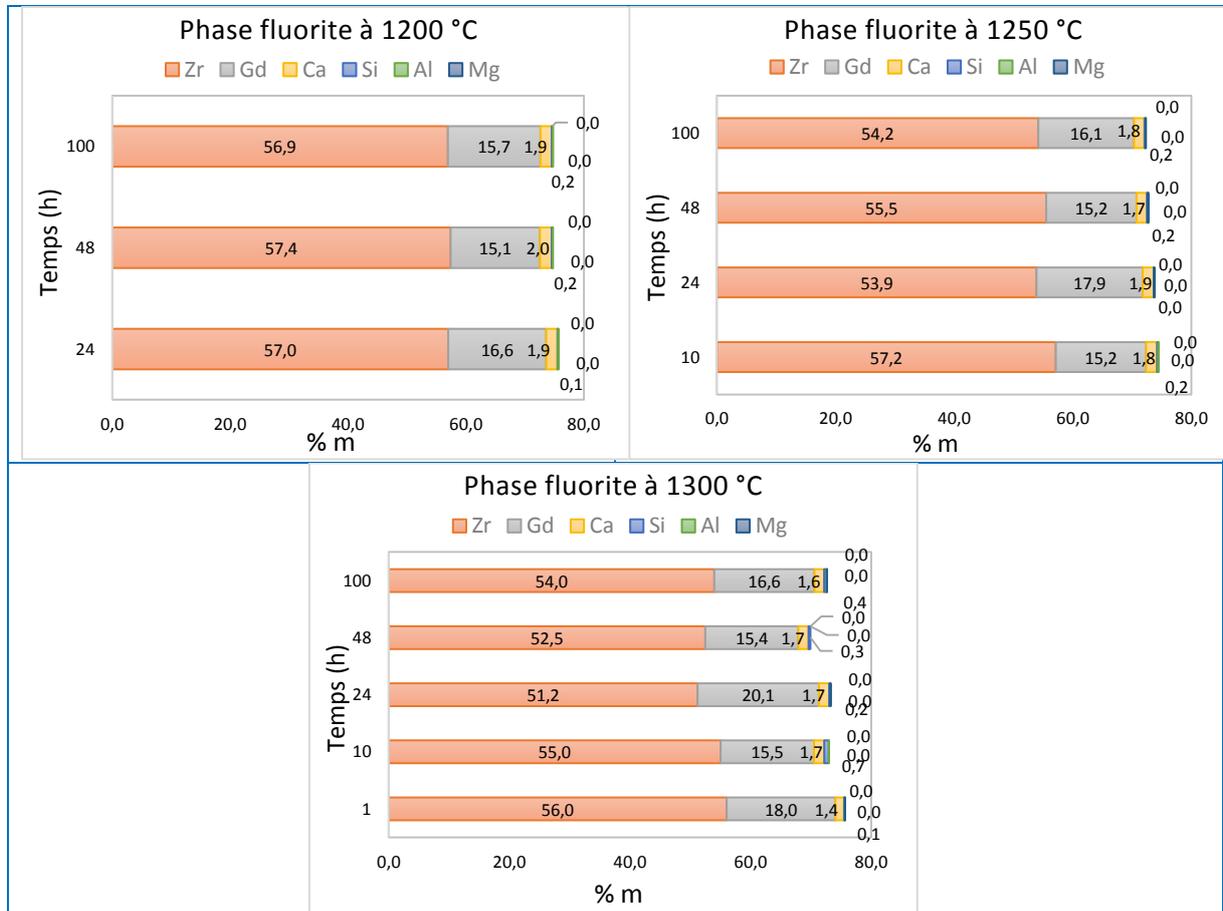


Figure 207 : Evolution de la composition des éléments dans la phase fluorite entre 1200 °C et 1300 °C – analyses WDS

## C) Le zirconate d'yttrium $Y_2Zr_2O_7$

### 1. Vue d'ensemble

Ce système est riche en produits de réaction formés : phase pyrochlore en cours de dissolution, phases métastables avec différentes compositions, phase apatite, phase fluorite, verre de CMAS fondu et variation de composition locale dans le verre (*cf. Figure 208*).

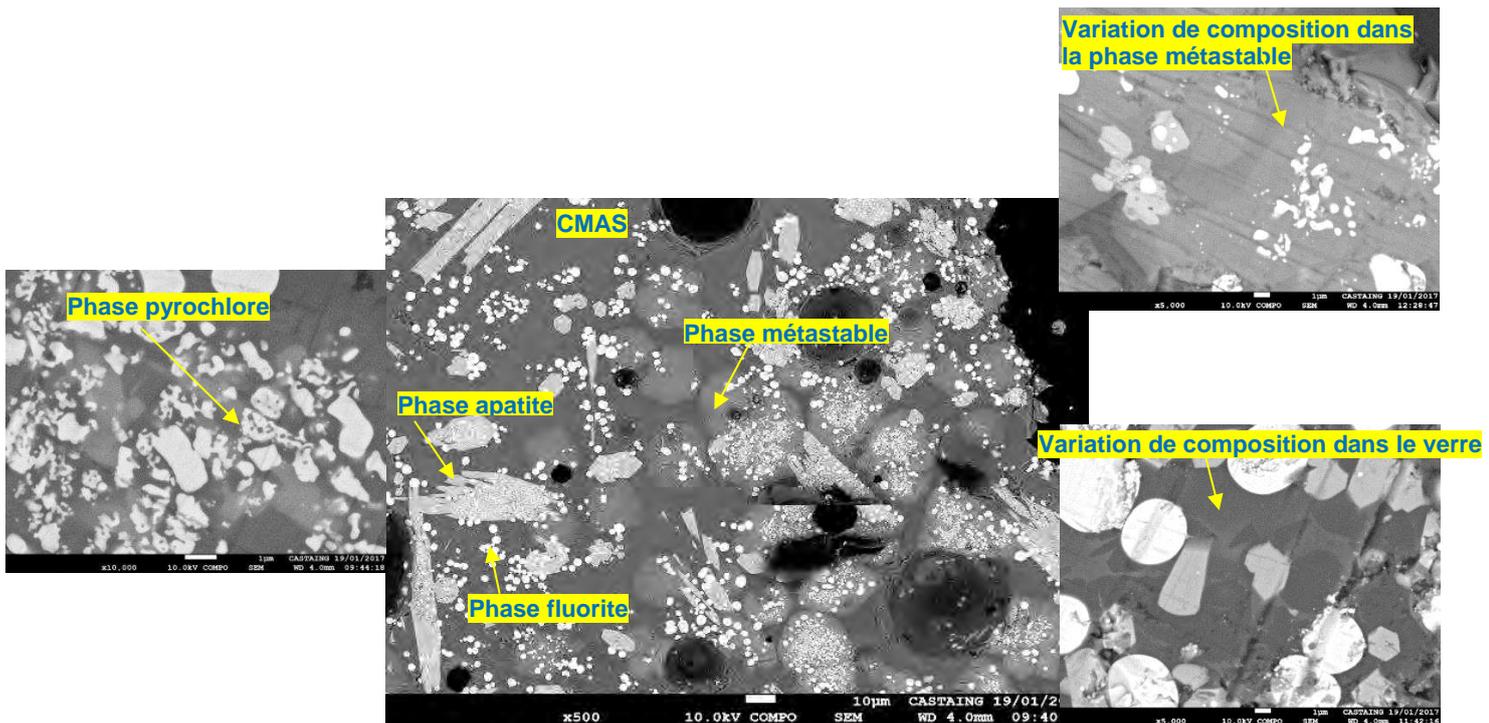


Figure 208 : Rappel des principaux états du système anti-CMAS  $Y_2Zr_2O_7$

Lors des analyses à la microsonde Castaing, différentes phases « apatites » ont été mises en évidence (cf. Figure 209). En effet, la formation de la phase apatite a pu être observée, il semblerait que (1) les phases métastables sous forme de gros hexagones gris foncé deviennent (2) des lamelles ou des hexagones gris foncé de phase pseudo-apatite, et pour finir (3) des lamelles et de hexagones classiques de contraste gris clair de phase apatite.

