

UNIVERSITE DE LIMOGES

Faculté des Sciences et Techniques

Ecole Doctorale Sciences Technologie Santé n°258

Sciences des Procédés Céramiques et de Traitements de Surfaces (UMR 6638)

Thèse n° 52-2005

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES

Discipline : Matériaux Céramiques et Traitements de Surface

Présentée et soutenue publiquement par

Aurélien TRICOIRE

Le 19 octobre 2005

Barrières thermiques fissurées verticalement par projection
plasma pour applications aéronautiques : compréhension des
phénomènes, réalisation et caractérisation des dépôts

Thèse dirigée par Michel Vardelle et Pierre Fauchais

Rapporteurs : Rémy MEVREL, Directeur de recherche, ONERA, Châtillon
Daniel MORVAN, Professeur, ENSCP, Paris

Examineurs : Pierre FAUCHAIS, Professeur, Université de Limoges
Tapio MÄNTYLÄ, Professeur, Université de Tampere, Finlande
Michel VARDELLE, Professeur, Université de Limoges

Invités : Roger ARON, Ingénieur, ADEME, Paris
Justine MENUÉY, Ingénieur, SNECMA Services, Châtellerault
Christian RAMADE, Ingénieur, SNECMA Services, Châtellerault

Nous n'héritons pas la terre de nos ancêtres,
nous l'empruntons à nos enfants

Antoine de St-Exupéry

Note : du fait de son caractère confidentiel, cette thèse a été tronquée. En outre, les échelles concernant les paramètres de tir et les caractéristiques des fissures sont normalisées.

Remerciements

Ce travail a été effectué au sein du Laboratoire Sciences des Procédés Céramiques et Traitements de Surfaces de Limoges en étroite coopération avec la société SNECMA Services et l'Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie. Je remercie ces deux sociétés pour avoir financé ces travaux.

Tout d'abord, je tiens à remercier mes directeurs de thèse, les Professeurs Michel Vardelle et Pierre Fauchais, pour l'aide précieuse et les conseils éclairés dont ils m'ont fait part au cours de ces trois années.

Que Frédéric Braillard, André Malié, Justine Menuey et Christian Ramade de SNECMA Services, trouvent dans ces quelques mots l'expression de ma sincère reconnaissance pour m'avoir guidé dans ce travail et avoir accepté de faire parti de mon jury. Merci également à Per Bengtsson pour ses conseils et le suivi de cette étude.

Je souhaite également exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur Rémy Mevrel de l'ONERA, et à Monsieur le Professeur Daniel Morvan de l'ENSCP pour avoir accepté d'examiner mon travail en tant que rapporteurs.

I would also like to thank Professor Tapio Mäntylä, from the University of Tampere, Finland, for having come from so far to judge my work and hear my PhD defence.

A Monsieur Roger Aron de l'ADEME, je présente mes remerciements pour l'intérêt qu'il a témoigné à mes recherches en me faisant l'honneur de participer au jury.

Je tiens également à remercier tous les thésards et maintenant docteurs du laboratoire qui ont rendu par leur joie de vivre la réalisation de ce travail plus agréable : Julie et (Dr.) Seb, pour m'avoir supporté et soutenu durant ces trois années, Elise pour avoir subi mon côté tyrannique lors de l'encadrement de son DEA, François pour m'avoir fait beaucoup rire lors de sa magnifique présentation à Bâle, mais également Béa, Cécile, (Dr) Carmen, Claire, (Dr) Gwen, p'tit Seb, Viking, Ramun, Cédric, (Dr) David, (Dr) Christophe, (Dr) Jérôme, (Dr) Eric, (Dr) Cyril, Nicolas, (Dr) Ricardo, (Dr) Asif, (Dr) Robert, (Dr) Thibault, (Dr) Hervé, Gustavo, Fadhel, Nabil et Yann. Qu'ils soient tous assurés de ma sincère amitié.

Ces remerciements ne seraient pas complets sans Bernard Pateyron, pour son aide précieuse concernant les calculs thermiques effectués pour l'empilement des lamelles, Gilles Rochette et Nicolas Lory, que j'ai dérangé trop souvent pour la réalisation dans l'urgence de pièces nécessaires au développement technique des dispositifs expérimentaux, Pierre Carles pour la netteté des images MEB à forts grossissements, Jérôme Lemaitre et Fabien Husson pour leur aide lors de l'utilisation du Multicoat à l'ENSIL, Stéphane Fauvert pour son incroyable facilité à piloter le robot à Châtellerault, Gaëlle Peyrat pour sa gentillesse, Eliane Jallot et Valérie Pineau à l'ADEME d'Angers, Nicole Coiffe et Nadine Tchэфfranov au SPCTS à Limoges, pour leur aide dans les démarches administratives.

Enfin je voudrais témoigner ma reconnaissance à tous ceux dont j'ai croisé le chemin en particulier, à Pavel Ctibor, Pavel Rohan, Jiři Nohava, Alain Denoirjean, Alain Grimaud, Pascal Tristant, Christelle Tixier, Gilles Mariaux, Sandrine Verdeau.

Je souhaite également faire part de mon immense gratitude et de mon amour envers Anne qui m'a aidé à tenir bon dans les moments de doute. Que mes parents soient également remerciés pour le soutien moral qu'ils m'ont apportés.

ADEME



Résumé

Les barrières thermiques sont utilisées pour protéger les pièces sous-jacentes de la chaleur. Elles sont généralement constituées d'une sous-couche métallique résistante à l'oxydation et à la corrosion à chaud, et d'une couche céramique thermiquement isolante, usuellement de la zircone partiellement stabilisée à l'yttrine. Deux techniques sont utilisées au niveau industriel. La projection par plasma permet l'obtention de structures lamellaires présentant une faible conductivité thermique, mais accommodant peu les contraintes induites par la différence de dilatation entre le substrat et la zircone. Les dépôts en phase vapeur assistée par faisceau d'électrons résultent en une structure colonnaire permettant de mieux accommoder ces contraintes et ainsi d'étendre la durée de vie des dépôts, mais présentant une conductivité thermique plus élevée.

Les travaux présentés dans le mémoire ont pour but l'obtention de dépôts projetés fissurés en une seule passe, destinés à augmenter leur durée de vie. Le contrôle de la densité de fissures est possible en ajustant les paramètres de tir. Ces dernières sont le résultat d'un important gradient thermique dans le dépôt en formation, générant un niveau de contraintes tel qu'il provoque la fissuration du dépôt. La structure des dépôts se compose de trois zones : une lamellaire au voisinage de la sous-couche, une zone centrale se composant de colonnes issues de la solidification du bain liquide de zircone, et une troisième comportant à la fois des lamelles et des colonnes provenant de l'empilement de gouttelettes ayant évolué en périphérie du jet de particules.

Mots-clés : barrières thermiques, projection plasma, zircone, dépôts fissurés, contraintes

Abstract

Thermal barrier coatings are used to protect parts from heat. They are generally composed of two layers, one metallic layer providing heat corrosion and oxidation resistance, and one thermally insulating ceramic layer. Two different techniques are industrially used. Plasma spray results in a lamellar structure granting a low thermal conductivity, but with a low thermal expansion compliance. Electron Beam Physical Vapour Deposition generates a columnar structure allowing a better accommodation of the thermal expansion stresses, entailing a improved lifetime of the coating, but with a higher thermal conductivity.

The aim of this work is the generation of macrocracked plasma sprayed coatings made in one thick pass, in order to improve part lifetime. These coatings result from an important through the coating thermal gradient during deposition, entailing such a stress level that macrocracks are generated. The control of the crack density is possible by adjusting the spray parameters. The coatings exhibit a three-zone structure: lamellae neighbouring the bondcoat, a columnar central part resulting from the zirconia liquid bath solidification, and a mixed lamellar columnar zone coming from the pilling up of the droplets travelling in the periphery of the particle jet.

Keywords: thermal barrier coatings, plasma spray, zirconia, macrocracked coatings, stresses

Table des matières

Introduction	1
I Etude bibliographique	5
I.1 Les systèmes barrières thermiques : généralités	5
I.1.1 Description d'un système barrière thermique	5
I.1.2 Fonctionnement d'un système barrière thermique	7
I.1.3 Evolution des systèmes barrières thermiques	13
I.1.4 Limites	15
I.2 Réalisation de barrières thermiques lamellaires	17
I.2.1 Principe de la projection plasma	17
I.2.2 Structure et propriétés des dépôts	19
I.2.3 Limites de la technique	22
I.3 Réalisation des barrières thermiques colonnaires	23
I.3.1 Principe de la construction des dépôts sous vide	23
I.3.2 Les différentes techniques	25
I.3.3 Structure et propriétés des dépôts	28
I.3.4 Limites de la technique	31
I.4 Dépôts obtenus par retraitement laser	31
I.4.1 Principe de la technique	31
I.4.2 La refusion <i>a posteriori</i>	33
I.4.3 Refusion <i>in situ</i>	34
I.4.4 Limites du procédé	35
I.5 Conclusions bibliographiques	36
I.5.1 Comparatif entre les différentes techniques	36
I.5.2 Axes de recherche développés	40
Références bibliographiques du chapitre I	42
II Dispositif expérimental	49
II.1 Réalisation de barrières thermiques verticalement fissurées par projection plasma....	49
II.1.1 Dispositif de projection	49

II.1.2 Contrôle en ligne du tir	51
II.1.3 Mesures de contraintes	55
II.1.4 Méthodologie d'analyse des dépôts	59
II.2 Matériaux utilisés	60
II.2.1 Substrats	60
II.2.2 Sous-couche	61
II.2.3 Zircone yttrée	61
II.3 Techniques de caractérisation utilisées	63
II.3.1 Microscopie	63
II.3.2 Mesures de conductivité thermique	64
II.3.3 Test de résistance au cyclage thermique	65
II.3.4 Essais mécaniques	66
Références bibliographiques du chapitre II	68
III Réalisation de barrières thermiques fissurées par projection plasma	71
III.1 Obtention de barrières thermiques verticalement fissurées par projection plasma : remarques générales	71
III.2 Expériences préliminaires	73
III.2.1 Réalisation d'un premier échantillon	73
III.2.2 Etude paramétrique	75
III.3 Génération des dépôts	82
III.3.1 Observation de la structure d'un dépôt	82
III.3.2 Formation d'un cordon	85
III.3.3 Evolution de la température de surface en fonction des conditions de tir	87
III.3.4 Formation du dépôt	90
III.3.5 Evolutions de la structure des dépôts avec les paramètres de tir : analogies entre des dépôts fissurés et des lamelles étalées	91
III.3.6 Apparition et propagation des fissures dans le dépôt	95
III.3.7 Mesures de contraintes de dépôt	98
III.3.8 Synthèse des observations	101
III.4 Calculs du refroidissement des dépôts	102
III.4.1 Modèle utilisé	102

III.4.2 Résultats.....	104
III.5 Plan d'expériences.....	106
III.6 Caractérisation des propriétés fonctionnelles des dépôts.....	116
III.6.1 Rugosité.....	116
III.6.2 Microdureté.....	116
III.6.3 Conductivité thermique.....	118
III.6.4 Résistance au cyclage thermique.....	120
III.6.5 Résistance à la mise en tension ou en compression.....	122
III.7 Conclusions concernant les barrières thermiques fissurées.....	126
Références bibliographiques du chapitre III.....	128
IV Conclusions et perspectives.....	129

Liste des tableaux

Tableau I-1 : comparatif des principales techniques de réalisation de barrière thermique	39
Tableau III-1 : analogies observées entre une lamelle étalée et un dépôt fissuré	94
Tableau III-2 : paramètres maintenus constant lors des calculs.....	104
Tableau III-3 : paramètres de tir utilisés lors des essais du plan d'expériences	106
Tableau III-4 : conditions expérimentales utilisées pour les essais mécaniques	116
Tableau III-5 : conditions expérimentales de réalisation des dépôts	123

Liste des figures

Figure I-1 : évolution des émissions d'un réacteur en fonction de la température de combustion [LEF]	7
Figure I-2 : schéma d'une barrière thermique. L'échelle dimensionnelle des différentes couches n'est pas respectée. A droite, le profil de température est représenté à travers les couches	8
Figure I-3 : phases cristallographiques de la zirconite	9
Figure I-4 : mécanismes d'oxydation de la sous-couche [STÖ99].....	12
Figure I-5 : évolution des températures supportées par les aubes en fonction de leur conception [SOE95]	13
Figure I-6 : évolution des températures des turbines et année d'introduction dans les moteurs Rolls Royce [RIC93].....	14
Figure I-7 : mécanismes de dégradation d'une barrière thermique projetée [NER87].....	16
Figure I-8 : conductivité électrique d'un plasma en fonction de son enthalpie	18
Figure I-9 : schéma de principe de la projection plasma.....	19
Figure I-10 : exemple de structure lamellaire d'un dépôt de zirconite obtenu par projection plasma [IPP]	20
Figure I-11 : exemple de lamelle de zirconite sur substrat Hastelloy X: sous (gauche) et au dessus (droite) de la température de transition.....	20
Figure I-12 : énergie libre d'un germe en fonction de sa taille [HID03]	23
Figure I-13 : modèle de croissance des dépôts sous vide [HID03]	24
Figure I-14 : principe du dépôt chimique en phase vapeur [HAU03].....	25
Figure I-15 : schéma de principe de l'EBPVD	26
Figure I-16 : schéma de principe de la PECVD	27
Figure I-17 : schéma de principe de l'EBDVD	28
Figure I-18 : morphologie des dépôts physiques en phase vapeur en fonction de la température du substrat et la pression dans l'enceinte [MOV69 à gauche, THO77 à droite]	29
Figure I-19 : exemple de structure colonnaire obtenue par EBPVD [NIC99]	30
Figure I-20 : exemple de structure en couche obtenue en changeant la polarisation du substrat (gauche) et à partir de deux matériaux (ZrO_2 en blanc, CeO_2 en gris) (droite)	31
Figure I-21 : principe de la refusion laser <i>a posteriori</i>	33

Figure I-22 : exemple de dépôt refondu par laser ($ZrO_2-7wt\%Y_2O_3$) [ANT03].....	34
Figure I-23 : principe de la refusion laser in situ [CHW02]	34
Figure I-24 : exemple de structure retraitée <i>in situ</i> [CHW02, ANT04]	35
Figure I-25 : structure des dépôts obtenus par projection thermique (haut) et sous vide EBPVD (bas).....	38
Figure I-26 : évolution du flux thermique en fonction de la distance de tir pour une plasma Ar- 25% H_2 (tuyère de 7 mm de diamètre) [MON92]	41
Figure II-1 : vue de la torche F4-MB (gauche) et de la tuyère utilisée (droite).....	49
Figure II-2 : vue du robot sur lequel sont fixés la torche (bleue) et le SDC (rouge). En arrière plan, le distributeur de poudre 9MP-CL.....	50
Figure II-3 : vue d'ensemble: armoire de contrôle des gaz (gauche), dispositif de contrôle du SDC (centre) et Multicoat (droite)	50
Figure II-4 : profil type de répartition de la poudre dans un jet de plasma	53
Figure II-5 : exemple d'évolution temporelle de l'intensité lumineuse maximale (gauche) et de la déviation du jet de particules (droite).....	53
Figure II-6 : schéma de principe du contrôle en ligne à l'aide du SDC.....	54
Figure II-7 : schéma de principe de la mesure des vitesses et températures des particules en vol à l'aide du SprayWatch.....	55
Figure II-8 : schéma du montage expérimental.....	56
Figure II-9 : relation entre la flèche de la cible et son rayon de courbure R dans l'hypothèse d'une déformation sphérique.....	56
Figure II-10 : déformation d'une barette pendant et après projection de zircone.....	57
Figure II-11 : évolution de la flèche et de la température de surface de la barrette pendant la projection.....	58
Figure II-12 : définition de la largeur d'une fissure.....	60
Figure II-14 : granulométrie en volume de la poudre NiCrAlY	61
Figure II-16 : granulométrie en volume de la poudre de zircone.....	62
Figure II-17 : cyclage thermique subi par les échantillons	65
Figure II-18 : principe de l'essai de pliage (gauche), exemple d'éprouvette en fin d'essai (droite).....	67
Figure II-19 : principe de l'essai de pliage (haut), photo du dispositif (bas gauche), exemple d'éprouvette en fin d'essai (bas droite)	67

Figure III-1 : évolution de la conductivité thermique du plasma en fonction de sa température pour différentes compositions de gaz plasmagène.....	74
Figure III-2 : fractographie (haut) et coupe polie (bas) d'un dépôt colonnaire fissuré.....	75
Figure III-3 : mise en évidence de la mauvaise adhérence entre deux passes successives	76
Figure III-4 : évolution de la température des particules en vol en fonction de la distance de tir	77
Figure III-5 : évolution de la vitesse des particules en vol en fonction de la distance de tir ...	77
Figure III-6 : évolution de la structure des dépôts en fonction de la fraction volumique d'hydrogène. gauche faible pourcentage d'H ₂ , droite fort pourcentage d'H ₂ (distance de tir intermédiaire, vitesse de torche faible)	78
Figure III-7 : effet de la distance de tir sur la densité de fissures et leur largeur (vitesse de torche faible, débit de poudre moyen, fraction volumique d'hydrogène élevée).....	79
Figure III-8 : évolution de la microstructure des dépôts en fonction de la distance de tir courte à gauche, grande à droite (vitesse de torche faible, fraction volumique d'hydrogène élevée)	80
Figure III-9 : effet de la vitesse de la torche sur la densité de fissures et leur largeur (distance de tir intermédiaire, débit de poudre moyen, fraction volumique d'hydrogène élevée) ..	81
Figure III-10 : effet de la vitesse de la torche sur la densité de fissures et leur largeur (distance de tir courte, débit de poudre moyen, fraction volumique d'hydrogène élevée)	81
Figure III-11 : évolution de la taille des colonnes dans le dépôt en fonction de la vitesse de torche. gauche intermédiaire, droite élevée (%H ₂ grand, distance de tir courte).....	82
Figure III-12 : fractographie d'un dépôt montrant le frittage local entre lamelles (vitesse de la torche élevée, distance de tir courte, fraction d'hydrogène élevée).....	83
Figure III-13 : fractographie d'un dépôt présentant la structure colonnaire d'un dépôt (vitesse de la torche élevée, distance de tir courte, fraction d'hydrogène élevée)	83
Figure III-14 : fractographie d'un dépôt à faible densité de fissures, montrant une structure lamellaire avec quelques domaines de frittage (vitesse de la torche intermédiaire, distance de tir longue, fraction d'hydrogène faible)	84
Figure III-15 : fractographie d'un dépôt standard montrant la structure lamellaire de l'ensemble (vitesse de la torche très grande, distance de tir longue, fraction d'hydrogène intermédiaire, courant d'arc réduit, plusieurs passes).....	84
Figure III-17 : schéma représentant un cordon de dépôt.....	85