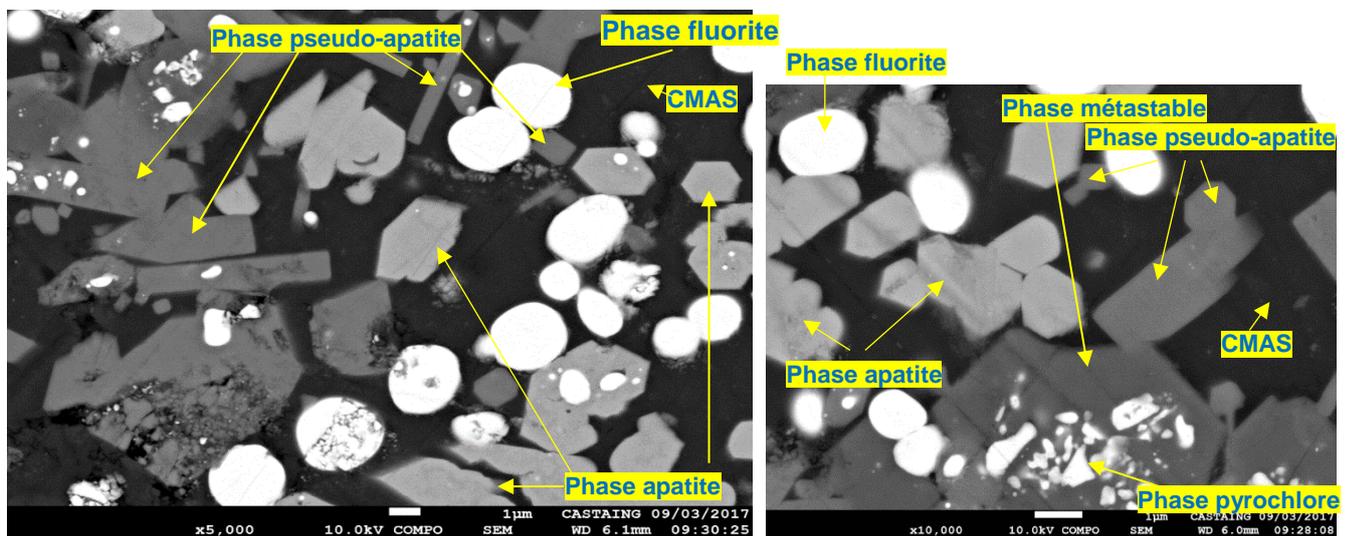
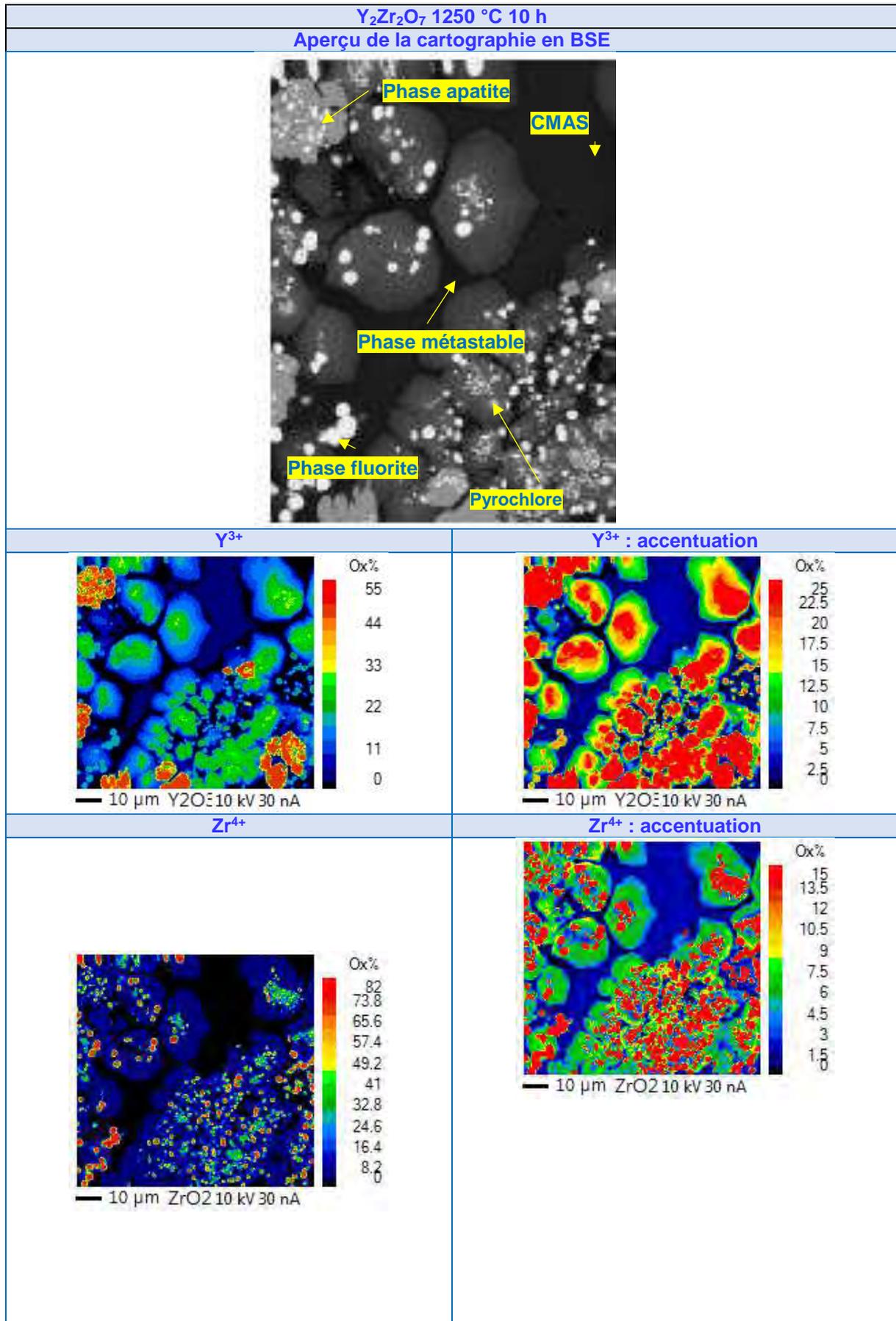


Figure 209 : Observations de la formation de la phase apatite

Ces phases seront donc analysées par microsonde Castaing pour déterminer leurs compositions exactes.

Un état transitoire a ensuite été observé pour caractériser la présence d'yttrium et son gradient au sein des phases métastables sous forme d'hexagones gris foncé (cf. Figure 210).



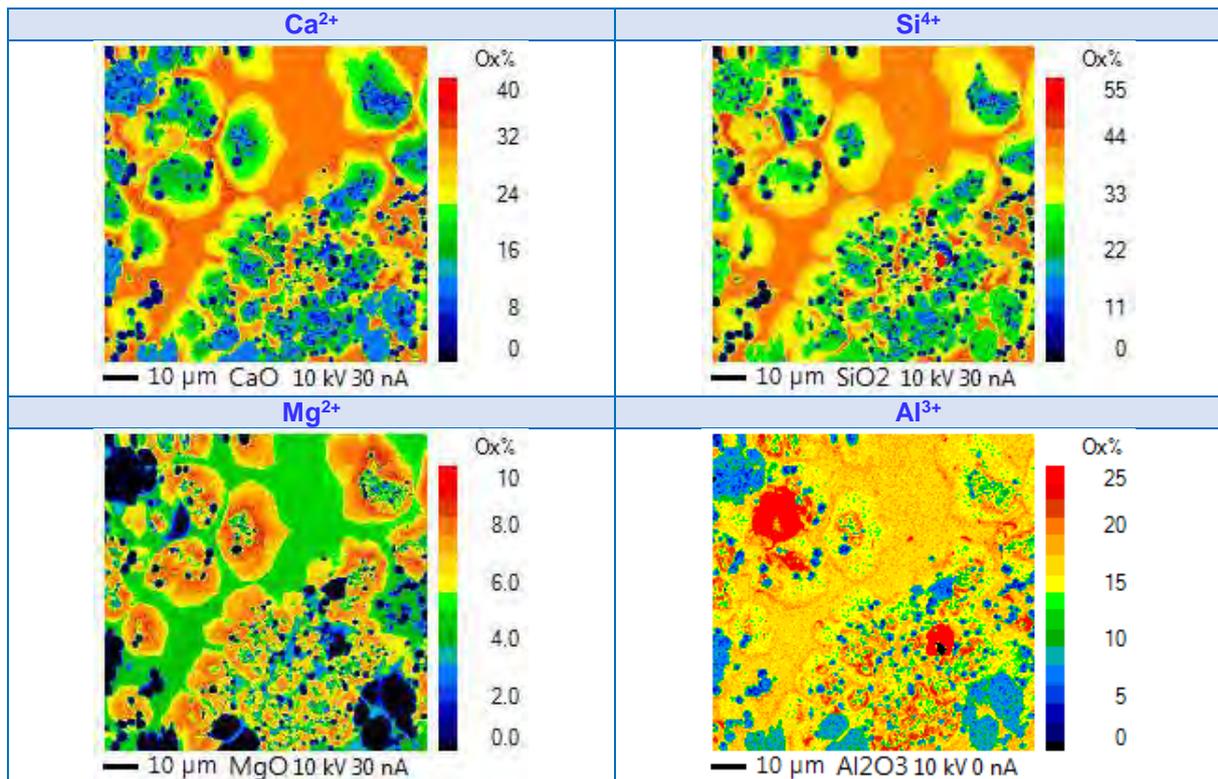
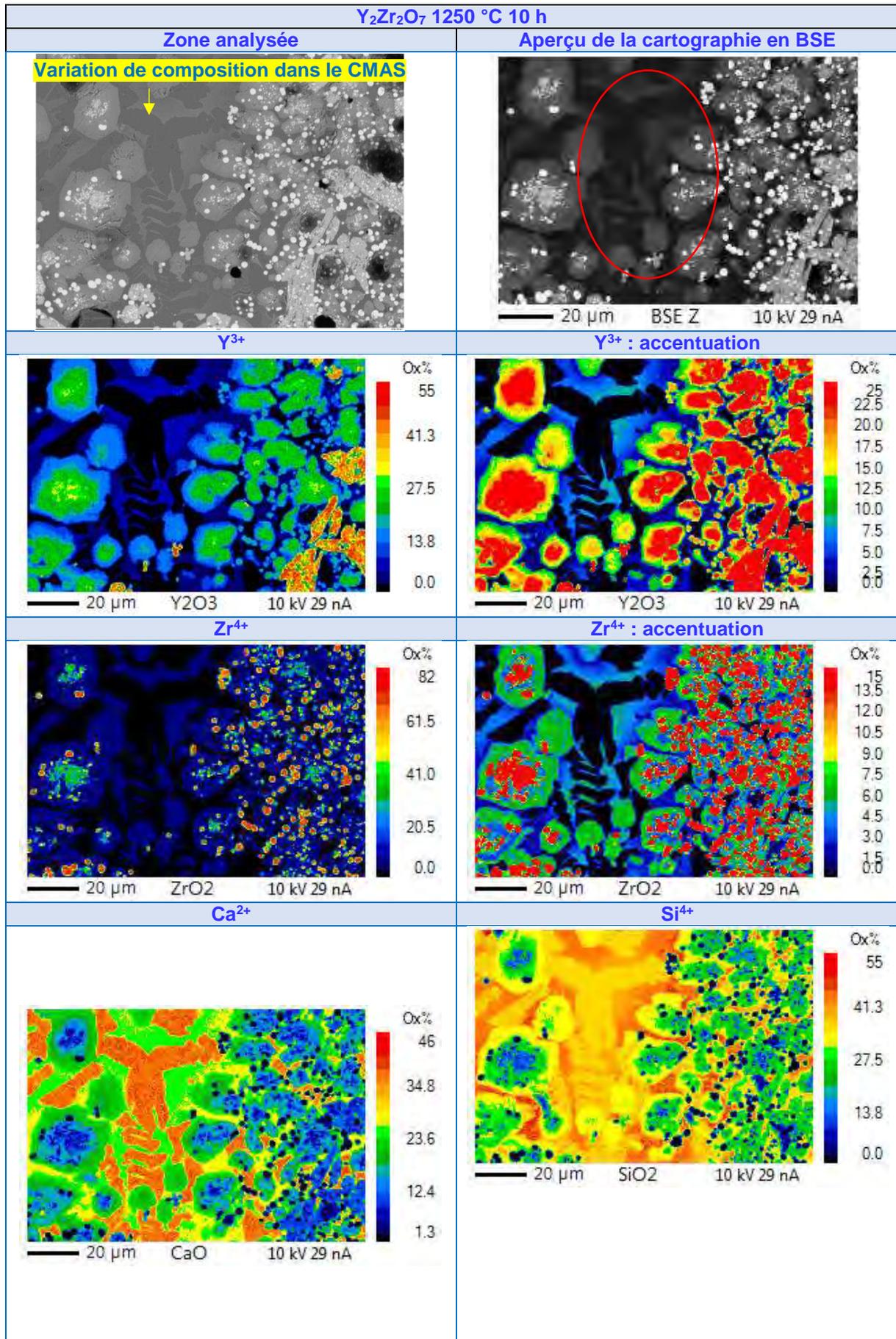


Figure 210 : Cartographie WDS d' $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  après interaction avec le CMAS fondu à 1250 °C pendant 10 h

L'ion yttrium est présent en grande concentration dans la phase apatite et en moindre quantité dans la phase fluorite. Au niveau de la phase métastable, en son centre se trouve un mélange de phase pyrochlore en cours de dissolution et de phase fluorite, l'yttrium a un gradient de concentration important au centre et diminuant progressivement vers la périphérie de la phase métastable. Le zirconium est présent en forte quantité dans la phase fluorite et en plus faible quantité dans la phase pyrochlore, après accentuation du phénomène, la présence de zirconium au sein de la phase métastable est mise en évidence. Le calcium est en grande quantité dans le verre, par contre sa concentration suit un gradient et diminue dans la phase métastable au fur et à mesure que l'on se rapproche du centre de la phase où se trouve le mélange de phase pyrochlore et de phase fluorite. Le silicium a le même comportement que le calcium, mais son gradient chute moins rapidement dans la phase métastable. Le magnésium est dans le verre de CMAS fondu et en forte quantité au sein de la phase métastable dans sa périphérie. Comme attendu, il ne participe pas à la formation des phases apatite et fluorite. La cartographie de l'aluminium a été réalisée par déduction des cinq autres éléments car l'analyse en cartographie est limitée à cinq éléments ainsi il est difficile de conclure sur cet élément, quoi qu'il en soit il est présent dans le verre fondu et dans la phase métastable mais ne participe pas à la formation des phases apatite et fluorite.