Figure III-18 : mécanisme de croissance d'un cordon de dépôt basé sur l'évacuation de la chaleur dans le dépôt, expliquant la structure obtenue (en rouge : flux thermique apporté par le plasma et les particules, en vert : flux thermique évacué)	87
Figure III-19 : évolution de la température de surface de l'échantillon en fonction de la distance de tir (vitesse de la torche intermédiaire).....	88
Figure III-20 : évolution de la température de surface de l'échantillon en fonction de la vitesse de la torche (distance de tir courte)	88
Figure III-21 : évolution de l'épaisseur du dépôt en fonction de la distance de tir (vitesse de la torche intermédiaire)	89
Figure III-22 : évolution de l'épaisseur du dépôt en fonction de la vitesse de la torche (distance de tir courte)	90
Figure III-23 : représentation du recouvrement de deux cordons successifs conduisant à la formation de la troisième zone du dépôt	91
Figure III-24 : fractographie d'un dépôt faisant apparaître le recouvrement des cordons.....	91
Figure III-25 : évolution du réseau de microfissures au sein d'une lamelle et de microfissures dans un dépôt en fonction de la vitesse de la torche (gauche : faible, droite : intermédiaire)	92
Figure III-26 : évolution de la taille des colonnes dans le dépôt en fonction de la vitesse de torche. Haut gauche intermédiaire, haut droite élevée, bas très élevée.....	93
Figure III-27 : exemple de microcolonnes au sein d'une lamelle étalée de zircone.....	93
Figure III-28 : évolution de la taille des macrocolonnes en fonction de la vitesse de la torche	94
Figure III-29 : réseau de microfissures au sein d'une lamelle (gauche) et macrocolonnes (droite). Mêmes conditions de tir	95
Figure III-30 : schéma de principe et cliché MEB de la structure d'un dépôt fissuré réalisé en une seule passe	96
Figure III-31 : mécanismes de génération et de propagation d'une fissure dans un dépôt présentant une densité de fissure relativement élevée.....	97
Figure III-32 : mécanismes de génération et de propagation d'une fissure dans le dépôt présentant une densité de fissure relativement faible.....	97
Figure III-33 : exemple de courbe enregistrée lors de la mesure des contraintes	98
Figure III-34 : résultats de la densité de fissure (haut) et de la contrainte de dépôt (bas) en fonction des différents paramètres	100

Figure III-35 : résultats de la contrainte thermique (haut) et de la température de surface en cours de dépôt en fonction des différents paramètres (bas).....	100
Figure III-36 : relation entre la densité de fissures dans les dépôts et la contrainte de dépôt	101
Figure III-37 : schéma de croissance des couches dans le modèle thermique, en 7 feuillets	103
Figure III-38 : schéma du modèle thermique en 1D en 7 feuillets.....	103
Figure III-39 : résultat du calcul concernant 200 lamelles de 1 μm d'épaisseur	105
Figure III-40: effet des paramètres d'entrée sur la densité de fissures	107
Figure III-41 : effet des paramètres d'entrée sur la largeur des fissures.....	108
Figure III-42 : corrélation entre largeur et densité de fissures	109
Figure III-43 : corrélations entre facteurs (10 plus importantes)	110
Figure III-44 : schéma présentant la lectures des résultats en pseudo six dimensions du plan d'expériences	111
Figure III-45 : représentation en pseudo 6 dimensions de la réponse obtenue pour la densité de fissures (température de substrat < T_m).....	112
Figure III-46 : représentation en pseudo 6 dimensions de la réponse obtenue pour la densité de fissures (température de substrat > T_m).....	113
Figure III-47 : représentation en pseudo 6 dimensions de la réponse obtenue pour la largeur des fissures (température de substrat < T_m).....	114
Figure III-48 : représentation en pseudo 6 dimensions de la réponse obtenue pour la largeur des fissures (température de substrat > T_m).....	115
Figure III-49 : microdureté des dépôts en fonction de la densité de fissures.....	117
Figure III-50 : dureté et densité de fissures en fonction de la distance de tir (à gauche) et de la vitesse relative torche substrat (à droite).....	118
Figure III-51 : évolution de la dureté en fonction du type de microstructure	118
Figure III-52 : résultats des mesures de densité de la zircone en fonction de la technique de dépôt.....	119
Figure III-53 : résultats des mesures de conductivité thermique en fonction de la technique de dépôt.....	119
Figure III-54 : résultats des essais de cyclage thermique de la barrière thermique en fonction de la technique de dépôt	121
Figure III-55 : coupes polies de dépôt de densité de fissures faible (gauche) et élevée (droite) après cyclage thermique	121

Figure III-56 : couche oxyde développée à l'interface zircone / NiCrAlY après cyclage thermique.....	121
Figure III-57 : fractographie de dépôts après cyclage thermique mettant en évidence la taille des colonnes (gauche) et la présence de nombreux trous dans celles-ci (droite).....	122
Figure III-58 : éprouvettes à la fin de l'essai de pliage. Conditions 0 (gauche), 1 (centre) et 3 (droite).....	123
Figure III-59 : éprouvettes après l'essai de compression. De haut en bas, conditions 0, 1, 2 et 3. De gauche à droite, angle de pliage faible, intermédiaire et maximal	125

Introduction

Durant les cinquante dernières années, le développement d'alliages opérant à hautes températures a entraîné l'augmentation des températures de fonctionnement des turbines à gaz et des turbines aéronautiques. Ceci a abouti à une amélioration importante à la fois de leur puissance et de leur rendement, ces deux valeurs étant très sensibles à la température de fonctionnement de la turbine. Par exemple, il a été montré qu'une augmentation de 170 °C de la température augmente la puissance moteur d'environ 5 %, et le rendement de 1 %. Les nouveaux développements sont limités par la difficulté de réaliser de nouveaux matériaux supportant des températures encore plus élevées, ce qui est d'autant plus vrai si l'on considère les matériaux constituant les parties chaudes des moteurs tels les aubes de turbine. Ces pièces doivent endurer des températures de gaz très élevées, un environnement favorisant l'oxydation et la corrosion à chaud, des charges mécaniques extrêmes (principalement dues à la force centrifuge), et des impacts de corps étrangers à très hautes vitesses. Les nouveaux matériaux pour aubage doivent donc présenter le meilleur compromis possible entre tenue en température, résistance à l'oxydation et à la corrosion, et propriétés mécaniques à chaud.

Le choix se porte actuellement sur les superalliages base nickel. Ils possèdent de bonnes propriétés mécaniques à des températures élevées (> 1000 °C). De nombreux développements portant sur l'augmentation de la température maximale de fonctionnement de ces alliages ont abouti à une amélioration de la température de fonctionnement des turbines. Ces efforts ont porté sur le raffinage de la composition, la solidification à croissance dirigée et la mise au point d'alliages monocristallins. Ces développements ont abouti à des avancées significatives au niveau de la performance de ces matériaux, mais apparaissent limités dans la mesure où ils opèrent à des températures égales à 90 % de leur point de fusion.

Comme la température des gaz entrant dans les turbines n'a cessé d'augmenter, la rupture par fatigue thermique a pu être évitée en refroidissant les pièces. Ceci est possible en réalisant des conduits à l'intérieur des pièces, dans lesquels de l'air comprimé est injecté. Des trous sortant de la pièce permettent de créer un film d'air à la surface de celle-ci. Cependant, cet air refroidit aussi les gaz de combustion, et est donc néfaste à l'amélioration du rendement

des turbines. Cet inconvénient a pu être évité en améliorant le design et la géométrie des circuits de refroidissement. Ces techniques semblent avoir atteintes elles-aussi leurs limites.

La dernière approche considérée est l'utilisation d'un système barrière thermique (BT) afin de protéger la pièce, et ainsi de permettre l'utilisation de gaz de combustion à des températures plus élevées. Le système BT consiste en une sous-couche métallique qui forme une protection contre l'oxydation et la corrosion par formation d'alumine, et une couche thermiquement isolante en céramique (généralement de la zircone stabilisée à l'yttrine). Ces dépôts fournissent une protection thermique et chimique principalement contre l'oxydation entre les gaz chauds et les pièces refroidies par air. Le système BT diminue la température de surface de la pièce et permet ainsi aux superalliages de continuer à être utilisés. Ce système BT permet ainsi, soit une augmentation de la température des gaz de combustion, soit une réduction de la quantité d'air nécessaire au refroidissement des pièces, ce qui résulte en une amélioration de la performance de la turbine, ou en une augmentation de la durée de vie de la pièce à la température de fonctionnement. De nos jours, seule la seconde possibilité est utilisée, mais des recherches sur les systèmes BT pourraient éventuellement amener à augmenter la température de fonctionnement des moteurs.

L'utilisation et les propriétés d'un système BT sont fonction de leurs structure, composition, morphologie et adhésion à la surface du métal sur lequel il est appliqué. Ceci résulte du fait que la couche céramique est poreuse, et que les pores doivent réduire la conductivité thermique et améliorer l'accommodation de contraintes de la couche. Ainsi, les propriétés de la couche céramique dépendent très fortement de la morphologie des pores, qui dépend elle-même de la technique utilisée pour réaliser le dépôt. Des méthodes de dépôt économiques, permettant un bon contrôle de la morphologie du dépôt sont donc recherchées.

Actuellement, les systèmes BT sont appliqués soit par dépôt physique en phase vapeur assisté par faisceau d'électron (EBPVD pour Electron Beam Physical Vapour Deposition), soit par projection par plasma. Ces techniques sont utilisées dans les moteurs aéronautiques pour étendre la durée de vie des pièces, mais pas encore pour augmenter le rendement des turbines. Ceci est dû au phénomène de spallation ou de décollement occasionnel du dépôt (« spallation » en anglais), réduisant l'efficacité de la protection, et conduit à une rupture prématurée de la pièce. La cause de cette absence de fiabilité reste peu claire, cependant, il

apparaît nécessaire de développer de nouvelles approches offrant un meilleur contrôle des propriétés des dépôts.

L'objectif de cette thèse consiste à réaliser des BT fissurées par projection plasma conventionnelle. En effet, les fissures permettent de mieux accommoder les contraintes induites par la différence de coefficient de dilatation thermique de la céramique et du métal, lors des cyclages thermiques subis par la pièce. La finalité de ce procédé est de permettre d'appliquer une retouche locale sur une BT EBPVD, sans avoir à effectuer une reprise complète du dépôt. Cette solution serait moins coûteuse, et permettrait d'augmenter les rendements de dépôt, et donc de réduire les quantités de matière première utilisées.

La première partie de ce travail s'attachera à présenter le principe de fonctionnement des barrières thermiques. Chaque couche, du substrat aux gaz de combustion, sera explicitée. Les différentes techniques de dépôts utilisées au niveau industriel, ou encore en développement, seront également présentées : projection par plasma, EBPVD et dépôts assistés par laser. Un comparatif de ces techniques et des propriétés des dépôts sera établi, et l'intérêt de dépôts fissurés verticalement sera abordé.

Les dispositifs expérimentaux et la méthodologie utilisés pour mener à bien cette étude, tant au niveau du procédé que des techniques de caractérisation des dépôts et des particules, feront l'objet du deuxième chapitre.

La troisième partie sera consacrée à la présentation des résultats expérimentaux concernant l'élaboration de barrières thermiques fissurées verticalement, réalisée par projection plasma de passe épaisse ($> 100 \mu\text{m}$). La détermination des paramètres de projection à l'origine de la formation des fissures constituera la première étape. La seconde sera l'observation de la microstructure particulière des dépôts et proposera des hypothèses expliquant la formation du dépôt et des fissures. Dans un troisième temps, des mesures de contraintes de dépôt permettront d'établir l'origine des fissures dans les dépôts. La dernière partie de ce chapitre présentera quelques propriétés mécaniques et thermiques de ces dépôts.

Enfin, nous concluons cette étude et aborderons les perspectives offertes par la poursuite de ce travail.

I Etude bibliographique

I.1 Les systèmes barrières thermiques : généralités

I.1.1 Description d'un système barrière thermique

Les barrières thermiques (BT) sont des matériaux thermiquement isolants déposés sur des composants à protéger de la chaleur. Elles sont généralement présentes sur des pièces métalliques situées dans les parties chaudes des moteurs (aubes de turbine, chambres de combustion, têtes de pistons, soupapes, conduits de transition, etc.). C'est ainsi qu'on les retrouve dans les moteurs à usage maritime et aéronautique [WIG98, MUT97, BOS97, KVE98] ou encore dans les applications de production d'énergie [HOL92].

On parle de « systèmes barrières thermiques », car ils sont composés de plusieurs couches. Outre la fonction d'isolation thermique, ils ont également une autre fonction annexe : ils doivent protéger la pièce contre l'oxydation et la corrosion à chaud. C'est pourquoi les recherches de ces 25 dernières années ont conduit à l'adoption d'un système multicouche pour remplir ces objectifs. Cependant, il n'existe pas de composition universelle de dépôt permettant de satisfaire à toutes les conditions rencontrées, et il existe donc un grand nombre de compositions et de morphologies différentes pour ces dépôts.

La couche supérieure, en céramique doit avoir une faible conductivité thermique ($< 2 \text{ W/m.K}$), et présenter un coefficient de dilatation thermique le plus proche possible de celui du substrat afin de limiter les contraintes dues à la différence entre les coefficients de dilatation thermique du substrat et du dépôt. Elle doit enfin être à même de conserver ses propriétés, en particulier sa conductivité thermique, pendant de longues périodes d'exposition au milieu à haute température.

Une couche résistante à l'oxydation et à la corrosion à chaud (SC pour sous-couche), est intercalée entre la couche céramique et le substrat pour le protéger des dégradations qui pourraient être induites par l'agressivité du milieu environnant. Elle doit rester peu contrainte et stable dans le temps, et surtout, doit adhérer au substrat quelle que soit la température et la

durée d'exposition à cette température. Elle doit également présenter une surface adhérente pour la couche céramique.

Entre la sous-couche et la céramique, pour protéger la première de l'oxydation, une fine couche ductile et continue d'oxyde (généralement de l'alumine, de quelques centaines de nanomètres) se développe lors des expositions à des températures élevées en présence d'air. Afin de favoriser la croissance de cette couche, une étape de pré-oxydation de la sous-couche peut être réalisée avant le dépôt de la céramique. Cependant, comme la teneur en aluminium des substrats (superalliage base nickel, base titane, etc.) n'est pas suffisante pour former une telle couche, la sous-couche doit être riche en éléments aluminifères.

Les systèmes barrières thermiques sont utilisés dans différents environnements, correspondant à des applications particulières. Dans les moteurs diesels, les cycles sont très brefs, de l'ordre de 10^{-2} seconde, avec des températures maximales d'environ 500 °C. Par contre, les turbines terrestres utilisées pour la production d'énergie, doivent supporter des températures de 900 à 1100 °C, sur des cycles de plusieurs semaines, voire plusieurs mois. Enfin, les réacteurs aéronautiques doivent endurer des températures encore plus élevées (environ 1100-1300°C pour les moteurs civils, et des pics à 1500-1600 °C pour les militaires), pendant des cycles de quelques dizaines de minutes à plusieurs heures. Dans les moteurs aéronautiques, on distingue deux cas différents :

- Les parties tournantes, et tout particulièrement les aubes de turbine, au niveau desquelles la masse apportée par la barrière thermique doit être la plus réduite possible afin de limiter les charges dues à la force centrifuge. De tels dépôts sont réalisés par dépôts sous vide assistés par faisceau d'électrons, et ont généralement une épaisseur de l'ordre de 200 μm . La protection thermique permet de réduire d'environ 100 à 150 °C la température vue par la pièce.
- Les parties fixes, telles les conduits de transition et les chambres de combustion, n'ont en revanche pas de limite d'épaisseur. Cependant, les barrières thermiques appliquées excèdent rarement les 500 μm d'épaisseur. Elles sont appliquées par projection thermique, et permettent ainsi une diminution de la température de la pièce d'environ 200 °C (jusqu'à 300 °C pour des barrières thermiques épaisses de plus d'un millimètre).

Grâce à ces dépôts, le rendement des turbines est amélioré : en effet, la présence d'une barrière thermique autorise des combustions à plus haute température, et ainsi une meilleure utilisation du combustible. Il en résulte une diminution globale de la consommation en carburant (de l'ordre de 1% dans les réacteurs d'avions pour une augmentation de la température de combustion des gaz d'environ 100°C, par exemple). Cette réduction est très profitable, à la fois pour les exploitants des turbines car les coûts sont plus faibles, mais aussi pour l'environnement dans la mesure où le carburant est mieux décomposé, impliquant une diminution notable des rejets de particules de composés organiques volatils (hydrocarbures imbrûlés notés HC) et de monoxyde de carbone (CO) (Figure I-1). Indirectement, le rendement du moteur est également amélioré grâce à une réduction du débit d'air ou d'eau requis pour refroidir la pièce métallique sous-jacente. Enfin, les coûts de maintenance se trouvent également réduits du fait de la plus longue durée de vie du moteur, impliquant un entretien plus espacé dans le temps [STÖ99].

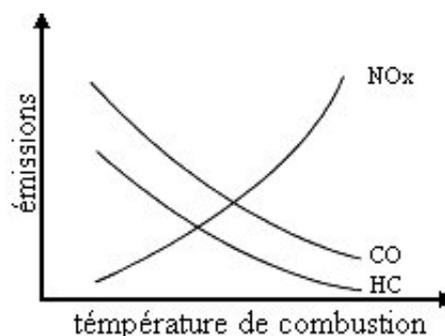


Figure I-1 : évolution des émissions d'un réacteur en fonction de la température de combustion [LEF]

I.1.2 Fonctionnement d'un système barrière thermique

On peut schématiser un système barrière thermique comme indiqué sur la Figure I-2, où chaque couche sera explicitée en détail ultérieurement.

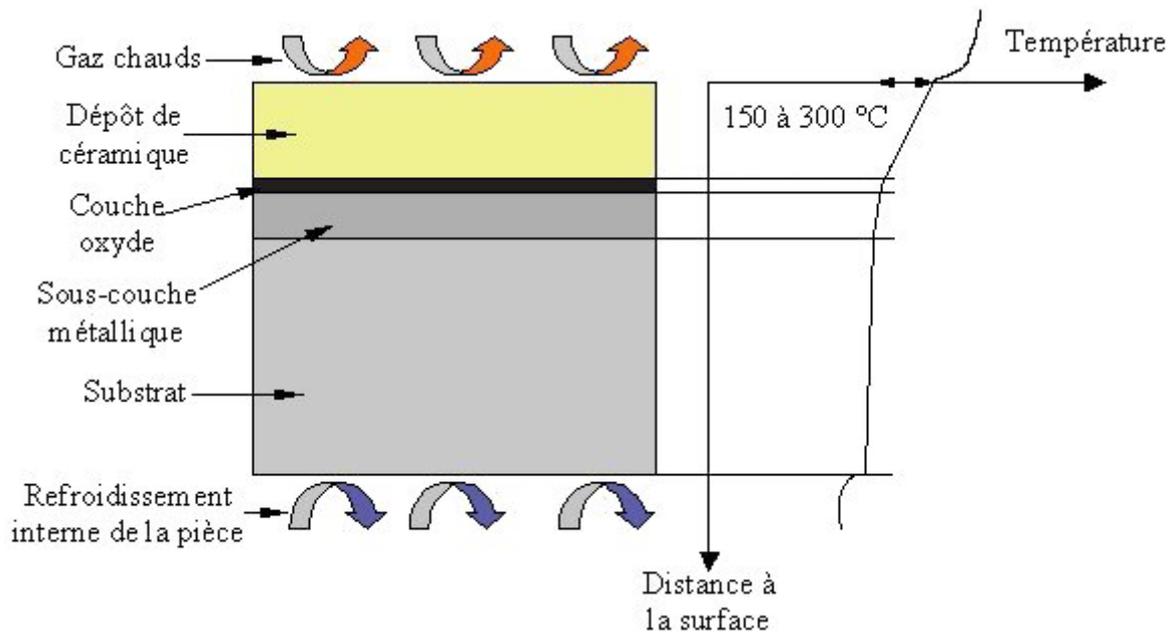


Figure I-2 : schéma d'une barrière thermique. L'échelle dimensionnelle des différentes couches n'est pas respectée. A droite, le profil de température est représenté à travers les couches

I.1.2.1 Les gaz chauds

Ce sont les produits de combustion du carburant (CO , CO_2 , H_2O , NO_x). On peut aussi y trouver du carburant mal décomposé (kérosène, gaz naturel ou pétrole), ainsi que ses impuretés (on trouve fréquemment des composés soufrés ou à base de vanadium). Les températures de cette zone varient selon l'application, et par conséquent selon le type de carburant employé : entre 400-500 °C pour les moteurs diesel, 900-1100 °C pour des turbines à gaz terrestres de production d'énergie, 1300-1500 °C pour les réacteurs d'avions civils, 1500-1600 °C, voire plus, pour les réacteurs d'avions militaires.