Lors de la formation des phases, le verre fondu de CMAS s'appauvrit en calcium et en silicium et s'enrichit en terre rare et en zirconium. La composition initiale du verre silicaté est donc perturbée et peut varier localement à cause de la sursaturation en ions magnésium et aluminium qui ne participent pas à la formation des produits de réaction. Une cartographie a été réalisée pour montrer cette variation de composition du verre de CMAS (cf. Figure 211).



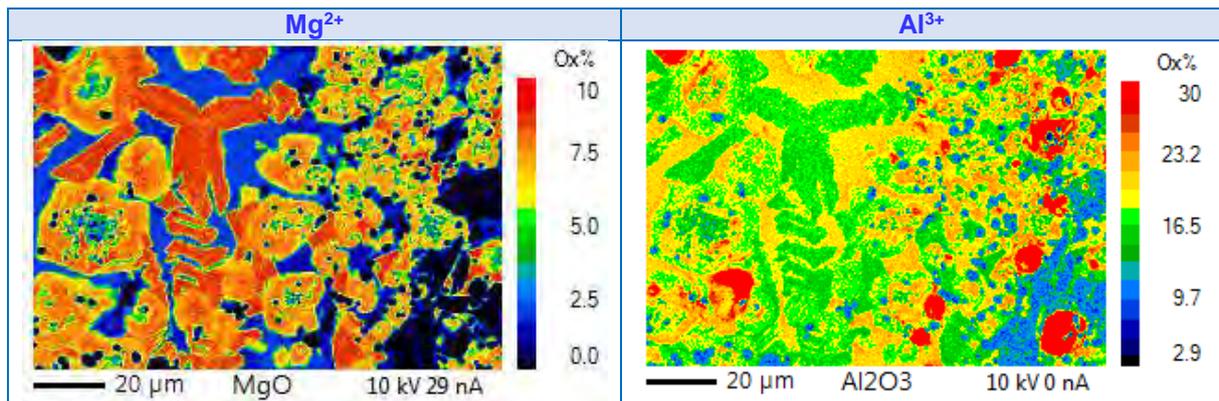
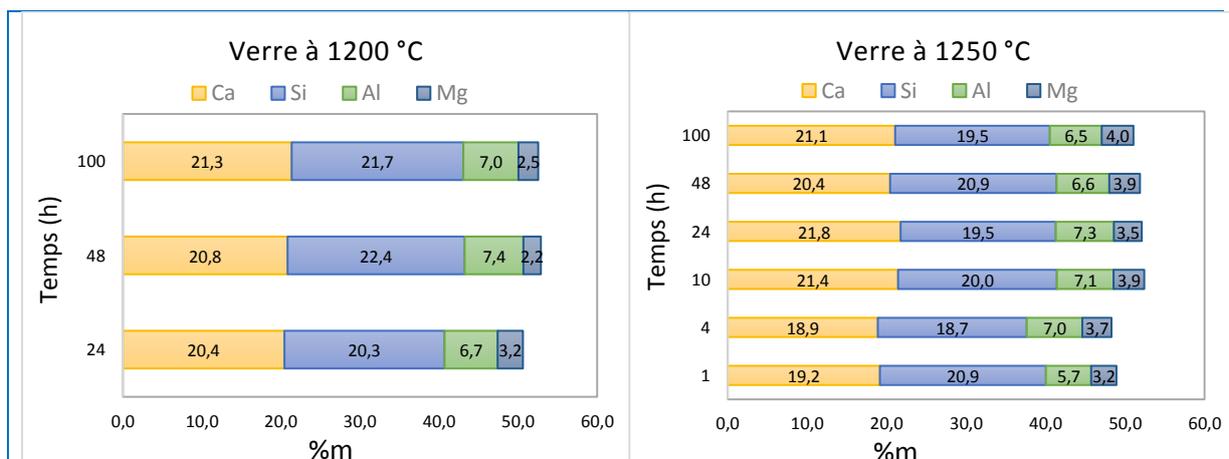


Figure 211 : Cartographie WDS d' $Y_2Zr_2O_7$  après interaction avec le CMAS fondu à 1250 °C pendant 10 h

Pour les phases, l'analyse met en évidence les mêmes résultats que ceux décrits précédemment. Par contre, concernant la variation de composition du verre, les cartographies des ions yttrium et zirconium révèlent un gradient dans le verre de CMAS avec une zone géométrique où il n'y a pas de traces de ces éléments. Néanmoins, cette zone géométrique est riche en ions calcium et en magnésium, elle contient aussi de l'aluminium et du silicium en plus faible quantité. Contrairement aux trois autres éléments, le magnésium est principalement présent dans cette forme géométrique, la concentration en magnésium est plus faible dans le reste de verre. Une variation de la concentration du magnésium au sein de cette forme géométrique est démontrée par le dégradé d'orangés. De même que pour la cartographie précédente, la cartographie de l'aluminium a été réalisée par déduction des cinq autres éléments, ainsi il est difficile de conclure sur cet élément, mais plusieurs zones sphériques riches en aluminium sont mises en évidence dans le verre silicaté. Ainsi, le magnésium et l'aluminium se concentrent dans certaines zones du verre en formant quelquefois des gradients et des formes géométriques particulières. Même dans ces formes, la concentration peut ne pas être homogène et générer des gradients de composition.

## 2. Composition du verre de CMAS fondu

La composition de chaque élément dans le verre entre 1200 °C et 1300 °C a été étudiée (cf. Figure 212).



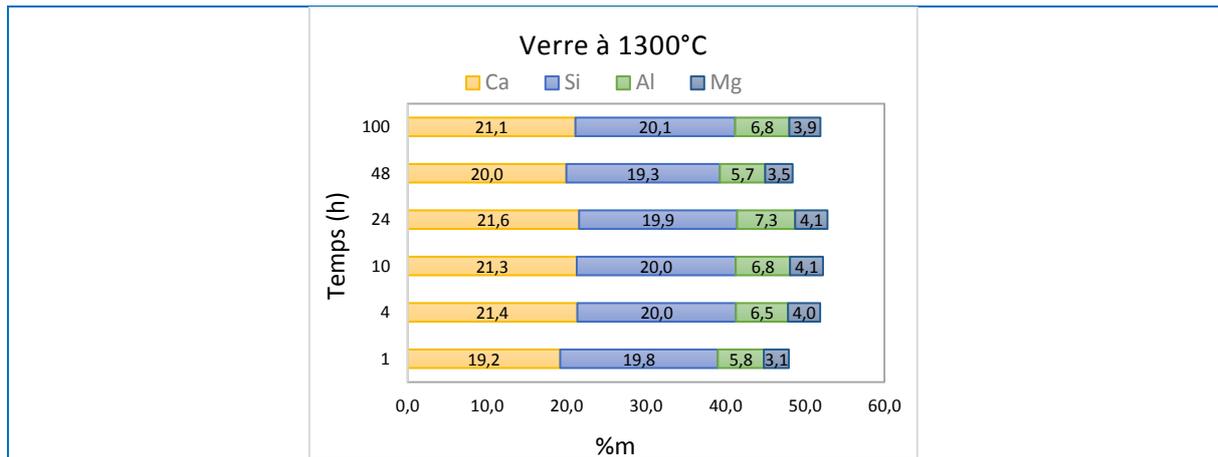


Figure 212 : Evolution de la composition des éléments dans le verre entre 1200 °C et 1300 °C – analyses WDS

Globalement, les pourcentages massiques du calcium, du silicium ne varient pas énormément entre 1200 °C et 1300 °C. Le taux d'aluminium est plus élevé et le taux de magnésium est plus faible à 1200 °C par rapport à ceux enregistrés à 1250 °C et à 1300 °C. Ceci peut s'expliquer par la formation de phases métastables de formes géométriques semblables à celles formées pour le système de zirconate de gadolinium.

Lors de la formation des produits de réaction, la composition du verre silicaté peut être modifiée localement dans le volume du verre. Par exemple, certaines zones seront plus riches en aluminium et en magnésium ou à l'inverse, plus riches en terres rares, ci-dessous est donné un aperçu des différents verres trouvés lors de cette étude (cf. Figure 213) :

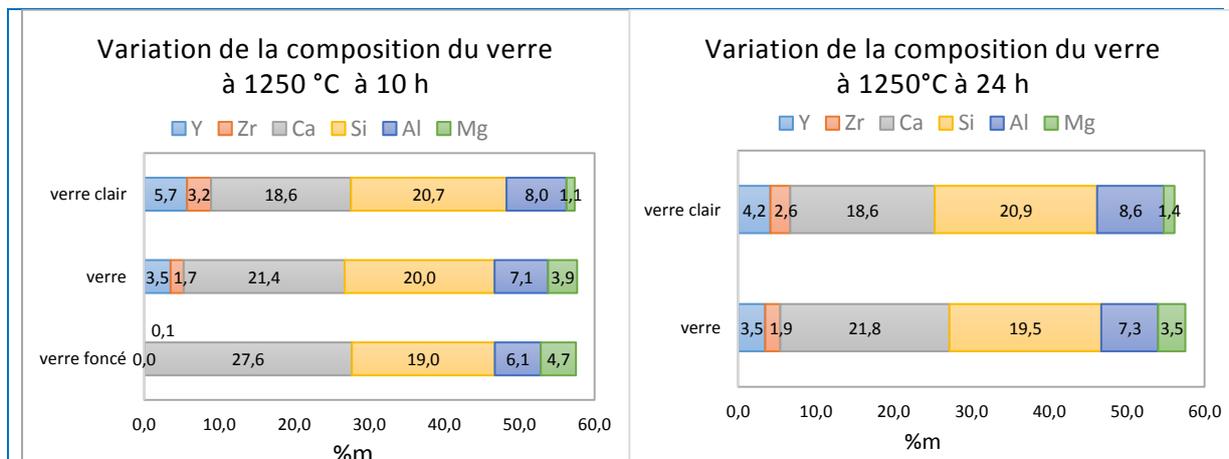


Figure 213 : Variations de la composition du verre à différentes températures et temps d'interaction

Ainsi, la composition du verre peut énormément varier localement en fonction de la formation des phases apatite et fluorite.

### 3. Etude de la phase pyrochlore en cours de dissolution

Comme pour le zirconate de gadolinium, la poudre initiale en cours de dissolution et de structure pyrochlore a été analysée (cf. Figure 214). Pour rappel, cette poudre se situe au centre des phases métastables. Elle est comme « rongée » par le verre de CMAS.

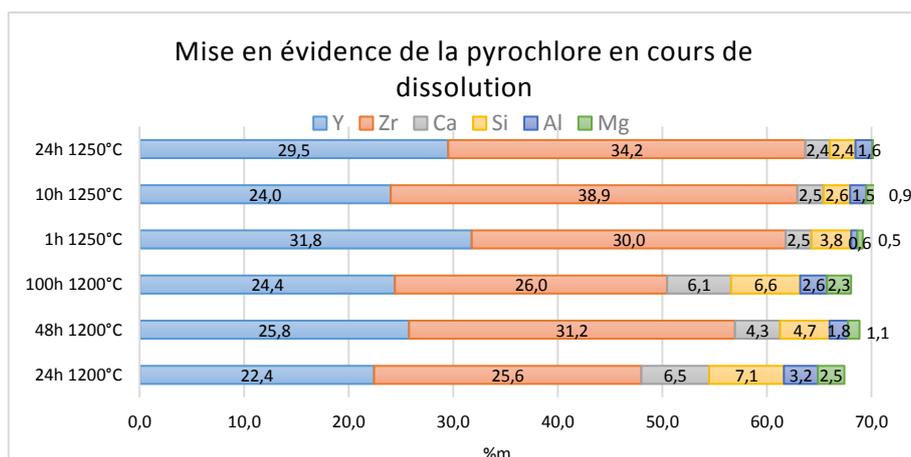


Figure 214 : Etude de la poudre initiale de structure pyrochlore en cours de dissolution à différentes températures et temps d'interaction

#### 4. Etude de la phase métastable sous forme d'hexagone gris foncé

Cette phase est présente à 1200 °C et à 1250 °C ; ensuite le système anti-CMAS devient stable à 1300 °C. Elle se présente sous la forme d'hexagone de contraste gris foncé. Au centre de cette phase, se trouve un mélange de poudre de zirconate d'yttrium de phase initiale pyrochlore en cours de dissolution et de phase fluorite. Il y a donc un gradient en concentration d'yttrium dans cette phase (cf. Cartographies Figure 210 et Figure 211). Au centre, la concentration en yttrium est très élevée et elle décroît au fur et à mesure que l'on s'approche de la périphérie de cette phase. L'hypothèse est que la phase apatite croît à partir de cette phase. En effet, grâce à l'analyse microscopique, il a été démontré que la phase apatite se forme près ou dans cette phase. Et cette phase métastable disparaît progressivement au profit de la phase apatite.

Cette phase a donc été analysée afin de connaître sa composition (cf. Figure 215) :

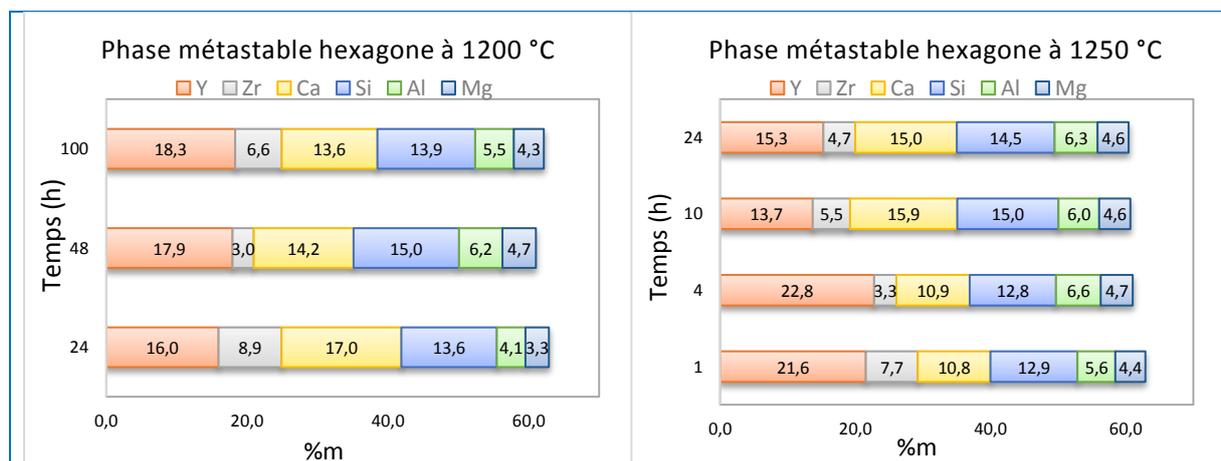


Figure 215 : Etude de la phase métastable obtenue à partir du zirconate d'yttrium