On comprend ici le rôle important que va jouer le système barrière thermique : non seulement il protège thermiquement la pièce métallique, sous-jacente dont la température de T_{aman} (température de ramollissement) excède rarement 1200-1300 °C pour les turbines et 600-700 °C pour les moteurs diesels, mais il joue également un rôle de protection chimique face à des milieux très agressifs et corrosifs.

I.1.2.2 La couche céramique

La zircone [BEE99] est souvent utilisée pour des applications de barrières thermiques, ainsi que de protection contre l'usure. Elle présente un haut point de fusion

(2680 °C), un coefficient de dilatation thermique important pour une céramique (7.10^{-6} K^{-1} pour la phase monoclinique, $12.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour la tétragonale) et une faible conductivité thermique (1,7 et 2,1 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, respectivement à 100 et 1300 °C pour la phase tétragonale). Elle est caractérisée par trois phases allotropiques : monoclinique jusqu'à environ 1100 °C, tétragonale (ou quadratique) de 1100 °C à 2370 °C et enfin cubique jusqu'à la température de fusion. Au refroidissement, la transformation de phase tétragonale - monoclinique vers 900 °C est de type martensitique, et s'accompagne d'un changement de volume conséquent de l'ordre de 4 à 6 %, ce qui est très dommageable pour le dépôt qui s'effrite immédiatement.

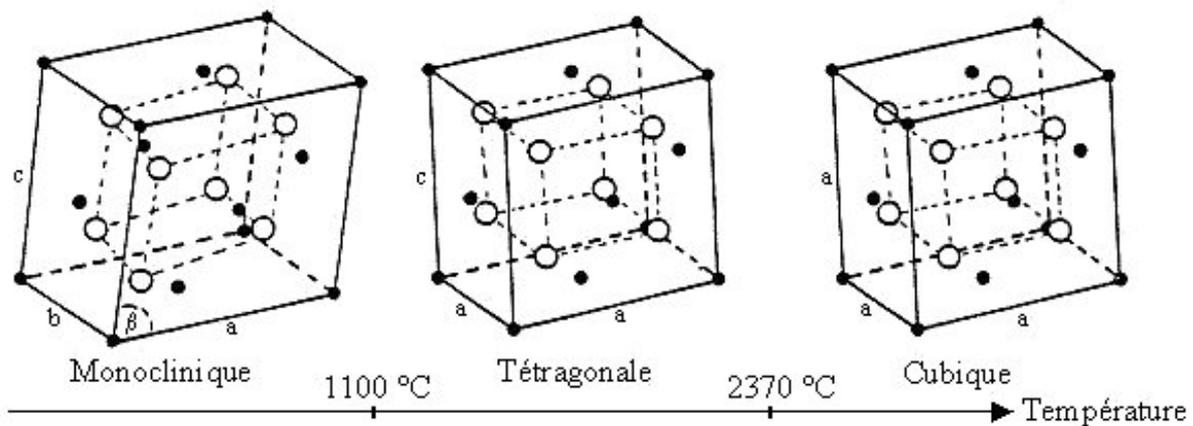


Figure I-3 : phases cristallographiques de la zircone

Afin de pallier à ce problème, il est nécessaire d'empêcher cette transformation en stabilisant totalement ou partiellement la phase tétragonale ; ceci est possible en ajoutant de l'yttrine Y_2O_3 qui forme une solution solide de substitution avec la zircone (Y^{3+} remplaçant aléatoirement Zr^{4+}), de la magnésie MgO , de la chaux CaO , de la cérine CeO_2 , de la dysprosie Dy_2O_3 ou de l'ytterbie Yb_2O_3 [STÖ04]. La présence d'un élément stabilisant permet la formation de la phase t' , phase tétragonale mais non transformable. Ainsi, la microstructure de la zircone est multiphasée à température ambiante. L'yttrine est le stabilisant le plus utilisé dans les turbines, parce que la magnésie, la chaux et la cérine tendent à se déstabiliser vers 700-800 °C. Ces stabilisants ont cependant une action limitée en température, car ils jouent également le rôle d'agent de frittage au-delà d'un certain point : ainsi, si MgO assure une bonne rétention de la phase tétragonale jusqu'à environ 900 °C, Y_2O_3 fait de même jusque vers 1400 °C. Par conséquent, si la zircone est exposée à des températures supérieures à ces valeurs, elle commence à se fritter, dégradant les propriétés thermiques et mécaniques, et la phase tétragonale se déstabilise progressivement en se transformant en phase monoclinique avec une variation de volume conséquente, catastrophique pour l'intégrité du dépôt. Il est

également possible de stabiliser la phase cubique de la zirconie en augmentant la quantité d'yttrine. On obtient ainsi de la zirconie totalement stabilisée à partir de 13 % en masse d'yttrine. Cependant, en raison du coût très élevé de l'yttrine – environ dix fois plus cher que la zirconie – cette solution n'est réservée qu'à quelques utilisations très particulières.

La couche supérieure des systèmes barrières thermiques des turbines terrestres et aéronautiques est actuellement majoritairement constituée de zirconie stabilisée à l'yttrine (8 % en masse).

I.1.2.3 La couche oxyde

Cette couche, entre la zirconie et la sous-couche, est composée principalement d'alumine α -Al₂O₃ formée à partir de 900 °C par l'oxydation de l'aluminium présent dans la sous-couche qui diffuse jusqu'à l'interface sous-couche céramique. Il est très important de former la phase α , car les phases de transition (θ et γ) sont perméables à l'oxygène. On trouve aussi les oxydes des éléments captant facilement l'oxygène tels le titane ou le silicium potentiellement présents dans la sous-couche. La couche oxyde sert à la fois à l'amélioration de l'adhésion du dépôt sur la sous couche, mais également de barrière qui empêche l'oxygène de diffuser vers la sous-couche ou le substrat. Afin de réduire au maximum l'oxydation, l'alumine doit être sous sa forme α qui est dense et présente un faible coefficient de diffusion de l'oxygène inférieur à celui des alumines de transition. Du fait de la perméabilité à l'oxygène de la couche de zirconie, la vitesse de formation de la couche oxyde ne présente pas de variations significatives entre une couche oxyde « nue » et une couche oxyde présente sous une couche de zirconie. Le coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'alumine de la couche oxyde est de l'ordre de $3,1 \cdot 10^{-15}$ m²/s, valeur supérieure à celle obtenue dans le cas d'alumine frittée [FOX04]. Par ailleurs, la formation de ces alumines de transition consomme beaucoup d'aluminium et génère des cavités à l'interface métal oxyde, sources de desquamation pouvant entraîner le décollement du dépôt. Si durant les premières heures d'oxydation les alumines de transition se forment d'abord (θ et γ), lorsque l'épaisseur atteint environ 300 nm, l'alumine se transforme alors en phase α à partir de 900 °C pour retourner vers son état thermodynamiquement stable [STR01].

I.1.2.4 La sous-couche

Elle sert d'intermédiaire entre les différents coefficients de dilatation thermique de la céramique et du substrat. Elle sert aussi de réservoir de l'élément aluminium qui développe la couche oxyde et protège le substrat de l'oxydation. L'aluminium présent dans la sous-couche est consommé par l'oxygène diffusant dans la couche de zircone pour former de l'alumine (Figure I-4). Deux compositions sont appliquées industriellement selon la méthode de dépôt de la couche céramique :

- un alliage MCrAlY, où M = Ni et / ou Co, généralement obtenu par projection par plasma d'arc soufflé sous air et à pression atmosphérique (APS), ou, si le cahier des charges l'impose, par projection par plasma d'arc soufflé sous pression partielle et / ou sous atmosphère contrôlée (VPS (pour « Vacuum Plasma Spray », ou LPPS (pour « Low Pressure Plasma Spray ») respectivement). La composition exacte de l'alliage est un compromis entre la meilleure résistance à l'oxydation et la meilleure résistance au décollement du dépôt, garantissant ainsi la plus grande durée de vie à la pièce [FRI95].
- un dépôt d'aluminiure ou d'aluminiure modifié platine, obtenu par aluminisation en phase vapeur et suivi d'une diffusion d'une partie de l'aluminium dans le substrat.

Dans les deux cas, le dépôt est suivi d'une étape d'oxydation superficielle afin de former la couche d'alumine. La durée de vie de la barrière thermique est plus étendue avec une sous-couche Al-Pt qu'avec un MCrAlY [GEL99, BRO93, NIU93].

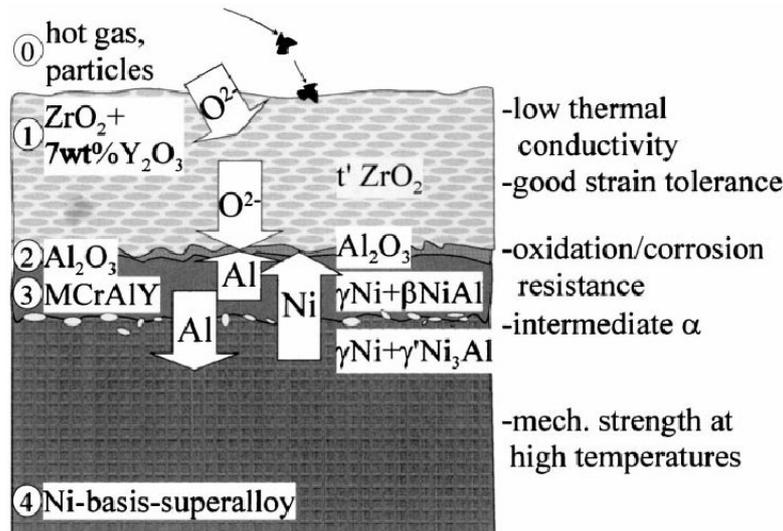


Figure I-4 : mécanismes d'oxydation de la sous-couche [STÖ99]

Afin de favoriser la formation d'une couche oxyde dense et protectrice, la sous-couche doit être la plus uniforme possible. Des dépôts de MCrAlY ont été réalisés par voie électrochimique, en immergeant les pièces dans des bain de Cr et Ni, contenant des précurseurs « CrAlY ». L'obtention d'une épaisseur uniforme (200 - 225 μm) a permis de dépasser les 1000 cycles à 1050 $^{\circ}\text{C}$ [KHA03]. La réalisation de dépôts nanostructurés de MCrAlY par HVOF a également conduit à la formation d'une couche dense d'alumine par le biais d'une dispersion fine d'oxydes qui favorise la nucléation de l'alumine [AJD03].

I.1.2.5 Le substrat

La nature du substrat dépend des applications envisagées. On retrouve des aciers inoxydables et des alliages base nickel pour les turbines terrestres, et des alliages base nickel ou titane ainsi que des superalliages pour les turbines aéronautiques. Plus les températures de travail sont élevées, et plus le substrat devra avoir un point de fusion élevé. C'est pourquoi, dans les moteurs d'avion, on retrouve des superalliages base nickel de type inconel ou rené, ou des alliages base titane.

I.1.2.6 Le refroidissement du substrat

Le substrat, lorsqu'il est exposé à de hautes températures (> 600 $^{\circ}\text{C}$) doit également être refroidi. Ceci est effectué grâce à l'écoulement turbulent d'air ou d'eau au dos de la pièce. Dans le cas d'une turbine, l'air du refroidissement provient directement du détournement de l'air entrant dans le compresseur, ce qui contribue ainsi à diminuer son

rendement ; d'où l'intérêt de systèmes barrières thermiques efficaces qui réduisent la quantité d'air détournée, et augmentent ainsi le rendement de la turbine. Dans le cas d'aubes de turbine, la conception même de l'aube a fait l'objet de nombreuses recherches. La solution utilisée de nos jours est la combinaison d'un refroidissement interne et de surface par création d'un film d'air (Figure I-5).

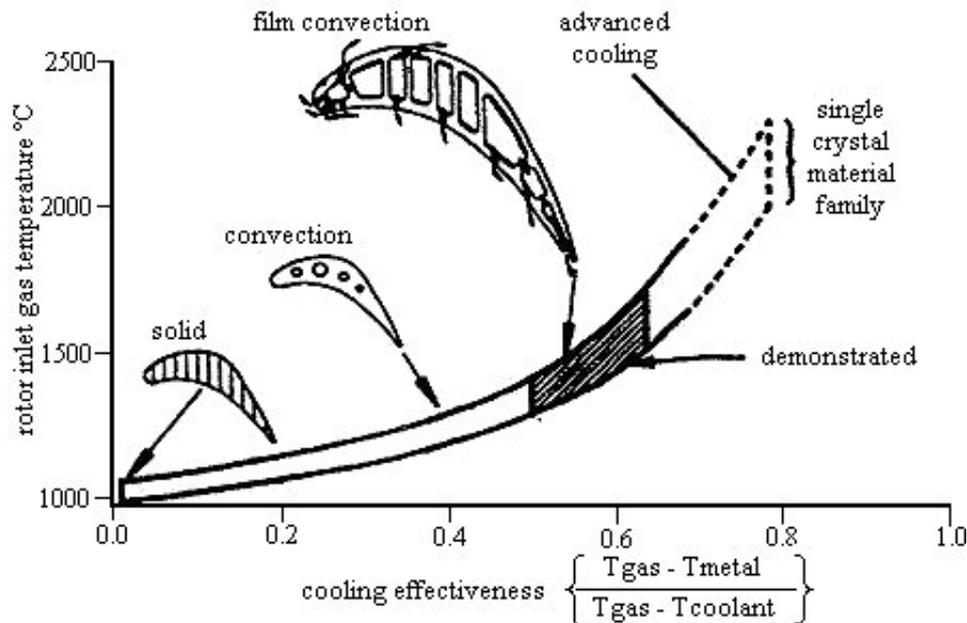


Figure I-5 : évolution des températures supportées par les aubes en fonction de leur conception [SOE95]

1.1.3 Evolution des systèmes barrières thermiques

L'augmentation de la température des gaz chauds dans la turbine a fait l'objet de nombreuses recherches. Ainsi, les substrats ont connu une importante évolution afin de mieux supporter des températures toujours plus élevées, passant du stade de matériau brut de fonderie à celui de matériau à solidification dirigée pour arriver actuellement à des monocristaux (Figure I-6). Les couches céramiques ne sont pas en reste et font également l'objet de recherches intensives : la nature et la stabilisation de la couche céramique [SCA95] ainsi que la méthode d'élaboration du dépôt. Le refroidissement des substrats fait également l'objet d'importantes recherches.

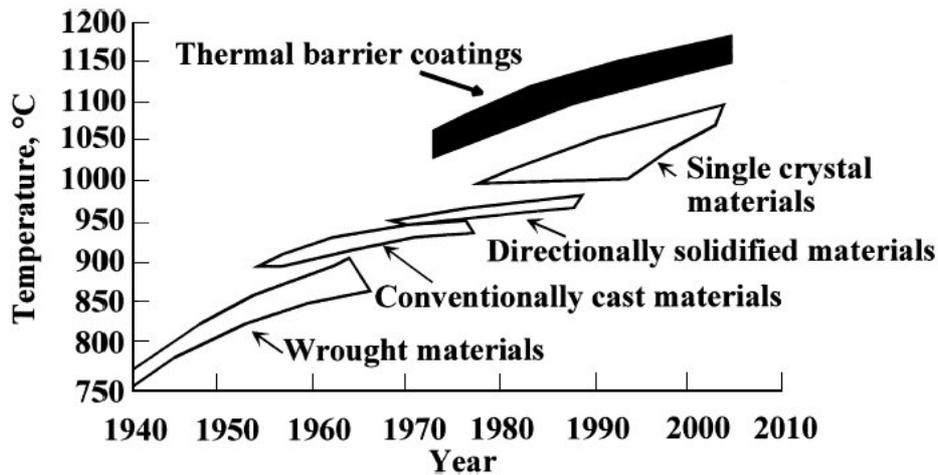


Figure I-6 : évolution des températures des turbines et année d'introduction dans les moteurs Rolls Royce [RIC93]

L'hexaaluminate de lanthane est un candidat potentiel au remplacement de la zircone : sa vitesse de frittage est huit fois moindre que celle de la zircone à haute température mais son coefficient de dilatation reste plus faible, et donc moins favorable à de fortes sollicitations mécaniques [GAD02]. Les stabilisants de la zircone sont également étudiés : on trouve, outre l'yttrine et la magnésie, la cériine qui offre une stabilisation de la phase tétragonale jusqu'à plus haute température, de même que le mélange $Y_2O_3-Sc_2O_3$ [LEO98]. La porosité peut également être contrôlée, et par exemple, on peut co-injecter des particules de polymère avec la zircone, qui sont ensuite éliminées par un recuit ; les dépôts ainsi obtenus présentent des taux de porosité élevés, et donc une conductivité thermique plus faible [GUA02].

Une autre alternative consiste à diminuer la conductivité thermique de la zircone en incorporant des défauts dans le réseau cristallin. Ces défauts perturbent la propagation des phonons et jouent le rôle de centre de diffusion des ondes. Plus ils sont présents en grand nombre, plus la conductivité thermique sera faible. On trouve les structures de type pyrochlore ou magnetoplumbite telles que $La_2Zr_2O_7$, $Nd_2Zr_2O_7$ ou $Gd_2Zr_2O_7$ [STÖ03], mais également de la zircone yttrée dopée avec des oxydes de terres rares [BOL05].

Il est également possible d'améliorer la résistance à l'oxydation de l'ensemble en agissant au niveau du substrat, en éliminant toute trace de soufre par exemple, ou en ajoutant du rhénium dans le superalliage. Une autre solution consiste à intercaler une barrière de diffusion, une couche fine, dense et imperméable à l'oxygène, entre la sous couche et le substrat de manière à augmenter la durée de vie de l'ensemble.

Une autre évolution envisagée est la projection de systèmes barrières thermiques avec gradient de composition ; cette technique consiste à coprojecter ensemble, à des teneurs variées continûment, des poudres de zircone et de MCrAlY, de manière à obtenir un dégradé continu des propriétés du système barrière thermique. Les particules métalliques apportent la ductilité et la ténacité, celles de zircone la résistance à la chaleur. L'adhésion du dépôt et sa durée de vie s'en trouvent améliorées par rapport à des structures « classiques » puisque la différence entre les coefficients de dilatation thermique ne se fait plus brusquement mais progressivement [KHO00, PAN03].

Des structures avec un gradient de composition céramique – céramique ou des céramiques en couches améliorent aussi la durée de vie. Il est ainsi possible de réaliser des structures comportant une couche de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ réalisée sur un dépôt de zircone yttriée. Cette composition aboutit à un doublement de la durée de vie de la barrière thermique à 1300 °C, comparée à un dépôt « standard » de zircone yttriée [VAB02].

I.1.4 Limites

Il existe différentes causes de rupture d'une barrière thermique. On peut citer entre autres (Figure I-7) :

- Un frittage de la couche céramique, provoquant un durcissement localisé, et donc une fragilisation. Ce frittage intervient au niveau des microfissures présentes dans les lamelles, mais également au niveau des interfaces entre lamelles. Il est le résultat de longues périodes d'exposition à des températures élevées (de l'ordre de 1100 à 1500 °C) et aboutit également à une augmentation de la conductivité thermique de la céramique [TSI03].
- Un appauvrissement en élément stabilisant, progressivement consommé par les composés à base de soufre et de vanadium contenus dans les carburants de qualité industrielle. Ceci implique une déstabilisation progressive de la matrice qui subit alors de fortes variations de volume induites par le changement de phase tétragonale – monoclinique lors des cyclages thermiques subis par la pièce (variation de l'ordre de 4 à 6 % en volume, introduisant des contraintes très importantes, et donc des fissures).

- La croissance de la couche oxyde en fonctionnement, ce qui a pour effet d'appauvrir la sous-couche en élément aluminium qui est consommé par diffusion. Dans le même temps, l'aluminium réagit avec le nickel de la sous-couche pour former des précipités intermétalliques Ni_3Al [KOO03]. Il s'en suit une modification de la nature et donc des propriétés de la sous-couche, pouvant conduire à un décollement du dépôt à l'interface sous-couche - couche d'alumine. La formation des précipités intermétalliques Ni_3Al provoque l'apparition de trous à l'interface sous-couche – substrat pouvant aussi conduire à un décollement de la sous-couche (Figure I-4).
- L'érosion du dépôt provoquée par l'écoulement des gaz chauds et des résidus de combustion.
- La corrosion à chaud de la zircone, se faisant soit par pénétration de sels fondus, par minéralisation ou par attaque chimique. Les principaux éléments attaquant la zircone sont Na, V, P et Pb, souvent présents dans les kérosènes [JON97].
- L'endommagement localisé faisant suite à l'impact de particules solides.

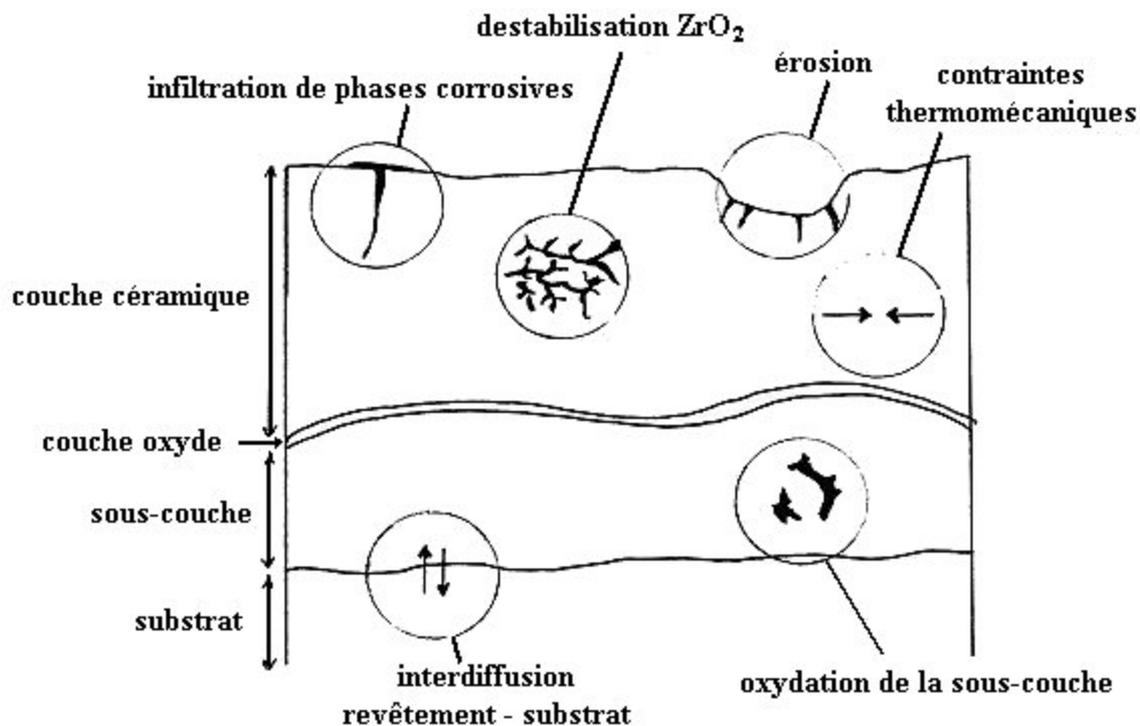


Figure I-7 : mécanismes de dégradation d'une barrière thermique projetée [NER87]

Cette liste n'est pas exhaustive mais tous les problèmes rencontrés sont source de dégradation prématurée de la barrière thermique. Ils apparaissent souvent comme le résultat

d'une importante durée de vie. C'est pourquoi il faut procéder à des contrôles réguliers, et procéder le cas échéant à la réparation ou au renouvellement des barrières thermiques, afin de ne pas aboutir à des dommages pour la pièce sous-jacente.

I.2 Réalisation de barrières thermiques lamellaires

I.2.1 Principe de la projection plasma

Le procédé de projection par plasma d'arc en courant continu consiste à créer un arc électrique entre l'anode et la cathode d'une torche plasma. Il est généralement le résultat d'une intensité de courant comprise entre 400 et 800 A, et d'une tension de 40 à 80 V. La cathode, de forme conique, est en tungstène thorié (2 % en masse de thorie), tandis que l'anode, concentrique de forme cylindrique, est en cuivre électrolytique recouvert d'un manchon en tungstène dans les torches industrielles. Un mélange gazeux, soufflé à travers l'arc, est chauffé par effet Joule et est partiellement ionisé pour former le plasma. Les gaz plasmagènes les plus utilisés sont des mélanges de gaz lourds : argon ou azote avec des gaz légers améliorant le transfert thermique, hélium ou hydrogène. Le jet de plasma est éjecté de la tuyère à grande vitesse (500 à 2000 m/s), suivant les paramètres de fonctionnement, et à hautes températures (comprises entre 8000 et 13000 K environ) [FAU92]. Pour éviter une détérioration rapide des tuyères, ces dernières sont refroidies par une circulation d'eau sous pression (0,15 à 0,2 MPa).

Le gaz plasmagène principal est souvent de l'argon, qui apporte la quantité de mouvement aux particules. L'ajout d'hydrogène permet au plasma de mieux leur transférer la chaleur, grâce à une conductivité thermique accrue. De plus, l'augmentation du pourcentage d'hydrogène accroît la tension d'arc à cause de la diffusion rapide de l'hydrogène en périphérie de la colonne d'arc. La conductivité thermique augmente alors en périphérie engendrant une hausse des pertes, ce qui amène l'arc à se contracter et à augmenter son champ électrique et sa longueur. De ce fait, l'énergie dissipée dans le plasma est plus élevée, l'expansion du jet est plus importante et la vitesse de l'écoulement est alors supérieure. Le pourcentage d'hydrogène n'a que peu d'influence sur la température du plasma, par contre il permet d'augmenter la vitesse du jet de plasma. L'enthalpie du plasma dépend de la composition chimique des gaz plasmagènes le constituant. Les variations de l'enthalpie sont essentiellement dues aux phénomènes de dissociations et d'ionisations, qui se situent, par

exemple pour l'hydrogène, respectivement vers 3500 K et vers 14500 K. Il faut préciser qu'avec les mélanges binaires conventionnels (Ar-H₂, Ar-He, N₂-H₂), le plasma ne peut exister que pour des températures approximativement supérieures à 8000 K, de sorte que la conductivité électrique σ_{el} soit suffisante. A cette conductivité électrique correspond une enthalpie minimum de fonctionnement qui est d'autant plus élevée que le pourcentage de gaz diatomique est important (Figure I-8 [TTW]).

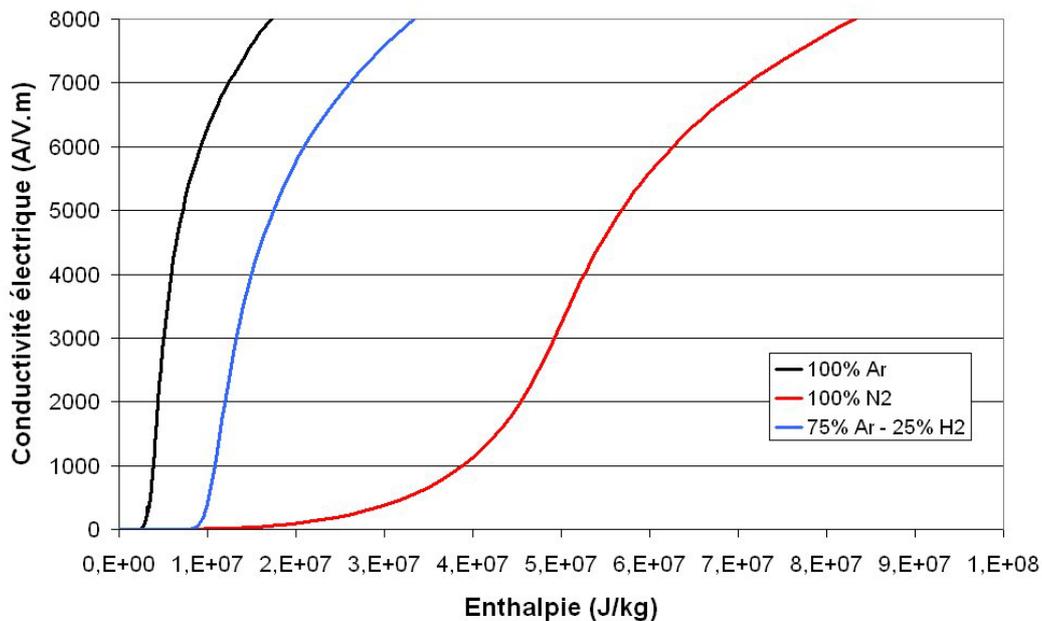


Figure I-8 : conductivité électrique d'un plasma en fonction de son enthalpie

Les matériaux utilisés pour la projection plasma d'arc soufflé se présentent généralement sous forme de poudres fines de granulométrie plus ou moins serrée, généralement de type +5 / -22 μm , +22 / -45 μm , +45 / -90 μm ou +10 / -110 μm . L'intérêt d'utiliser des granulométries serrées est de garantir une bonne homogénéité dans le traitement thermique des particules. En effet, c'est la quantité de mouvement des particules qui gère leur pénétration dans le jet plasma. Cette quantité de mouvement dépend de la masse de la particule et de leur vitesse, et est donc proportionnelle au cube de son diamètre. Par conséquent, si le rapport entre les diamètres supérieur et inférieur de la granulométrie est de 2, la quantité de mouvement de la plus petite particule sera 8 fois moindre que celle de la plus grosse. Dans le cas où ce rapport est de 10, il existe trois ordres de grandeurs de différence entre les quantités de mouvement, ce qui conduit à une très grande dispersion des particules dans le jet de plasma, et ainsi à une inhomogénéité importante de leur traitement.

L'introduction de ces particules dans l'écoulement plasma se fait au niveau de la sortie de tuyère (Figure I-9), au moyen d'un injecteur dans lequel circule un gaz porteur dense (généralement de l'argon). Pour limiter la dispersion des particules dans le jet, l'injecteur possède un faible diamètre, de l'ordre du millimètre. Le rôle du gaz porteur est de conférer aux particules une quantité de mouvement suffisante pour pénétrer dans le plasma. Le débit de gaz porteur doit être optimisé afin que les particules de taille moyenne de la distribution soient injectées au cœur du jet, zone où la vitesse d'écoulement et la température sont les plus importantes [FAU01]. Elles y sont chauffées, et si possible fondues, et accélérées vers le substrat, préalablement sablé afin d'améliorer leur adhésion. Les gouttelettes, correspondant aux particules fondues, s'écrasent sur le substrat et s'empilent les unes sur les autres, formant ainsi le dépôt.

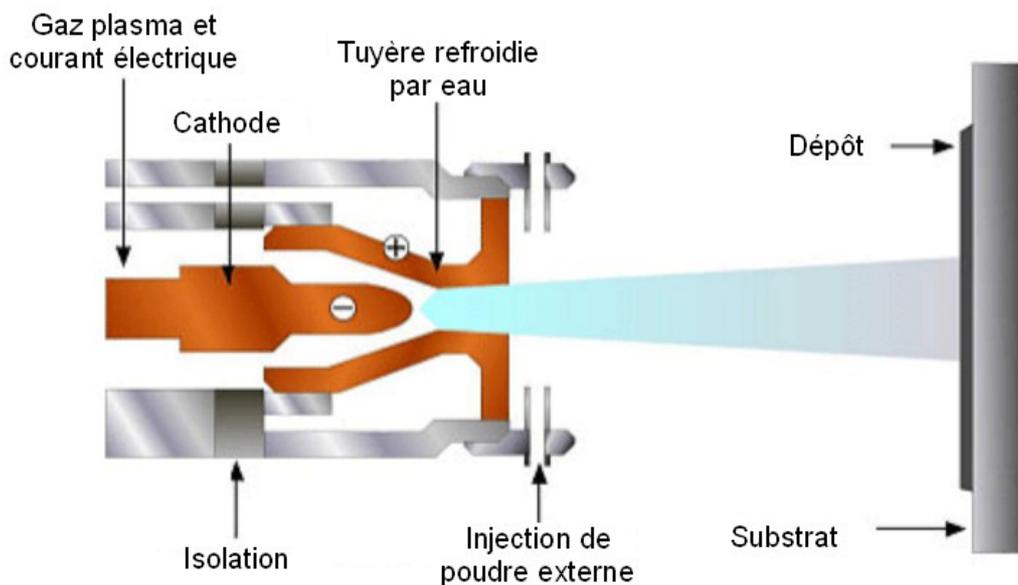


Figure I-9 : schéma de principe de la projection plasma

I.2.2 Structure et propriétés des dépôts

Les dépôts de zircone ou de NiCrAlY ainsi formés sont le résultat de l'empilement de lamelles approximativement parallèles au substrat (Figure I-10). Sous l'effet de la trempe importante (jusqu'à 10^9 K/s) subie lors de l'impact, les lamelles se solidifient, créant une accroche à dominante mécanique sur le substrat sablé (sablage au corindon de $800\ \mu\text{m}$, sous $0,4\ \text{MPa}$ de pression) pour le NiCrAlY, et sur la rugosité de surface du NiCrAlY pour la zircone (de l'ordre de $8-10\ \mu\text{m}$ de Ra). Les contraintes induites par cette trempe sont relaxées en microfissurant les lamelles de céramique (cas de la zircone), ou en s'auto-réarrangeant au

moyen de glissements de plan et de déformation plastique, dans le cas de métaux et d'alliages tel le NiCrAlY. Il existe par ailleurs une température critique, dite de transition, au-delà de laquelle, la lamelle présente sur un substrat lisse ($R_a < 0,05 \mu\text{m}$) une forme circulaire et un très bon contact. Dans le cas de la zircone sur un superalliage ou sur des lamelles de zircone déjà déposées, la température de transition est de l'ordre de $250 \text{ }^\circ\text{C}$. En-deçà de cette température, la lamelle présente une forme déchiquetée avec de nombreuses éjections de matière (Figure I-11). Corrélativement, sur un substrat rugueux, s'il est préchauffé au-delà de la température de transition, l'adhésion du dépôt est multipliée par un facteur de 2 à 4.

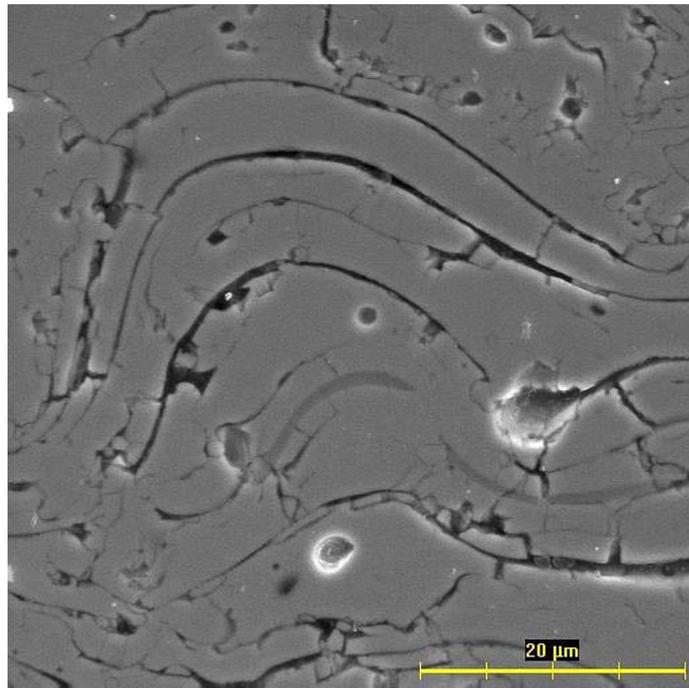


Figure I-10 : exemple de structure lamellaire d'un dépôt de zircone obtenu par projection plasma [IPP]

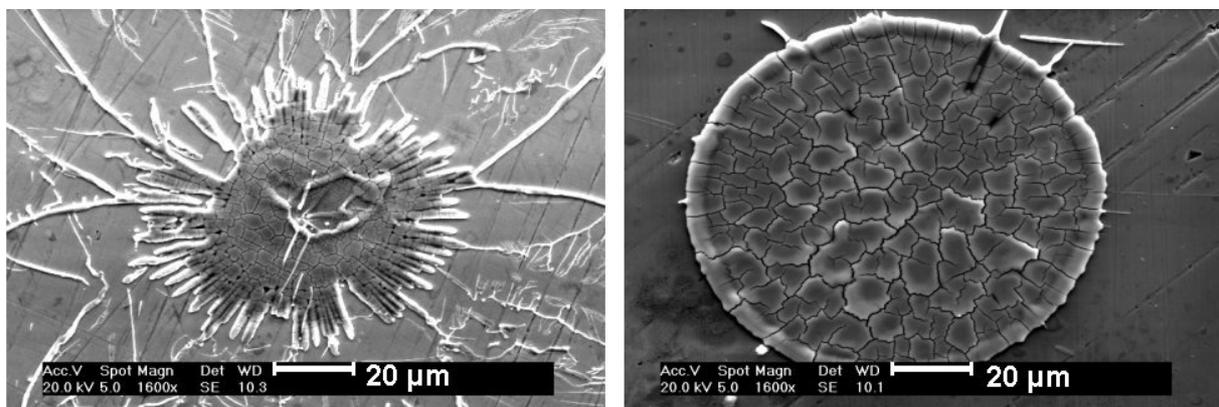


Figure I-11 : exemple de lamelle de zircone sur substrat Hastelloy X: sous (gauche) et au dessus (droite) de la température de transition

L'empilement des lamelles n'étant pas parfait, une porosité (représentant généralement entre 5 et 15 % du dépôt) est présente entre celles-ci. Elle peut être classée en deux catégories :

- Diamètre de pores supérieur à $0,1 \mu\text{m}$: cette porosité est principalement due à la présence de particules infondues ou partiellement fondues [SCA95, SCH98, FRI01] ou à la présence de trous entre les lamelles, trous non accommodés par la nouvelle lamelle en formation. Les particules infondues proviennent principalement de la distribution granulométrique de la poudre et de la distribution des vitesses en sortie d'injecteur, qui impliquent un traitement thermique différent selon la taille de la particule. Les trous sont dus au chevauchement des lamelles lors de leur empilement.
- Diamètre de pores inférieur à $0,1 \mu\text{m}$: ce sont principalement les zones de mauvais contact entre lamelles. Ces pores sont globalement parallèles au substrat, et sont à l'origine de la faible conductivité thermique des dépôts projetés de zircone. Cependant, lors d'une exposition prolongée à haute température, le dépôt poreux subit un frittage qui entraîne une dégradation des propriétés thermiques (la conductivité thermique augmente) et mécaniques (la dureté augmente, la fragilité aussi).