Il est difficile de conclure sur une composition exacte de cette phase métastable à cause de son gradient de composition. Néanmoins, il est possible d'en donner une estimation (cf. Tableau 22) :

Tableau 22 : Estimation de la composition de la phase métastable sous forme d'hexagone gris foncé

%m	Y <sup>3+</sup>	Zr <sup>4+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Si <sup>4+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Mg <sup>2+</sup>
Grad min	13	3	10	12	4	3
Grad max	22	9	17	15	7	5

Il semblerait que cette phase soit une phase grenat ou garnet, comme l'ont démontrée plusieurs auteurs [141], [147], [276], [278], de formule  $(Ca,Y,Zr)_3(Mg,Al)_2Si_3O_{12}$  d'après nos analyses WDS. Cette phase a été nommée métastable ou pseudo-apatite dans ce manuscrit car elle n'est observée que pour certains systèmes comme le zirconate d'yttrium et l'yttrine, à certaines températures et certains temps. Par exemple, pour le zirconate d'yttrium, cette phase est uniquement observée à 1200°C et à 1250°C seulement jusqu'à 48h d'attaque, au bout de 100h à 1250°C, cette phase n'est plus présente. Les phases apatite et fluorite se formant lors des variations de température, nous avons cherché à savoir si cette phase se formait en phase de chauffe ou en refroidissement. Ainsi, lors du chauffage, les phases apatite et fluorite pourraient se dissoudre dans le CMAS résiduel pour former des phases plus stables comme la phase grenat. Au refroidissement, cette phase pourrait se former à partir de germes présents dans le verre. Une solution pour déterminer la formation de cette phase est de réaliser des temps d'interaction très longs, par exemple, si après une durée importante, la phase apatite disparaît au profit de la phase grenat, alors la phase grenat se forme au refroidissement. Par contre, si la phase grenat disparaît après un fort temps d'interaction, cela signifie qu'elle n'est pas stable, elle est donc formée lors du chauffage. Il semblerait que dans notre cas, ce soit la deuxième solution qui soit la plus probable, la phase grenat est formée lors de la phase de chauffage. De plus, d'après la littérature, cette phase n'existe pas à 1300°C, ce que semblent corroborer nos observations.

## 5. Etude de la phase pseudo-apatite

Lors de l'analyse à la microsonde, une nouvelle phase a été mise en évidence (cf. Figure 209). Cette phase semble être une phase intermédiaire entre celle décrite précédemment et la phase apatite. Elle se présente sous la forme de lamelles et d'hexagones (vue en section) de contraste gris foncé. Ainsi, sa composition a été estimée (cf. Figure 216) :

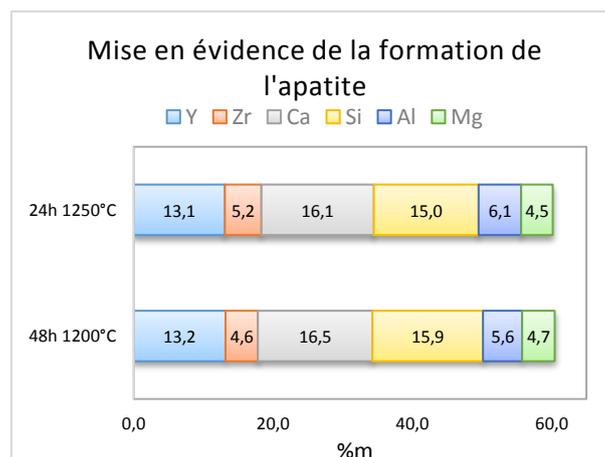


Figure 216 : Etude de la phase pseudo-apatite obtenue à partir du zirconate d'yttrium

Cette phase contient environ 13 %m d'yttrium, 5 %m de zirconium, 16 %m de calcium, 15 %m de silicium, 6 %m d'aluminium et 5 %m de magnésium.

Pour information, les limites de solubilité des phases métastables, pseudo-apatite et apatite ont été comparées (cf. Figure 217) :

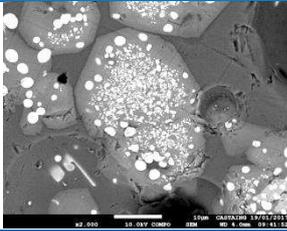
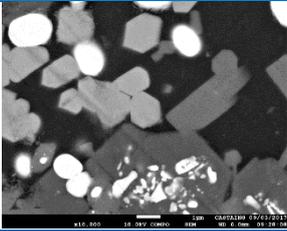
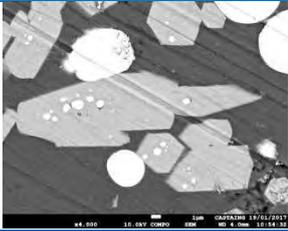
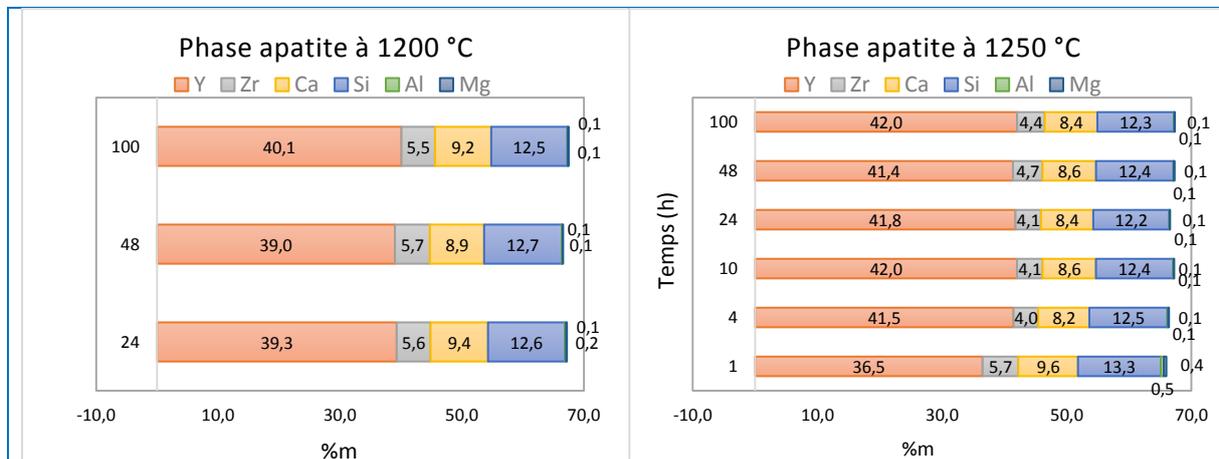
		Phase métastable	Phase pseudo-apatite	Phase apatite
				
1200 °C	%m Y	20.3 (±0.5)	12.6 (±0.5)	3.3 (±0.2)
	%m Zr	3.2 (±0.5)	4.1 (±0.5)	2.1 (±0.3)
1250 °C	%m Y	21.2 (±0.5)	13.4 (±0.5)	3.7 (±0.2)
	%m Zr	4.2 (±0.5)	5.2 (±0.5)	2.0 (±0.3)
1300 °C	%m Y			3.9 (±0.2)
	%m Zr			1.9 (±0.3)

Figure 217 : Limites de solubilité des phases métastable, pseudo-apatite et apatite

Etant donné que le système devient stable à 1300 °C, il est impossible de calculer les énergies d'activation de formation des phases. En effet ces phases disparaissent à cette température et elles ne sont observées qu'à 1200 °C et 1250 °C. Néanmoins, les limites de solubilité permettent d'observer la formation progressive de la phase apatite.