La structure lamellaire conduit donc à l'obtention de propriétés particulières. La présence de porosités dans le dépôt, et plus particulièrement des pores présents entre les lamelles, permet une réduction significative de la conductivité thermique du matériau : la conductivité thermique de la zircone projetée est de l'ordre de $0,8 \text{ W/m.K}$ à température ambiante, alors qu'elle est d'environ $2,2 \text{ W/m.K}$ pour de la zircone massive. Cependant, cette structure n'offre que peu de possibilités d'accommoder les contraintes dues à la différence entre les coefficients de dilatation thermique de la sous-couche et de la céramique. Ceci se traduit concrètement par une limitation de la durée de vie du dépôt soumis à des phénomènes de cyclage thermique. Par ailleurs, la rugosité importante, rend le dépôt plus sensible aux phénomènes d'érosion par les fluides chauds, entraînant une dégradation prématurée du revêtement.

I.2.3 Limites de la technique

La structure lamellaire confère de bonnes propriétés d'isolation thermique ($\kappa \sim 0,8 \text{ W/m.K}$ pour la zircone) en s'opposant à la propagation du flux de chaleur. Les causes principales de dégradation des systèmes barrière thermique projetés sont au nombre de trois :

- La première est due au frittage de la couche de zircone à la suite d'expositions prolongées à des températures de l'ordre de 1000 à 1500 °C, en particulier dans les turbines aéronautiques. La zircone se densifie alors et devient plus fragile aux chocs.
- La croissance de la couche d'oxyde sur la sous-couche est également une cause majeure de rupture. Cette croissance s'accompagne en effet d'une prise de volume et d'un phénomène d'ondulation qui implique la formation de contraintes dans la couche de zircone pouvant conduire à un écaillage du dépôt (rupture dite « blanche » car elle a lieu au sein de la zircone) [HE00].
- Enfin, lors de l'exposition du système à de hautes températures puis de son refroidissement, d'importantes contraintes sont induites par la différence de dilatation entre la couche de zircone et la sous-couche de NiCrAlY. Alors que la zircone possède un coefficient de dilatation thermique de l'ordre de 8.10^{-6} K^{-1} , celui de la sous-couche avoisine $14.10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Le résultat est la création d'importantes contraintes en tension dans la céramique lors du refroidissement, qui se délamine alors au bout de quelques dizaines à quelques centaines de cycles (fonctionnement – arrêt avec refroidissement du moteur).

C'est dans l'optique d'améliorer l'accommodation de ces contraintes dites « thermomécaniques » que des méthodes de dépôt favorisant la croissance de colonnes ont été développées. Les structures colonnaires sont en effet plus aptes à accommoder ces contraintes et permettent donc l'amélioration de la durée de vie de la barrière thermique.

I.3 Réalisation des barrières thermiques colonnaires

Les barrières thermiques colonnaires sont obtenues par dépôt sous vide, à partir d'une phase vapeur. On distingue deux familles de dépôt sous vide : les dépôts physique en phase vapeur, et les dépôts chimiques en phase vapeur.

I.3.1 Principe de la construction des dépôts sous vide

I.3.1.1 Dépôts physiques en phase vapeur : phénomènes de nucléation croissance

Quelle que soit la technique de dépôt physique en phase vapeur, la croissance des dépôts se fait en deux phases au niveau de la surface : une phase de germination suivie d'une phase de croissance. En fonction de la vitesse de ces deux réactions, différents types de croissance peuvent apparaître.

Les espèces (atomes) qui arrivent à la surface du substrat peuvent s'y adsorber ou diffuser à la surface sous forme d'adatome puis coalescer en petits groupes appelés germes. Les germes du dépôt croissent par ajout d'un adatome ou d'un autre germe permettant au système de minimiser son énergie libre. Cependant, la diminution de l'énergie libre engendrée par l'augmentation de volume est contrebalancée par l'énergie nécessaire pour créer la surface du germe (Figure I-12) : il existe donc, d'un point de vue thermodynamique, un rayon critique que doit dépasser le germe pour pouvoir croître. Afin d'atteindre la taille critique, les germes croissent préférentiellement au niveau des défauts présents à la surface du substrat.

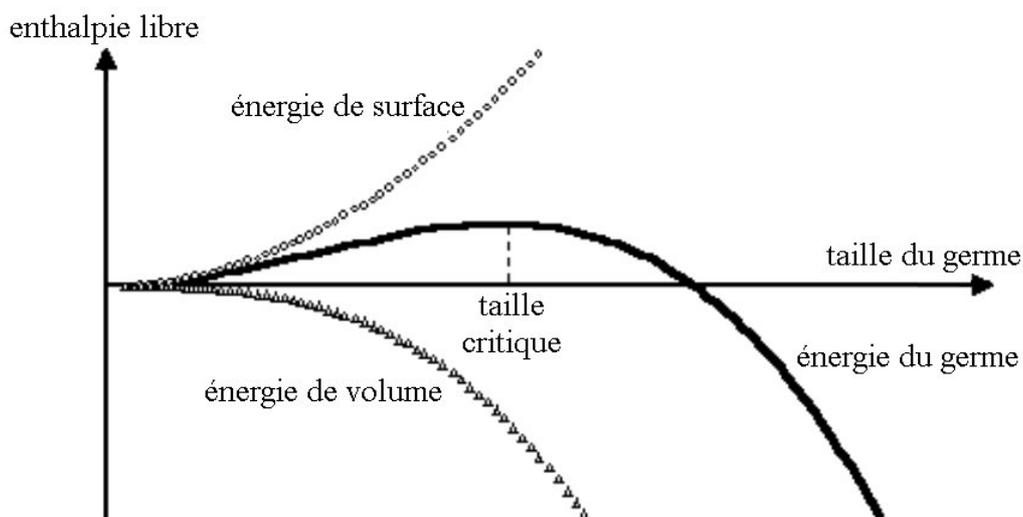


Figure I-12 : énergie libre d'un germe en fonction de sa taille [HID03]

Après la germination, trois types de croissance peuvent être distingués (Figure I-13) :

- Volmer-Weber : il est occasionné par une plus forte affinité entre les atomes du dépôt qu'entre ceux du substrat : les adatoms se regroupant, il se forme donc peu d'îlots qui finissent, à terme, par coalescer pour former un film continu de colonnes ;
- Franck-Van den Meer : à l'opposé du mode de croissance précédent, l'affinité entre les atomes du dépôt et ceux du substrat est semblable : cela entraîne la présence d'un grand nombre de germes formant une couche monoatomique de dépôt sur laquelle une monocouche semblable peut croître ;
- Stranski-Krastanov : l'affinité entre atomes du dépôt est faible : il se forme alors dans un premier temps une couche monoatomique de dépôt (type Franck-Van den Meer) sur laquelle la couche suivante croît sous forme de colonnes (type Volmer-Weber).

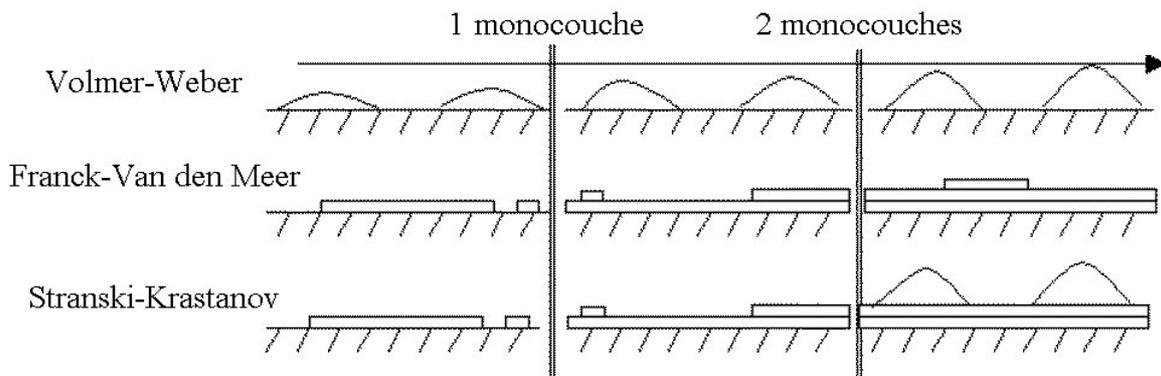


Figure I-13 : modèle de croissance des dépôts sous vide [HID03]

I.3.1.2 Dépôts chimiques en phase vapeur : réaction chimique à la surface

Le dépôt est obtenu à partir de précurseurs gazeux qui réagissent sur le substrat. Cette technique, à la différence des dépôts physiques en phase vapeur, consiste à mettre en contact un composé volatil du matériau à déposer (appelé précurseur) avec la surface du substrat. Ce dernier, en CVD conventionnelle, est généralement chauffé pour fournir l'énergie d'activation nécessaire au déclenchement de la réaction de dépôt et aussi pour permettre une mobilité suffisante des espèces. On provoque alors une ou plusieurs réactions chimiques, donnant lieu à au moins la formation d'un produit solide, les autres produits de réaction doivent être gazeux afin d'être éliminés. Le principe de la technique est résumé sur la Figure I-14.

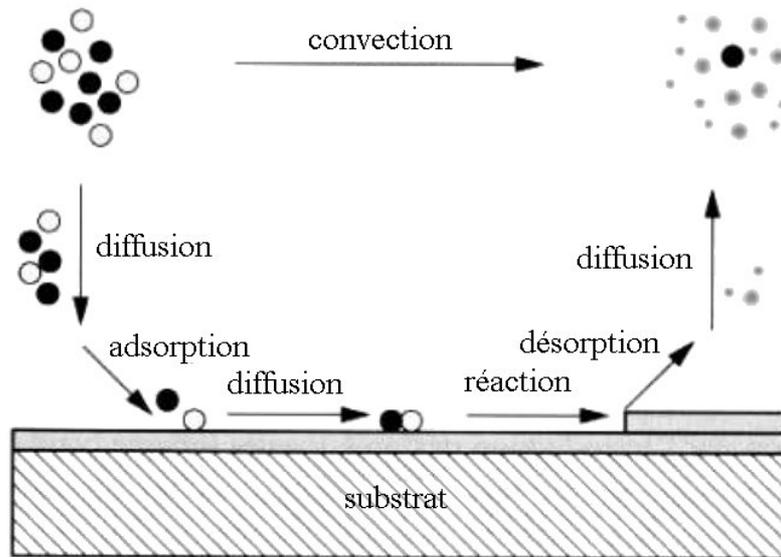


Figure I-14 : principe du dépôt chimique en phase vapeur [HAU03]

I.3.2 Les différentes techniques

I.3.2.1 EBPVD

L'EBPVD pour « Electron Beam Physical Vapour Deposition » est la technique la plus utilisée industriellement pour les dépôts de barrière thermique. La pièce à recouvrir est chauffée à 700 – 1000 °C . L'évaporation de la cible s'effectue grâce à un ou plusieurs canon à électrons (Figure I-15) [UNA94, SCH97]. Le dépôt s'effectue sous vide poussé (environ 10^{-2} Pa), et la vapeur se condense sur la pièce après diffusion des espèces gazeuses, aidée ou non par la polarisation du substrat. La vapeur est principalement composée de clusters ZrO, YO, et des espèces atomiques Zr, Y, et O. Afin de ne pas perdre la stœchiométrie du matériau de départ, le dépôt se fait sous pression partielle d'oxygène. Le principal inconvénient de cette technique réside dans des coûts d'installation et d'amortissement environ dix fois plus importants qu'en APS, dus à la présence d'un vide poussé aux alentours de 10^{-2} Pa et de canons à électrons puissants (150 kW), ainsi qu'à un rendement de dépôt très faible puisqu'en conditions optimales seuls 8 % de la zircone évaporée se dépose réellement sur la pièce à recouvrir. La vitesse de dépôt est également faible : elle atteint au maximum 200 $\mu\text{m/h}$ pour une surface de 1 cm^2 , alors qu'en projection elle peut atteindre 1 mm/min pour la même surface.

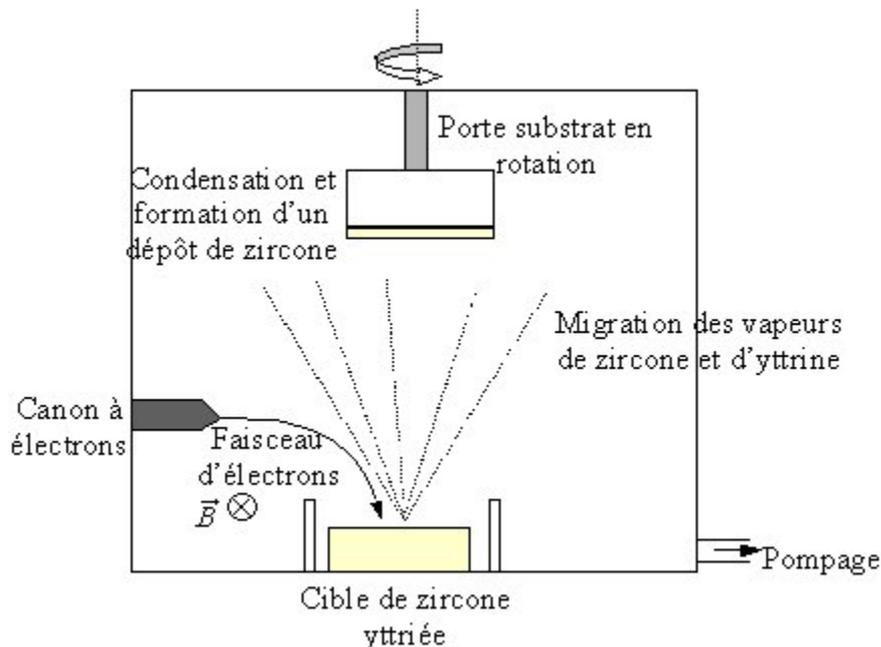


Figure I-15 : schéma de principe de l'EBPVD

I.3.2.2 PECVD

La PECVD pour « Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition » [PRE01] consiste à réaliser un dépôt par réaction ou décomposition de précurseurs gazeux à la surface d'un substrat. La présence d'un plasma d'oxygène permet d'activer la surface sur laquelle s'effectue le dépôt, mais permet également de conserver la stœchiométrie souhaitée en incorporant de l'oxygène aux éléments se recondensant. Après réaction avec le plasma d'oxygène, les précurseurs du zirconium et de l'yttrium forment de la zircone yttrée qui se condense sur le substrat pour former le dépôt (Figure I-16). La pression de fonctionnement est plus élevée qu'en EBPVD, et est de l'ordre de 1 à 10 Pa. Une variante est la technique MOCVD, pour Metallo Organic CVD, qui consiste à utiliser des précurseurs organométalliques qui se décomposent plus facilement. Cette technique est peu employée du fait de la toxicité et du coût élevé des précurseurs gazeux. Les rendements de dépôt ne permettent pas d'appliquer cette technique à l'échelle industrielle (vitesse maximale de dépôt atteinte d'environ $100 \mu\text{m}/\text{h}\cdot\text{cm}^2$, à comparer au $1 \text{ mm}/\text{min}\cdot\text{cm}^2$ obtenu en projection plasma) [TU04].

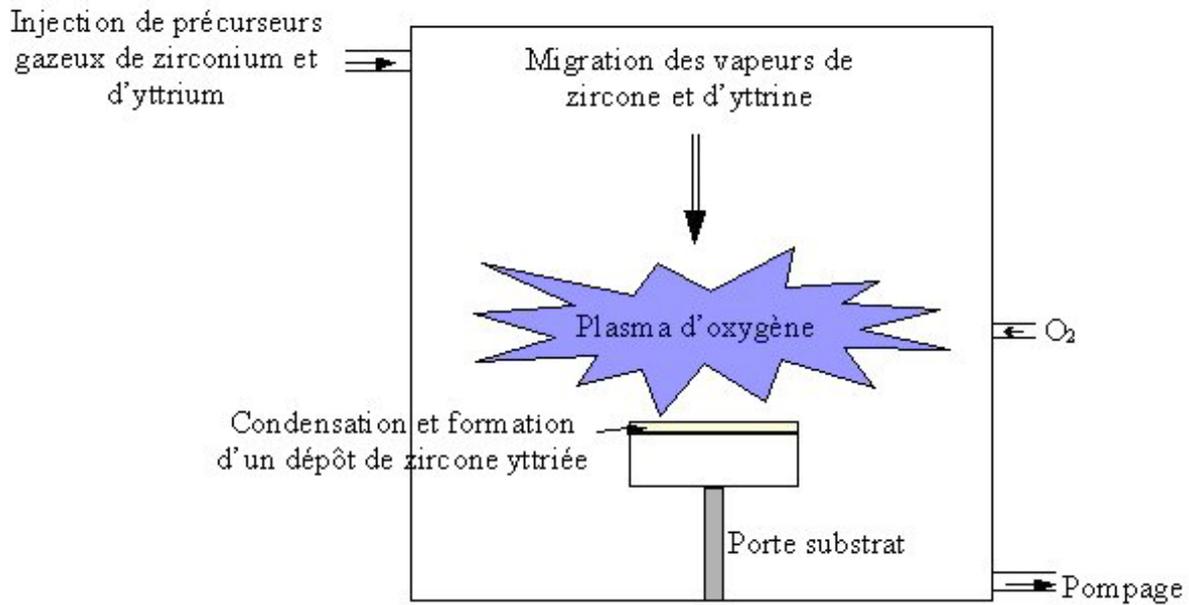


Figure I-16 : schéma de principe de la PECVD

I.3.2.3 EBDVD

La technique EBDVD, pour « Electron Beam Directed Vapour Deposition », repose sur le même principe que l'EBPVD, mais les vapeurs sont redirigées vers le substrat au moyen d'hélium ou d'argon grâce à une buse [WAD, GRO98, GRO00, HAS98, HAS01]. Cette technique nécessite un vide peu poussé (10 à 10^3 Pa), réduisant les temps de traitement des pièces de 70 % environ par rapport à l'EBPVD. Par conséquent les coûts de fonctionnement sont réduits de manière non négligeable, ainsi que les quantités d'énergie et de matière utilisées. Le rendement de dépôt est accru, et la quantité de matière réellement déposée sur la pièce atteint 70 % de la matière évaporée. Par ailleurs, la vitesse de dépôt atteint 3 mm/min.cm^2 , et est de ce fait comparable à celle obtenue en projection plasma. En jouant sur l'orientation du substrat en cours de dépôt, il est également possible de produire des structures en « zigzag », c'est à dire où les colonnes sont réorientées régulièrement à travers l'épaisseur du dépôt, réduisant le flux thermique transféré au substrat. Cette technique est cependant très récente et encore en développement.

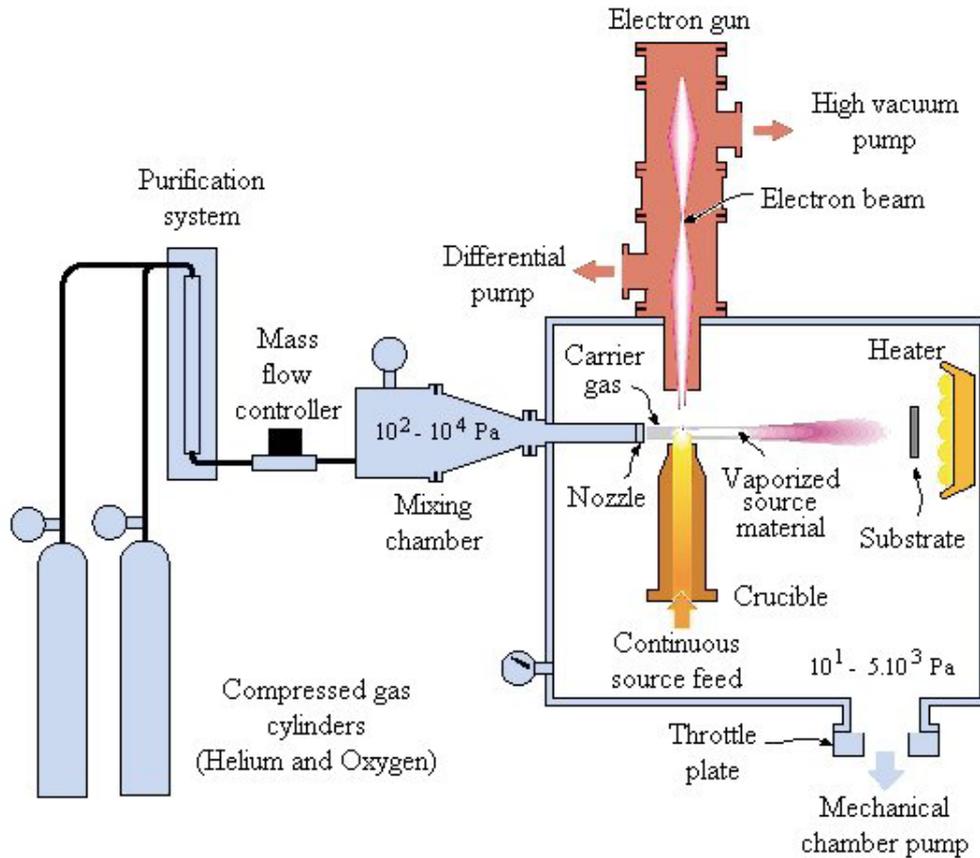


Figure I-17 : schéma de principe de l'EBDVD

I.3.3 Structure et propriétés des dépôts

Les modèles de croissance de couche en fonction de la température de synthèse ont été établis principalement dans le cas des dépôts physiques en phase vapeur. Trois types de croissance ont tout d'abord été distingués, pour différents dépôts de métaux et d'oxydes par EBPVD, suivant le rapport entre la température du substrat pendant le dépôt (T) et sa température de fusion (T_m) (Figure I-18, gauche) [MOV69] :

- zone 1 ($T/T_m < 0,3$) : la croissance se fait en colonnes coniques, avec une surface en forme de dôme, séparées par des zones de vide intercolonnaires. Ce faible nombre de colonnes est provoqué par un nombre limité de germes et une faible diffusion à la surface ;
- zone 2 ($0,3 < T/T_m < 0,5$) : les grains colonnaires sont bien définis et séparés par des joints de grains intercrystallins denses. La taille des colonnes est fixée sur toute

l'épaisseur du dépôt tandis que la surface est beaucoup moins rugueuse que pour la zone 1 ;

- zone 3 ($T/T_m > 0,5$) : les grains ne sont plus colonnaires mais équiaxes, caractéristiques d'une recristallisation à haute température.

A partir de ces travaux, un modèle tenant compte non seulement de la température mais également de la pression dans l'enceinte a été développé (Figure I-18, droite) [THO77]. La pression joue en effet sur la distribution géographique des clusters de vapeur qui arrivent à la surface, entraînant des modifications de croissance. Tout en reprenant la définition des trois zones précédentes, Thornton a introduit une zone de transition supplémentaire entre les zones 1 et 2 (zone T) dans laquelle les dépôts présentent une croissance mal définie sous forme de fibres.

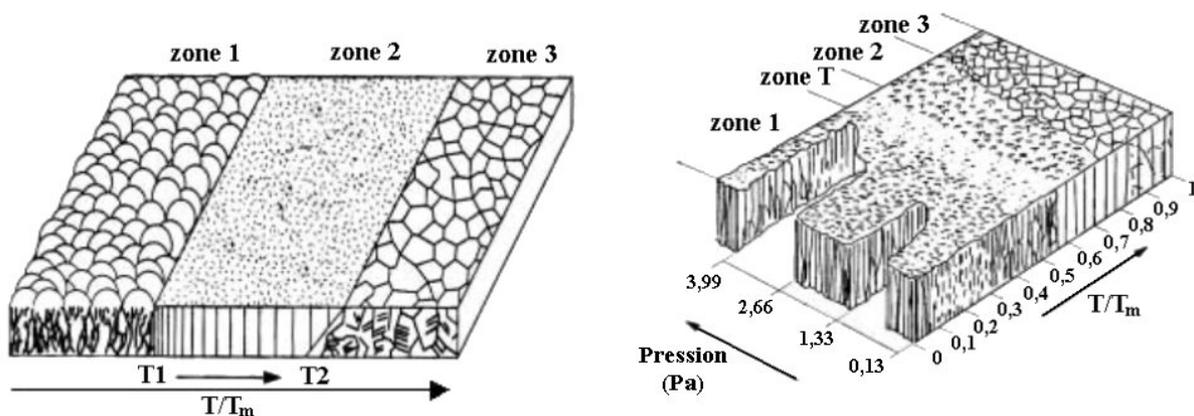


Figure I-18 : morphologie des dépôts physiques en phase vapeur en fonction de la température du substrat et la pression dans l'enceinte [MOV69 à gauche, THO77 à droite]

Les barrières thermiques réalisées par dépôt sous vide sont destinées à des pièces soumises à de fortes sollicitations mécaniques. En effet, les dépôts présentant une structure colonnaire (Figure I-19) sont plus aptes à absorber les contraintes que les lamelles projetées, contraintes induites par la différence de coefficients de dilatation thermique entre la sous-couche métallique et la céramique. Ils possèdent également une excellente adhérence, et une rugosité de surface plus faible que celle d'un dépôt projeté (R_a de l'ordre de $2 \mu\text{m}$ contre environ $8 \mu\text{m}$ en projection plasma), leur conférant ainsi une meilleure résistance à l'érosion. Cependant, la conductivité thermique de ces dépôts est plus élevée (classiquement de l'ordre de $1,8 \text{ W/m.K}$, soit environ deux fois plus importante qu'un dépôt projeté), et l'épaisseur est

moindre, limitée par le temps de traitement très long (1 heure pour déposer 200 μm au maximum par centimètre carré).

Les dépôts EBDVD présentent également une structure colonnaire, mais une conductivité thermique moindre (1,2 W/m.K) que ceux obtenus par EBPVD, tout en restant supérieure à celle des dépôts obtenus par projection plasma. Cela s'explique par la formation de colonnes plus grosses qu'en EBPVD (diamètre de quelques dizaines de microns, à comparer au quelques microns obtenus en EBPVD).

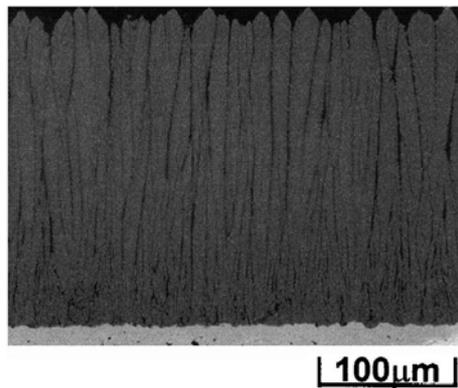


Figure I-19 : exemple de structure colonnaire obtenue par EBPVD [NIC99]

Des recherches ont permis de diminuer de façon significative la conductivité thermique de ces dépôts. Comme la conductivité thermique est majoritairement due à la propagation des phonons à une température inférieure à 1200 °C, l'idée consiste à ajouter des défauts dans la structure permettant ainsi de réduire leur propagation. Cet ajout de défauts peut avoir lieu de différentes manières :

- en incorporant des éléments perturbateurs du réseau (Er, Gd, Yb, Gd, etc.) formant des nanograins,
- en changeant la polarisation du substrat en cours de dépôt, résultant en une modification du bombardement ionique, ce qui conduit à la formation de couches au sein des colonnes (Figure I-19 gauche) [NIC02],
- en co-déposant successivement la zircone et son élément stabilisant (Figure I-20, droite) [SCH00].

La conductivité thermique du dépôt est alors d'environ 1 W/m.K, valeur très proche des 0,8 W/m.K obtenus en projection thermique

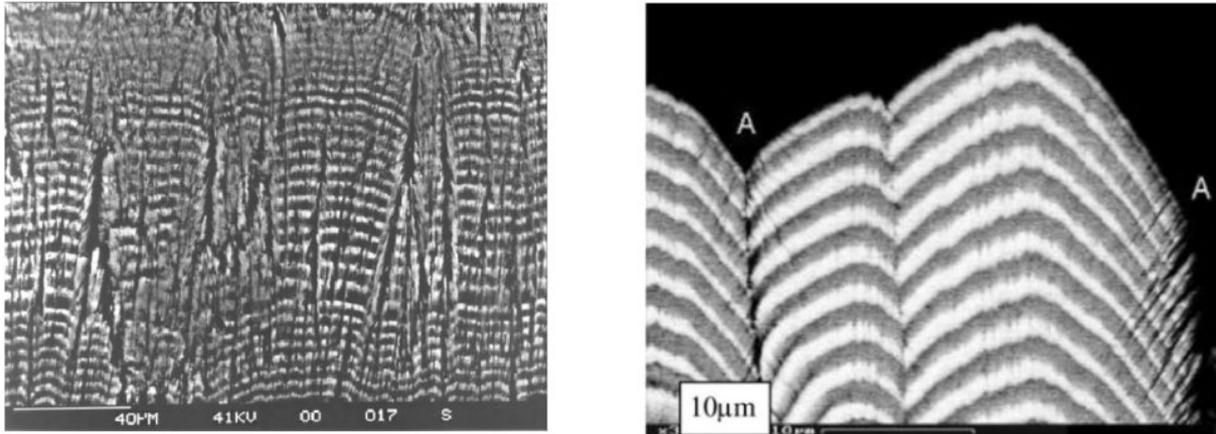


Figure I-20 : exemple de structure en couche obtenue en changeant la polarisation du substrat (gauche) et à partir de deux matériaux (ZrO_2 en blanc, CeO_2 en gris) (droite)

I.3.4 Limites de la technique

Les dépôts obtenus par EBPVD, seule technique sous vide utilisée au niveau industriel, présentent une meilleure durée de vie que les dépôts obtenus par projection plasma, grâce à leur structure colonnaire, leur conférant ainsi une meilleure accommodation des contraintes thermomécaniques. Cependant cette technique est extrêmement coûteuse, tant en investissement qu'en énergie et en matières premières, puisqu'elle nécessite la présence d'un vide primaire, et ne présente qu'un rendement de dépôt de l'ordre de 5 %.

Il est également intéressant de cumuler les propriétés isolantes d'un dépôt projeté, en même temps que les propriétés d'accommodation des contraintes thermomécaniques d'un dépôt sous vide. C'est dans ce but qu'a été développée une méthode de retraitement par laser de dépôts projetés, permettant la formation de fissures verticales dans un dépôt à structure lamellaire.

I.4 Dépôts obtenus par retraitement laser.

I.4.1 Principe de la technique

Cette technique consiste à réaliser un dépôt par projection thermique, puis à le refondre totalement ou partiellement, au moyen d'un faisceau laser. Ce procédé a été testé afin d'augmenter la durée de vie des pièces revêtues par projection par plasma d'arc soufflé et soumises à des cyclages thermiques. Il a été prouvé que la présence de fissures verticales,

induites par le traitement laser, améliore la résistance aux chocs thermiques des dépôts [TSA95, ILY02].

Cette technique est possible en utilisant un dépôt de matériau opaque à la longueur d'onde du rayonnement laser utilisé. Ainsi, l'interaction du rayonnement laser avec les électrons libres au niveau de la surface peut avoir lieu. Le résultat de l'absorption d'une partie du rayonnement laser est l'excitation des particules, dont l'énergie se transforme en chaleur suivant le mécanisme de « thermalisation » :

- Dans un premier temps, les photons du rayonnement laser interagissent avec les électrons libres de la surface, entraînant de multiples collisions entre les particules (10^{-17} s).
- Ensuite, une énergie thermique se forme (10^{-12} à 10^{-6} s), énergie qui est répartie uniformément dans la profondeur d'absorption.
- Enfin, la chaleur diffuse depuis une zone dite de pénétration thermique. La profondeur de pénétration thermique D_{th} peut être définie en première approximation par : $D_{th} = \sqrt{4 \times \alpha \times t}$, où α est la diffusivité thermique du matériau et t le temps d'interaction.

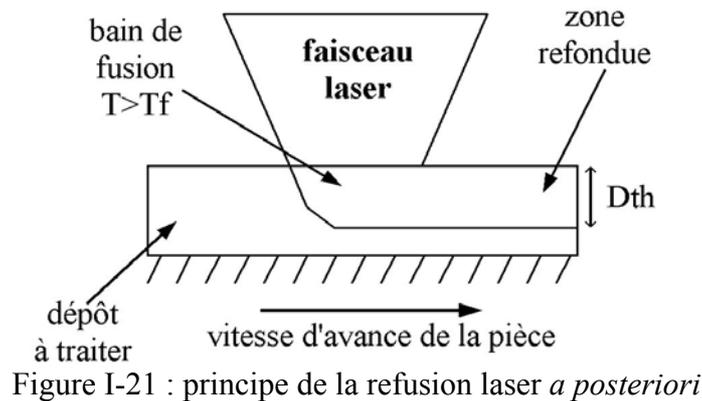
Le flux de chaleur se propage ensuite dans le dépôt, et est principalement fonction de la vitesse de balayage, du temps d'interaction et de la densité d'énergie laser. Lorsque ce flux de chaleur conduit à une température supérieure à la température de fusion du matériau, il y a refusion de celui-ci. Le refroidissement rapide de la zone fondue par conduction entraîne l'affinement de la microstructure, responsable de propriétés physiques différentes de celles de la zone non refondue. Le dépôt est ainsi plus dense dans la zone non fissurée.

La zone refondue présente une microstructure affinée dont la nature dépend notamment du gradient de température et de la vitesse de solidification. A basse vitesse, le front de solidification est plan. En augmentant la vitesse de solidification, le front plan se déstabilise pour former des cellules voire des dendrites. En première approximation, la croissance des cellules se fait selon la direction du flux de chaleur, alors que la croissance de dendrites est imposée par l'orientation cristalline.

I.4.2 La refusion *a posteriori*

I.4.2.1 Principe

Ce traitement s'effectue sur un dépôt projeté. Il consiste à effectuer un balayage de la surface par un faisceau laser, afin de refondre celle-ci, et ainsi de modifier sa microstructure. La Figure I-21 présente le principe d'un traitement par refusion laser *a posteriori*.



I.4.2.2 Structure et propriété des dépôts

Ces dépôts présentent donc une structure bi-couche, la surface du dépôt, issue de la solidification de la zone refondue, et la zone du dépôt sous-jacente, non refondue par le laser (Figure I-22). Les dépôts refondus par laser présentent une meilleure accommodation aux contraintes issues de la différence des coefficients de dilatation thermique du dépôt et de la sous-couche, et ce, grâce à la présence de macrofissures perpendiculaires au substrat. Ces fissures délimitent ce que l'on pourrait qualifier de « grosses colonnes », de quelques centaines de microns de large, ce qui est loin des quelques microns obtenus en EBPVD. En outre, et malgré une rugosité moindre et une structure plus fine, le traitement par laser induit également des fissures parallèles au substrat, favorisant malheureusement l'écaillage du dépôt en cours de vie. De plus, la densification de la partie supérieure du dépôt entraîne une augmentation de sa diffusivité thermique de l'ordre de 85 % par rapport au même dépôt projeté.

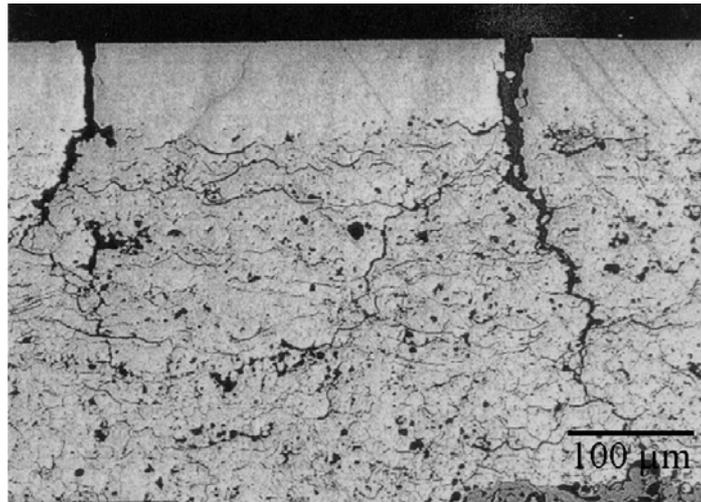


Figure I-22 : exemple de dépôt refondu par laser ($ZrO_2-7wt\%Y_2O_3$) [ANT03]

I.4.3 Refusion *in situ*

I.4.3.1 Principe

La refusion *a posteriori* induit une étape supplémentaire dans le procédé de traitement des pièces. Afin d'élaborer des barrières thermiques sans générer un taux élevé de contraintes de refroidissement incompatible avec les propriétés de résistance mécanique et chimiques, la refusion *in situ* des dépôts pendant leur élaboration apparaît comme une alternative avantageuse. L'objectif n'est pas de refondre la structure en elle-même, mais davantage de choquer thermiquement le dépôt afin d'induire des fissures verticales ramifiées.