## 6. Phase apatite

La composition de la phase apatite a été déterminée par analyses à la microsonde FEG Castaing (cf. Figure 218).



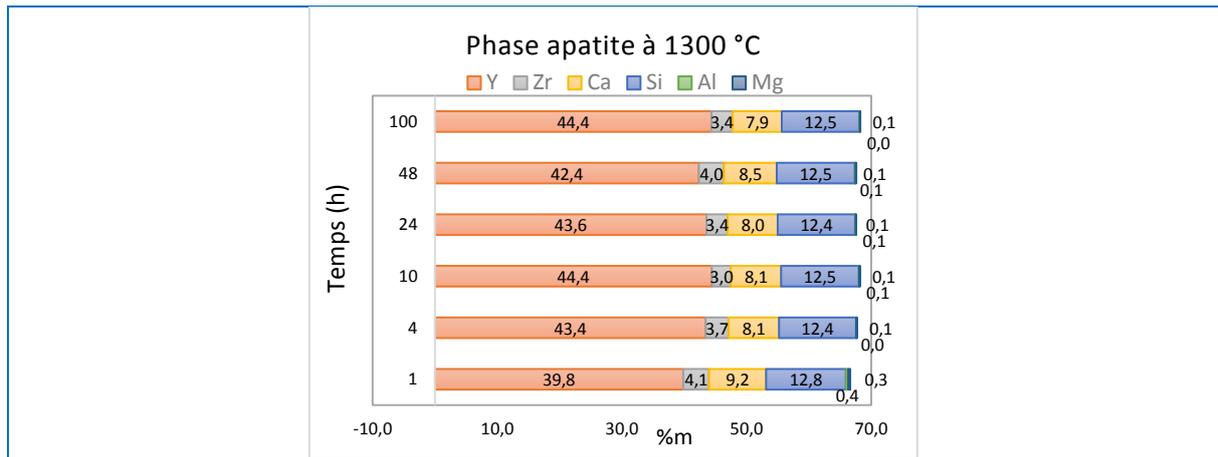


Figure 218 : Etude de la phase apatite obtenue à partir du zirconate d'yttrium

## 7. Phase fluorite

Comme précédemment, la phase fluorite a elle aussi été caractérisée par analyses microsonde FE Castaing afin de connaître précisément sa composition (*cf. Figure 219*).

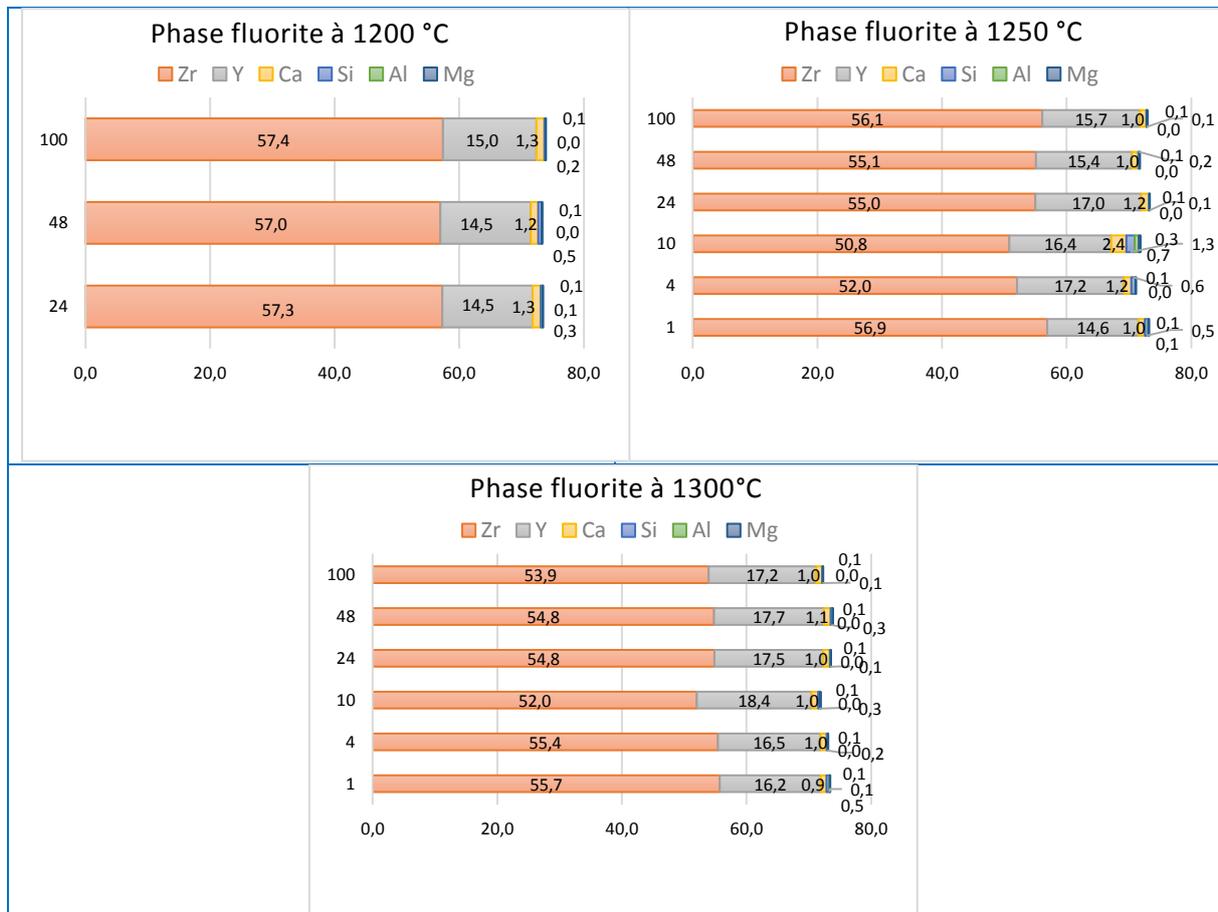


Figure 219 : Evolution de la composition des éléments dans la phase fluorite entre 1200 °C et 1300 °C – analyses WDS

## D) Systèmes mis en présence d'un excès de CMAS

Les systèmes anti-CMAS ont été mis en présence d'un excès de CMAS (mélange 80-20 %) à 1250 °C pendant 48h, ces deux paramètres ont été choisis car il s'agit de paramètres traduisant une attaque CMAS proche des conditions réelles. Ci-dessous, les microscopies des

systèmes anti-CMAS :  $Gd_2Zr_2O_7$  et  $Y_2O_3$  (cf. Figure 220). Il est important de noter que certaines zones sont plus riches en produits de réaction que d'autres. Néanmoins, les phases se forment même dans des zones où la quantité de CMAS prédomine. Ceci révèle donc les bonnes propriétés anti-CMAS de ces systèmes qui parviennent à former des produits de réaction même dans ces conditions.