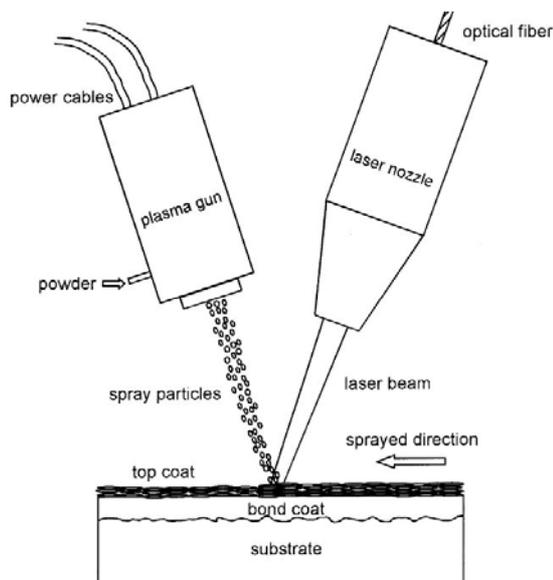


Figure I-23 : principe de la refusion laser *in situ* [CHW02]

I.4.3.2 Structure et propriétés des dépôts

Le mécanisme de formation des fissures est très différent de celui des dépôts traités *a posteriori*, et est caractérisé par une structure possédant des fissures verticales, accompagnées d'un nombre important de fissures ramifiées (Figure I-24). La microstructure ainsi formée alterne zones lamellaires et zones dendritiques denses fissurées. Ces deux zones sont séparées par des fissures horizontales qui permettent de réduire de 30 % la conductivité thermique des dépôts projetés, tout en empêchant le frittage du dépôt lors de son vieillissement. La présence de ces fissures horizontales et des zones lamellaires implique également une meilleure imperméabilité de la couche de zircone ytriée, augmentant ainsi la durée de vie de la sous-couche, conséquence d'une oxydation moins importante.

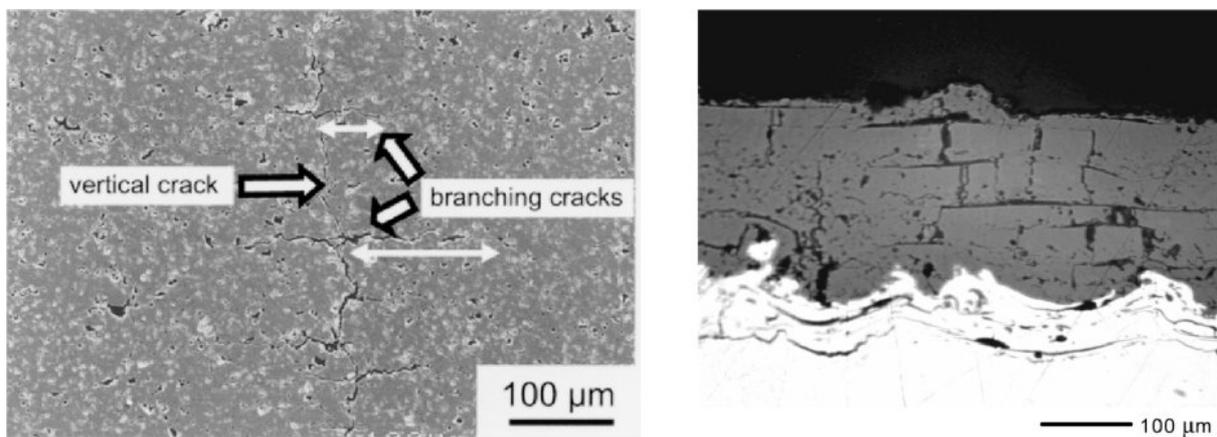


Figure I-24 : exemple de structure retraitée *in situ* [CHW02, ANT04]

I.4.4 Limites du procédé

Le procédé de refusion laser permet de modifier la microstructure de la barrière thermique, permettant ainsi l'obtention de propriétés différentes de celles d'un dépôt projeté. La présence de fissures verticales dans le dépôt permet une meilleure accommodation des contraintes issues de la différence de coefficients de dilatation thermique entre la couche céramique et la sous-couche métallique. L'utilisation d'une torche à plasma combinée à un laser permet en outre de générer des fissures horizontales permettant de réduire la conductivité thermique de la zircone.

Cependant, l'utilisation d'un laser, que ce soit *a posteriori* ou *in situ*, n'est pas chose aisée. Un traitement après projection rajoute une étape dans la réalisation du dépôt, allongeant le temps de traitement et augmentant la consommation énergétique. Par ailleurs, la taille du spot laser étant peu importante (de l'ordre de 0,05 cm², au lieu de 5 cm² en projection

plasma), la vitesse de réalisation du dépôt est plus faible, même dans le cas d'un traitement *in situ*. Les lasers de puissance utilisés sont principalement de deux types : laser CO₂ de quelques kilowatts de puissance, et laser à diodes, moins coûteux, de quelques dizaines de watts. En outre, l'utilisation d'un laser apporte un surcoût, à la fois en investissement et en utilisation, et une consommation supplémentaire d'énergie. Ceci est enfin accompagné d'une difficulté plus importante à traiter des pièces de formes complexes, en raison de la rigidité de l'ensemble torche + laser.

Par ailleurs, la présence de fissures horizontales permet certes de réduire la conductivité thermique du dépôt, mais favorise l'écaillage du dépôt, et en réduit ainsi la durée de vie. Ce qui est gagné d'un côté est donc en partie reperdu de l'autre.

I.5 Conclusions bibliographiques

I.5.1 Comparatif entre les différentes techniques

Les différentes techniques de dépôt permettent l'obtention de structures particulières. Les deux techniques employées industriellement conduisent à des dépôts lamellaires pour la projection plasma, et colonnaires pour l'EBPVD (Figure I-25). Ces deux structures conduisent à des propriétés différentes mais complémentaires, la première apportant une faible conductivité thermique, la seconde une bonne accommodation des contraintes thermomécaniques. Cependant, il faut également considérer le fait que l'EBPVD s'inscrit difficilement dans un contexte de productivité. Il faut en effet compter environ deux heures de traitement pour un dépôt de 200 µm d'épaisseur sur une surface unitaire d'1 cm², mais également considérer les coûts élevés d'investissement et de fonctionnement. En contrepartie, et même si elle corrige ces tendances, la projection plasma aboutit à la formation de dépôts ayant une durée de vie plus réduite. Dans le cas des parties tournantes (aubes de turbine, distributeurs haute pression), soumises à de fortes charges liées à la force centrifuge, l'application de dépôts par projection plasma conduit ainsi à une durée de vie environ cinq fois moindre.

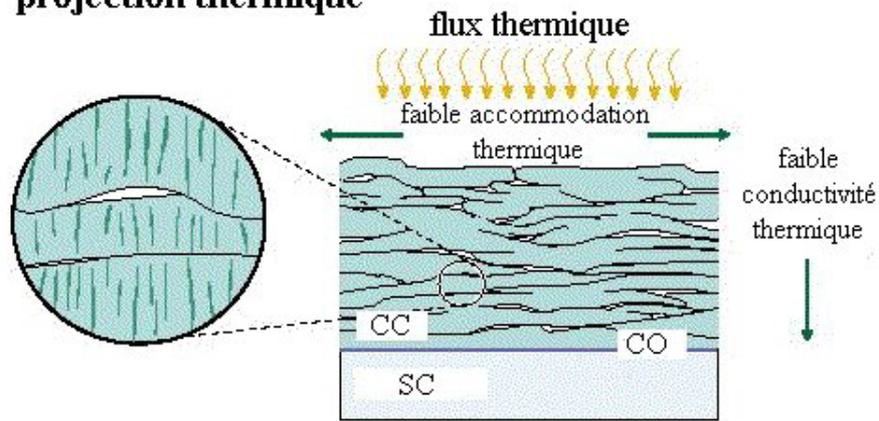
On peut dresser un rapide tableau comparatif des caractéristiques de fonctionnement et des dépôts associées aux différentes techniques (Tableau I-1). Il est alors possible d'établir un niveau d'impact environnemental au regard de la consommation énergétique, de la quantité de

matières premières consommée et réellement utilisée, et de la durée de vie des dépôts. Il apparaît que la projection plasma présente le meilleur compromis entre un impact environnemental faible et un coût réduit.

Il est donc intéressant de chercher à faire évoluer la technique de projection par plasma. Par exemple, on peut jouer sur la nature des matériaux introduits. Ainsi, une approche novatrice consiste à introduire non plus des particules, mais une solution contenant des précurseurs liquides de zirconium et d'yttrium, ou une suspension contenant des particules de zircone stabilisée submicroniques [FAU05]. De tels dépôts présentent une amélioration de leur durée de vie, grâce à la présence d'une matrice céramique composée de lamelles très fines (0,5 à 5 μm de diamètre) possédant des micro- et nano-porosités, traversée dans son épaisseur par des fissures [GEL04, XIE04]. Il est également possible de modifier la structure et les propriétés des dépôts en ajustant les conditions de tir.

Concevoir et développer des techniques dérivées de la projection plasma permettrait à terme de remplacer les techniques à fort impact environnemental. Il est intéressant de constater que la recherche de solution plus « propres », conduirait dans le même temps à des solutions moins coûteuses et plus productives pour l'entreprise.

projection thermique



dépôt sous vide

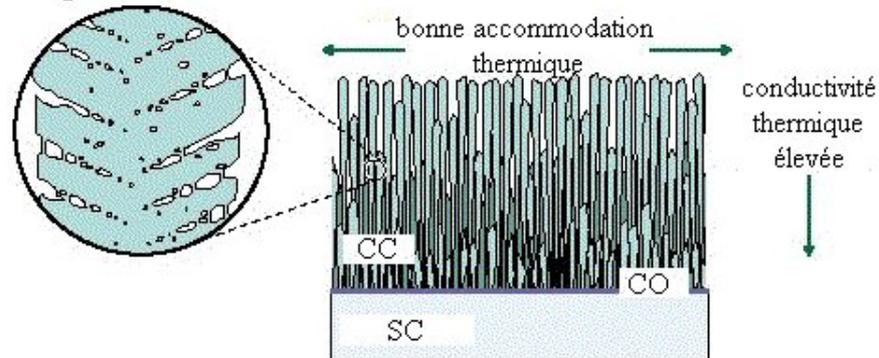


Figure I-25 : structure des dépôts obtenus par projection thermique (haut) et sous vide EBPVD (bas)

Tableau I-1 : comparatif des principales techniques de réalisation de barrière thermique

	APS	EBPVD	PECVD	EBDVD	APS retraité par Laser
Coût investissement et fonctionnement	+	+++	++	++	++
Pression de travail	10 ⁵ Pa	10 ⁻⁴ -10 ⁻¹ Pa	10 ⁰ -10 ² Pa	10 ⁻¹ -10 ³ Pa	10 ⁵ Pa
Conductivité thermique du dépôt	0,6 W/m.K	2,0 W/m.K	1,6 W/m.K	1,2 W/m.K	0,4-1,0 W/m.K
Résistance aux sollicitations mécaniques	+	+++	+++	+++	+
Structure	Lamelles	Colonnes (quelques microns de diamètre)	Colonnes (quelques dizaines de microns de diamètre)	Colonnes (quelques dizaines de microns de diamètre)	Lamelles alternées avec zones denses (<i>in situ</i>) ou lamelles et couche dense surfacique (<i>a posteriori</i>)
Durée de vie du dépôt	+	+++	+++	++	+
Vitesse de dépôt maximale atteinte pour 1 cm²	> 1 mm/min	~200 µm/h	~150 µm/h	~3 mm/h	Idem APS (<i>in situ</i>), 2 fois moindre (<i>a posteriori</i>)
Rendement de dépôt moyen observé pour 1 cm²	55 %	5 %	8 %	80 %	55%
Impact environnemental : consommation d'énergie et de matière	faible	forte	forte	moyenne	moyenne

I.5.2 Axes de recherche développés

L'objectif de ces travaux est la recherche d'une solution alternative à l'EBPVD, moins gourmande en énergie et en matières premières, qui puisse être appliquée localement. En effet, la réparation des pièces usées ou endommagées passe à l'heure actuelle par une reprise complète du traitement. C'est pourquoi deux nouvelles approches sont envisagées :

- La première consiste à créer des dépôts fissurés permettant de mieux accommoder les contraintes thermomécaniques, en utilisant simplement une torche plasma, sans avoir recours à un complément de traitement par laser. Ceci peut être réalisé en jouant sur les paramètres de tir, notamment par le biais d'une distance de tir réduite. Sachant que le flux thermique fourni par le plasma évolue de façon exponentielle avec la diminution de la distance de tir (Figure I-26, [MON92]), réaliser des dépôts à une distance de tir plus courte devrait permettre d'augmenter les contraintes dans ceux-ci lors du refroidissement après tir, et de générer une structure fissurée verticalement. Des études précédentes ont par ailleurs montrées que l'utilisation du flux de chaleur important créé par le plasma a été appliquée dans le but de réaliser des dépôts colonnaires. Dans le cadre de dépôt épais ($> 500 \mu\text{m}$) réalisés à très faible vitesse de torche (0,1 – 10 mm/s), et faible débit de poudre ($< 1\text{kg/h}$), il a été observé une coalescence de colonnes. Celles-ci croissent depuis l'intérieur d'une lamelle (environ $0,2 \mu\text{m}$ de diamètre) jusqu'aux environs de la surface où elles atteignent un diamètre de l'ordre de quelques microns [HAD95].

Ces travaux s'inscrivent dans le cadre du brevet déposé par la société SNECMA [BEN03], et visent à concurrencer une technique émergente de projection de solutions aboutissant également à la formation de dépôts fissurés [GEL04]. L'avantage du procédé SNECMA est la réalisation du dépôt en une seule passe, et en utilisant de la poudre plutôt que des précurseurs en solution.

- La seconde consiste à obtenir de la vapeur de zircon afin de réaliser des barrières thermiques colonnaires, mais sous très légère dépression, au moyen de torches à plasma, moins énergivores que les canons à électrons, et avec un meilleur rendement que l'EBPVD.

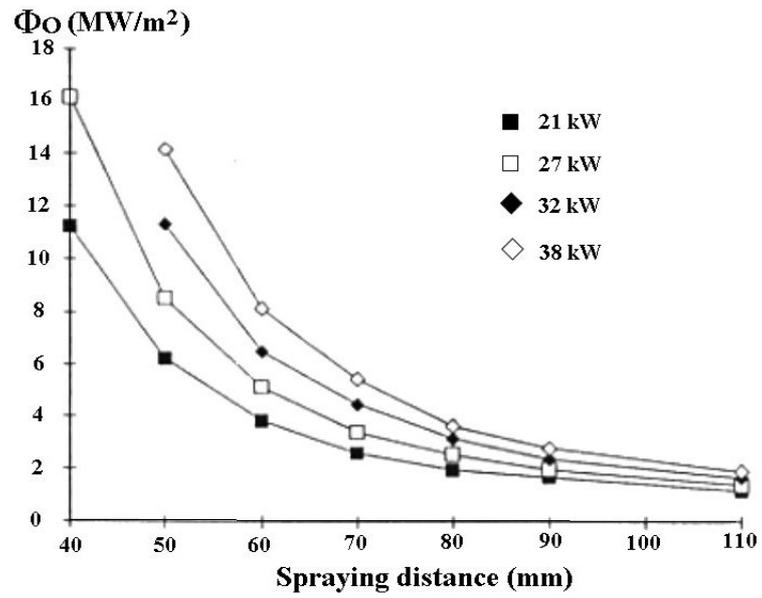


Figure I-26 : évolution du flux thermique en fonction de la distance de tir pour une plasma Ar-25%H₂ (tuyère de 7 mm de diamètre) [MON92]

Références bibliographiques du chapitre I

- [AJD03] L.Ajdelsztain, F.Tang, J.M.Schoenung, J.Picas, G.E.Kim, V.Provenzano, *Synthesis and oxidation behavior of nanocrystalline MCrAlY bond coats*, in Thermal Spray 2003: Advancing the Science & Applying the Technology, (Ed.) C.Moreau, B.Marple, (Pub.) ASM International, Materials Park, OH, USA, 2003, 1517-1524
- [ANT03] G.Antou, G.Montavon, F.Hlawka, A.Cornet, C.Coddet, F.Machi, *Modification of ceramic thermal spray deposit microstructures implementing in situ laser remelting*, Surface and Coatings Technology 172, 2003, 279-290
- [ANT04] G.Antou, *Améliorations de revêtements barrières thermiques par un procédé de refusion laser in situ utilisant un laser à diodes*, thèse de doctorat, Université Louis Pasteur – Strasbourg I, n° d'ordre 4574, 2004
- [BEE99] W.Beele, G.Marijnissen, A.van Lieshout, *The evolution of thermal barrier coatings – status and upcoming solutions for today's key issues*, Surface and Coatings Technology 120-121, 1999, 61-67
- [BEN03] P.Bengtsson, L.Dudon, *Procédé d'obtention d'une barrière thermique flexo-adaptive*, European patent EP04290944, 2004-04-09
- [BOL05] A.Bolcavage, A.Feuerstein, N.Hitchman, *Thermal conductivity evaluation and comparison of APS low density and dense vertically segmented advanced thermal barrier coatings*, in Thermal Spray connects: Explore its surfacing potential!, (Ed.) E.Lugscheider, (Pub.) ASM International, Materials Park, OH, USA, 2005, 944-949
- [BOS97] S.Bose, J.DeMasi-Marcin, *Thermal barrier coating experience in gas turbine engines at Pratt & Whitney*, Journal of Thermal Spray Technology 6(1), 1997, 99-104
- [BRO93] F.Brossa, D.D'Angelo, E.Gandini, *Structure and composition of MCrAlY coatings modified by Al additions*, Journal de Physique IV, C9(3), 1993, 559-568
- [CHW02] S.O.Chwa, A.Ohmori, *Microstructures of ZrO₂-8wt.%Y₂O₃ coatings prepared by a plasma laser hybrid spraying technique*, Surface and Coatings Technology 153, 2002, 304-312
- [FAU92] P.Fauchais, J.F.Coudert, M.Vardelle, A.Vardelle, A.Denoirjean, *Diagnostics of thermal spraying plasma jets*, Journal of Thermal Spray Technology 1, 1992, 117-128
- [FAU01] P.Fauchais, A.Vardelle, B.Dussoubs, *Quo vadis thermal spraying ?*, Journal of Thermal Spray Technology 10, 2001, 44-66