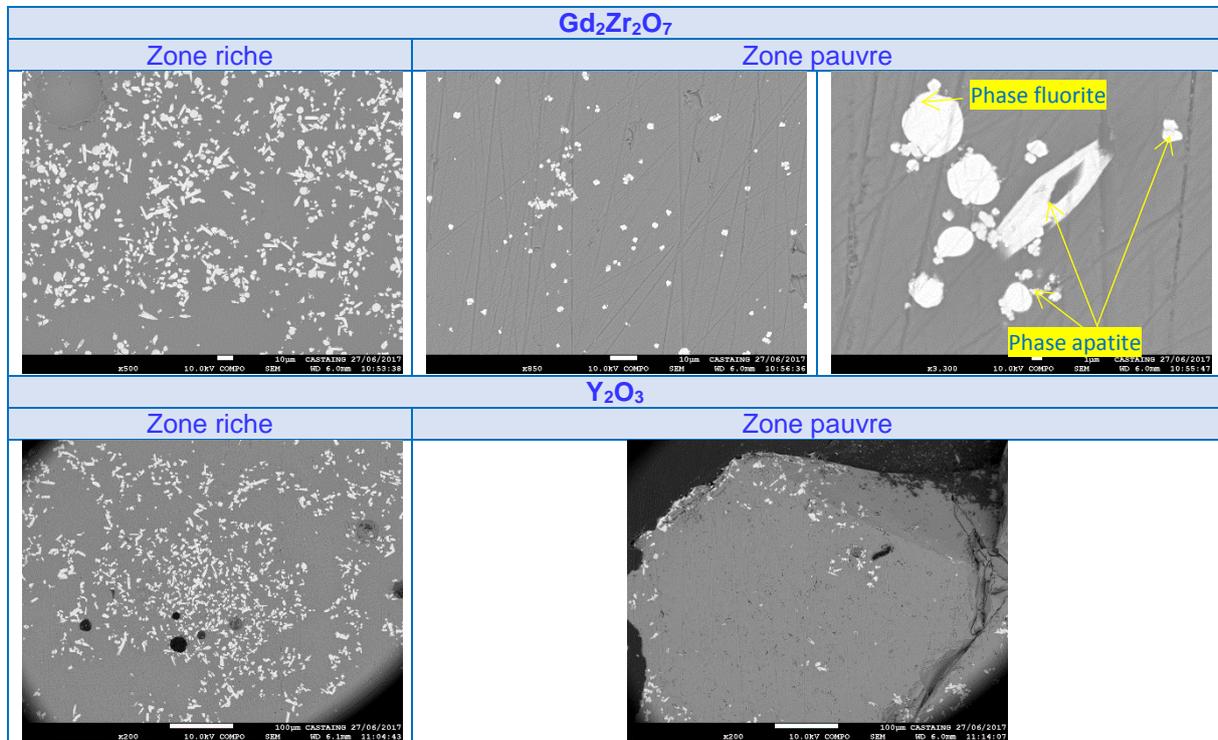


Figure 220 : Comparaison entre les zones riches en produits de réaction et les zones pauvres lors d'un mélange en excès de CMAS à 1250°C pendant 48h

## Résumé

Dans le secteur aéronautique en pleine expansion, les préoccupations environnementales prennent une place de plus en plus importante. Les motoristes recherchent des solutions innovantes pour augmenter les rendements tout en diminuant les coûts.

Dans cette perspective, de nouveaux systèmes de barrières thermiques synthétisés par la voie sol-gel à partir de poudres commerciales, de céramiques avec différents facteurs de forme et d'agents porogènes ont été mis en œuvre et évalués. Certains systèmes présentent une durée de vie de plus de 1000 cycles en oxydation cyclique.

Malgré tout, cet accroissement des températures de fonctionnement des moteurs, induit une élévation des températures de surfaces des barrières thermiques et peut générer de nouvelles dégradations du système complet : la corrosion à hautes températures par les CMAS. Pour pallier ces inconvénients, il est possible de développer des revêtements anti-CMAS, susceptibles de réagir avec les composés CMAS avant qu'ils n'aient un effet néfaste sur l'intégrité de la barrière thermique. Dans cette étude, nous nous sommes intéressés particulièrement aux revêtements sacrificiels anti-CMAS à base d'yttrine et de systèmes pyrochlore, qui ont été testés sur des barrières thermiques industrielles de type EBPVD.

Par ailleurs, les procédés que nous avons développés, basés sur la voie sol-gel, nous permettent, de par leur facilité de mise en œuvre, d'envisager des perspectives prometteuses en termes de réparabilité des barrières thermiques endommagées. En effet, compte tenu du coût élevé de fabrication des pièces, les aubes devraient être réparées plusieurs fois avant d'être mises au rebut. Dans ce travail, un procédé de mise en forme a été évalué dans ce sens. Il s'agit de l'électrophorèse qui est une technique bien adaptée au dépôt sur pièces complexes. L'objectif de ces investigations a donc été double : tout d'abord créer de nouveaux systèmes de barrières thermiques avec des propriétés anti-CMAS par électrophorèse puis réparer les barrières thermiques EBPVD endommagées et leur déposer une couche protectrice anti-CMAS par ce même procédé. Cet aspect « procédé » sera abordé en dernière partie de ces travaux.

**Mots clés :** *barrières thermiques, CMAS, sol-gel, électrophorèse, oxydation cyclique*

## Abstract

In the aeronautics sector, environmental concerns are becoming increasingly important. Engine manufacturers are looking for innovative solutions to increase efficiency while lowering costs.

The objective is to optimize thermal conductivity and durability with the cyclic oxidation resistance. In this perspective, new thermal barrier systems synthesized by the sol-gel route from commercial powders, ceramics with various form factors and pore-forming agents have been implemented and evaluated. Some systems are a lifetime higher than 1000 cycles in cyclic oxidation.

However, this increase in the operating temperatures of the engines induces an increase in the temperature of the surfaces of the thermal barriers and can generate further degradations of the complete system: the corrosion by CMAS. To overcome these disadvantages, it is possible to develop anti-CMAS coatings capable of reacting with CMAS compounds before they have a detrimental effect on the integrity of the thermal barrier. In this study, we were particularly interested in anti-CMAS protective coatings based on yttria and pyrochlore systems, which were tested on industrial thermal barriers realized by EBPVD.

Moreover, the processes we have developed, based on the sol-gel path, allow us, because of their ease of implementation, to envisage promising prospects in terms of repair of damaged thermal barriers. Indeed, given the high cost of manufacturing parts, the blades should be repaired several times before being discarded. In this work, a shaping process has been evaluated in this direction. This is electrophoretic deposition which is a technique allowing to deposit on complex parts. The objective of these investigations was therefore twofold: firstly to create new thermal barrier systems with anti-CMAS properties by electrophoretic deposition and then to repair the damaged EBPVD thermal barriers and to deposit an anti-CMAS protective layer by this same process. This "process" aspect will be discussed at the end of this work.

**Key words:** *thermal barrier coatings, CMAS, sol gel, electrophoretic deposition, cyclic oxidation*