- [FAU05] P.Fauchais, V.Rat, C.Delbos, J.F.Coudert, T.Chartier, L.Bianchi, *Understanding of suspension d.c. plasma spraying of finely structured coating for SOFC*, IEEE Transactions on Plasma Science 33 (2), 2005, 920-930
- [FOX04] A.C.Fox, T.W.Clyne, Oxygen transport by gas permeation through the zirconia layer in plasma sprayed thermal barrier coatings, Surface and Coating Technology 184, 2004, 311-321
- [FRI95] K.Fritscher, C.Leyens, M.Peters, *Development of a low-expansion bond coating for Ni-based superalloys*, Materials and Science Engineering A 190, 1995, 253-258
- [FRI01] M.Friis, C.Persson, J.Wigren, *Influence of particle in-flight characteristics on the microstructure of atmospheric plasma sprayed yttria stabilized ZrO₂*, Surface and Coating Technology 141, 2001, 115-127
- [GAD02] R.Gadow, M.Lischka, *Lanthanum hexaaluminate – novel thermal barrier coatings for gas turbine applications – materials and process development*, Surface and Coatings Technology 151-152, 2002, 392-399
- [GEL99] M.Gell, E.Jordan, K.Vaidyanathan, K.McCarron, B.Barber, Y.H.Sohn, V.K.Tolpygo, *Bond strength, bond stress and spallation mechanisms of thermal barrier coatings*, Surface and Coatings Technology 120-121, 1999, 53-60
- [GEL04] M.Gell, L.Xie, X.Ma, E.H.Jordan, N.P.Padture, *Highly durable thermal barrier coatings made by the solution precursor plasma spray process*, Surface and Coating Technology 177-178, 2004, 97-102
- [GRO98] J.F.Groves, *Directed vapor deposition*, thèse de doctorat, Université de Virginie, USA, 1998
- [GRO00] J.F.Groves, G.Mattausch, H.Morgner, D.D.Hass, H.N.G.Wadley, *Directed vapour deposition*, Surface Engineering 16(6), 2000, 461-464
- [GUA02] G.C.Gualco, E.Cordano, F.Fignino, C.Gambaro, S.Ahmaniemi, S.Tuurna, T.Mäntylä, P.Vuoristo, *An improved deposition process for very thick porous thermal barrier coatings*, in Proceedings of the International Thermal Spray Conferences, (Ed.) E.Lugsheider, (Pub.) DVS, Düsseldorf, Germany, 2002, 196-201
- [HAD95] A.Haddadi, F.Nardou, A.Grimaud, P.Fauchais, *Generation of first layers of a zirconia plasma sprayed coating: correlation between spat layering and spraying parameters*, in 1995 Advances in Thermal Spray Science and Technology, (Ed.) C.C.Berndt, S.Sampath, (Pub.) ASM International, Materials Park, OH, USA, 1995, 249-254

- [HAS98] D.D.Hass, P.A.Parrish, H.N.G.Wadley, *Electron beam directed vapor deposition of thermal barrier coatings*, Journal of Vacuum Science and Technology A 16(6), Nov/Dec 1998, 3396-3401
- [HAS01] D.D.Hass, *Directed vapor deposition of thermal barrier coatings*, these de doctorat, Université de Virginie, USA, 2001
- [HAU03] T.Haure, *Couches multifonctionnelles par procédé multitechnique*, thèse de doctorat, Université de Limoges, n° d'ordre 2003-64, 2003
- [HE00] M.Y.He, A.G.Evans, J.W.Hutchinson, The ratcheting of compressed thermally grown thin films on ductile substrates, *Acta Materialia* 48, 2000, 2593-2601
- [HID03] H.Hidalgo, *Dépôt chimique en phase vapeur de couches minces d'alumine dans une post-décharge micro-onde*, thèse de doctorat, Université de Limoges, n° d'ordre 2003-56, 2003
- [HOL92] L.Holloman, A.V.Levy, *Ceramic-coated components for the combustion zone of natural gas engines*, Journal of Thermal Spray Technology 1(1), 1992, 27-31
- [ILY02] A.Ph.Ilyuschenko, V.A.Okovity, N.K.Tolochko, A.F.Shevtsov, *Laser processing of ZrO₂ coatings*, Proceedings of ITSC 2002, (Ed.) E.Lugscheider, (pub.) DVS/IIW/TSS, 2002, 788-792
- [IPP] www.ipp.cas.cz/Mi/i/zaps
- [JON97] R.L.Jones, *Some aspects of the hot corrosion of thermal barrier coatings*, Journal of Thermal Spray Technology 6(1), 1997, 77-84
- [KHA03] A.Khan, T.Duda, A.Taylor, P.Moore, P.Rutter, J.Foster, *Thermally grown oxides on electroplated bond coats under APS TBC*, in Thermal Spray 2003: Advancing the Science & Applying the Technology, (Ed.) C.Moreau, B.Marple, (Pub.) ASM International, Materials Park, OH, USA, 2003, 1495-1498
- [KHO00] K.A.Khor, Y.W.Gu, Z.L.Dong, *Properties of plasma sprayed functionally graded YSZ/NiCoCrAlY composite coatings*, in Thermal Spray: Surface Engineering via Applied Research, (Ed.) C.C.Berndt, (Pub.) ASM Int., Materials Park, OH, USA, 2000, 1241-1248
- [KOO03] T.Koomparkping, S.Damrongrat, P.Niranatlumpong, *Phase precipitation in NiCoCrAlY bondcoat at high temperature*, in Thermal Spray 2003: Advancing the Science & Applying the Technology, (Ed.) C.Moreau, B.Marple, (Pub.) ASM International, Materials Park, OH, USA, 2003, 1631-1634

- [KVE98] I.Kvernes, E.Lugscheider, F.Ladru, *Lifetime and degradation processes of TBCs for diesel engines*, Technical report, program COST 501-III, 1998
- [LEF] A.Lefebvre, *Gas turbine combustion*, ISBN 0-89116-896-6
- [LEO98] M.Leoni, R.L.Jones, P.Scardi, *Phase stability of scandia-yttria-stabilized zirconia TBCs*, *Surface and Coatings Technology* 108-109, 1998, 107-113
- [MON92] F.Monerie-Moulin, F.Gitzhofer, P.Fauchais, M.Boulos, A.Vardelle, *Flux transmitted to a cold substrate by a D.C. Ar/H₂ spraying plasma jet*, *Journal of High Temperature Chemical Processes* 1 (1992), pp. 231-240
- [MOV69] B.A.Movchan, A.V.Demchisin, *Structure and properties of thick vacuum-condensates of nickel, titanium, tungsten, aluminum oxide, and zirconium dioxide*, *Phys. Met. Metallogr.* 28, 1969, 83-85
- [MUT97] Z.Mutasim, W.Brentnall, *Thermal barrier coatings for industrial gas turbine applications: an industrial note*, *Journal of Thermal Spray Technology* 6(1), 1997, 105-108
- [NER87] J.Nerz, G.Bancke, H.Herman, D.Engleby, in *Proceedings of the National Thermal Spray Conferences*, (Pub.) ASM Int., Materials Park, OH, USA, 1987, 253-257
- [NIC99] 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, 1999, 352–361
- [NIC02] J.R.Nicholls, K.J.Lawson, A.Johnstone, D.S.Rickerby, *Methods to reduce the thermal conductivity of EB-PVD TBCs*, *Surface and Coatings Technology* 151-152, 2002, 383-391
- [NIU93] Y.Niu, W.T.Wu, D.H.Boone, J.S.Smith, J.Q.Zhang, *Oxidation behaviour of simple and Pt-modified aluminide coatings on IN738 at 1100 °C*, *Journal de Physique IV*, C9(3), 1993, 511-519
- [PAN03] C.Pan, X.Xu, *Microstructural characteristics in plasma sprayed functionally graded ZrO₂/NiCrAl coatings*, *Surface and Coating Technology* 162, 2003, 194-201
- [PRE01] B.Préaucht, S.Drawin, *Properties of PECVD-deposited thermal barrier coatings*, *Surface and Coating Technology* 142-144, 2001, 835-842
- [RIC93] D.Rickerby, H.Low, *Towards designer surfaces in the aero gas turbine*, 4th European propulsion forum, June 1993, Royal Aeronautic Society, Bath
- [SCA95] P.Scardi, M.Leoni, L.Bertamini, *Influence of phase stability on the residual stress in partially stabilized zirconia TBC produced by plasma spray*, *Surface and Coatings Technology* 76-77, 1995, 106-112

- [SCH97] U.Schultz, K.Fritscher, C.Leyens, M.Peters, W.A.Kaysser, *The thermocyclic behavior of differently stabilized and structured EB-PVD TBCs*, JOM 49(10), Oct.1997
- [SCH98] D.Schwingel, R.Taylor, T.Haubold, J.Wigren, C.Gualco, *Mechanical and thermophysical properties of thick PYSZ thermal barrier coatings: correlation with microstructure and spraying parameters*, Surface and Coatings Technology 108-109, 1998, 99-106
- [SCH00] U.Schulz, K.Fritscher, C.Leyens, *Two-source jumping beam evaporation for advanced EB-PVD TBC systems*, Surface and Coating Technology 133-134, 2000, 40-48
- [SOE95] F.Soechting, *A design perspective on thermal barrier coatings*, NASA conference publication 3312, 1995, 1-15
- [STÖ99] D.Stöver, C.Funke, *Directions of the development of thermal barrier coatings in energy applications*, Journal of Materials Processing Technology 92-93, 1999, 195-202
- [STÖ03] D.Stöver, G.Pracht, H.Lehmann, M.Dietrich, J-E.Döring, R.Vaßen, *New material concepts for the next generation of plasma-sprayed thermal barrier coatings*, in Thermal Spray 2003: Advancing the Science & Applying the Technology, (Ed.) C.Moreau, B.Marple, (Pub.) ASM International, Materials Park, OH, USA, 2003, 1455-1462
- [STÖ04] D.Stöver, G.Pracht, H.Lehmann, M.Dietrich, J-E.Döring, R.Vaßen, *New material concepts for the next generation of plasma-sprayed thermal barrier coatings*, Journal of Thermal Spray Technology 13(1), 2004, 76-83
- [STR01] D.Strauss, G.Müller, G.Schumacher, V.Engelko, W.Stamm, D.Clemens, W.J.Quaddakers, *Oxide scale growth on MCrAlY bond coatings after pulsed electron beam treatment and deposition of EB-PVD-TBC*, Surface and Coating Technology 135, 2001, 196-201
- [TAY91] T.A.Taylor, *Thermal barrier coating for substrates and process for producing it*, US Patent 5,073,433, 1991
- [THO77] J.A.Thornton, *High rate thick film growth*, Annual Review of Material Science 7, 1977, 239-260
- [TSA95] H.L.Tsai, P.C.Tsai, *Performance of laser-glazed plasma-sprayed (ZrO₂-12wt%Y₂O₃)/(Ni-22wt%Cr-10wt%Al-1wt%Y) thermal barrier coatings in cyclic oxidation tests*, Surface and Coating Technology 71, 1995, 53-59
- [TSI03] S.A.Tsipas, I.O.Golosnoy, T.W.Clyne, *The effect of a high thermal gradient on sintering and stiffening in the top coat of a thermal barrier coating (TBC) system*, in Thermal

Spray 2003: Advancing the Science & Applying the Technology, (Ed.) C.Moreau, B.Marple, (Pub.) ASM International, Materials Park, OH, USA, 2003, 1547-1552

[TTW] Calculs issus du logiciel T&TWinner, disponible sur <http://www.unilim.fr/spcts>

[TU04] R.Tu, T.Kimura, T.Goto, *High-speed deposition of yttria stabilized zirconia by MOCVD*, Surface and Coatings Technology 187, 2004, 238–244

[UNA94] O.Unal, T.E.Mitchell, A.H.Heuer, *Microstructures of Y₂O₃-stabilized ZrO₂ electron beam-physical vapor deposition coatings on Ni-base superalloys*, Journal of American Ceramic Society 77(4), 1994, 984-992

[VAB02] R.Vaßen, G.Pracht, D.Stöver, New thermal barrier coating with a graded ceramic coating, in Proceedings of the International Thermal Spray Conferences, (Ed.) E.Lugsheider, (Pub.) DVS, Düsseldorf, Germany, 2002, 202-207

[WAD] H.N.G.Wadley, J.F.Groves, *Directed vapor deposition of electron beam evaporant*, US Patent 5,534,314

[WIG98] J.Wigren, L.Pejryd, *Thermal barrier coatings – why, how, where and where to*, in Thermal Spray: Meeting the Challenges of the 21st century, (Ed.) C. Coddet, (Pub.) ASM Int. Materials Park, OH, USA, 1998, 1531-1542

[XIE04] L.Xie, X.Ma, E.H.Jordan, N.P.Padture, D.T.Xiao, M.Gell, Deposition mechanisms of thermal barrier coatings in the solution precursor plasma spray process, Surface and Coating Technology 177-178, 2004, 103-107

II Dispositif expérimental

II.1 Réalisation de barrières thermiques verticalement fissurées par projection plasma

II.1.1 Dispositif de projection

La torche à plasma utilisée est une Sulzer Metco F4-MB, également utilisée par SNECMA Services. Cette torche, d'une puissance maximale de 55 kW, est utilisée avec une tuyère chemisée en tungstène de 6 mm de diamètre interne. L'injection de la poudre est assurée par un distributeur 9MP-CL régulant le débit de poudre au moyen d'un débitmètre massique, ainsi que le débit de gaz porteur. La torche est fixée sur un robot 5 axes ABB IRB 2400 (Figure II-2), et l'ensemble est piloté par un Multicoat (Figure II-3) contrôlant les paramètres de tir, le refroidissement de la torche, l'alimentation électrique. Pendant les tirs, la cabine de projection est ventilée au moyen d'une aspiration de capacité 12000 m³/h.



Figure II-1 : vue de la torche F4-MB (gauche) et de la tuyère utilisée (droite)

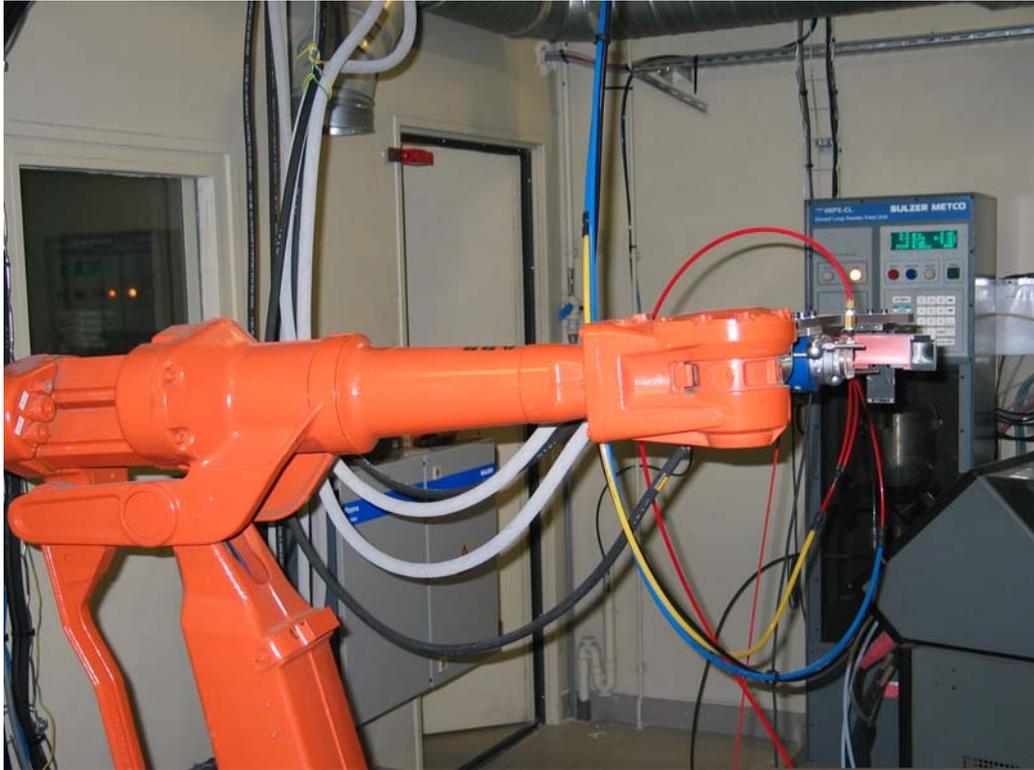


Figure II-2 : vue du robot sur lequel sont fixés la torche (bleue) et le SDC (rouge). En arrière plan, le distributeur de poudre 9MP-CL



Figure II-3 : vue d'ensemble: armoire de contrôle des gaz (gauche), dispositif de contrôle du SDC (centre) et Multicoat (droite)

II.1.2 Contrôle en ligne du tir

II.1.2.1 Mesure de température de surface du dépôt par pyrométrie

La mesure de température par pyrométrie repose sur l'émission du rayonnement par une surface chaude. L'intensité de cette radiation à la longueur d'onde λ est donnée par [PLA59] :

$$i_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} \frac{2C_1}{\lambda^5 (\exp(\frac{C_2}{\lambda T}) - 1)}$$

où i_{λ} est l'intensité de la radiation à la longueur d'onde λ ($\text{W/m}^3 \cdot \text{str}$), ε_{λ} l'émissivité de la surface émettrice à la longueur d'onde λ , λ la longueur d'onde (m) et T la température absolue de la surface émettrice (K). C_1 et C_2 sont les constantes de Planck avec $C_1 = 1,1909 \cdot 10^{-16} \text{ W.m}^2 \cdot \text{steradian}^{-1}$ et $C_2 = 1,4387 \cdot 10^{-4} \text{ }\mu\text{m.K}$.

On comprend bien que la détermination de la température par cette méthode dépende fortement de l'émissivité du matériau. Cette émissivité est elle-même fonction de la température et de l'état de surface du matériau ; ainsi une surface oxydée, rugueuse ou polie ne présentera pas les mêmes caractéristiques, même si le matériau est identique. De plus, une erreur de 20 % sur l'émissivité peut entraîner une erreur dans la valeur de température de l'ordre de 10 %, ce qui n'est pas négligeable.

Quand les intensités sont mesurées à deux longueurs d'onde différentes λ_1 et λ_2 (pyrométrie bicolore ou bichromatique), la température de la surface émettrice est déterminée à partir de la relation :

$$\frac{1}{T} = \frac{\ln\left(\left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2}\right)^5 \frac{\varepsilon_{\lambda_2} i_{\lambda_1}}{\varepsilon_{\lambda_1} i_{\lambda_2}}\right)}{C_2 \left(\frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2}\right)}$$

On peut utiliser l'approximation que la surface se comporte comme un corps noir entre les deux longueurs d'onde λ_1 et λ_2 , c'est à dire que les émissivités à ces deux longueurs d'onde sont identiques. Il s'en suit :

$$T = \frac{C_2 \left(\frac{1}{\lambda_2} - \frac{1}{\lambda_1} \right)}{\ln \left(\left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2} \right)^5 \left(\frac{i\lambda_1}{i\lambda_2} \right) \right)}$$

La pyrométrie bicolore présente donc l'avantage de ne pas tenir compte de la valeur de l'émissivité du matériau, qui est généralement assez mal connue.

II.1.2.2 SDC

Le Spray and Deposit Control (SDC) est utilisé pour contrôler le procédé pendant le dépôt. Ce système a été co-développé par le laboratoire SPCTS de l'université de Limoges et par SNECMA Services [REN01]. Il est fixé à la torche (Figure II-2). Ses dimensions réduites ($16 \times 8 \times 5 \text{ cm}^3$) ainsi que sa masse réduite ($< 1 \text{ kg}$) en font un outil facilement intégrable au procédé de projection plasma. De conception simple, il met en œuvre une caméra CCD standard (8 bits, non refroidie) qui permet de mesurer la distribution spectrale du rayonnement des particules chaudes dans une section du jet, et un pyromètre infrarouge mesurant la température de surface de l'échantillon en cours de projection. Cette distribution du flux rayonné, ou profil, est caractérisée par un maximum (I_{\max}), une position radiale de ce dernier (Y) par rapport à l'axe de la torche plasma et une divergence du jet de particules (D) (Figure II-4). Ce dispositif ne permet pas de mesurer les paramètres physiques des particules en vol (température, vitesse et taille), mais analyse l'ensemble du jet de particules chaudes ($T > 1600 \text{ °C}$) en contrôlant sa stabilité et sa géométrie. Il permet de suivre en direct les évolutions des caractéristiques du jet de poudre I_{\max} , Y et D (Figure II-5), ainsi que la température de surface de la pièce, paramètre essentiel pour le contrôle de l'élaboration d'un dépôt.

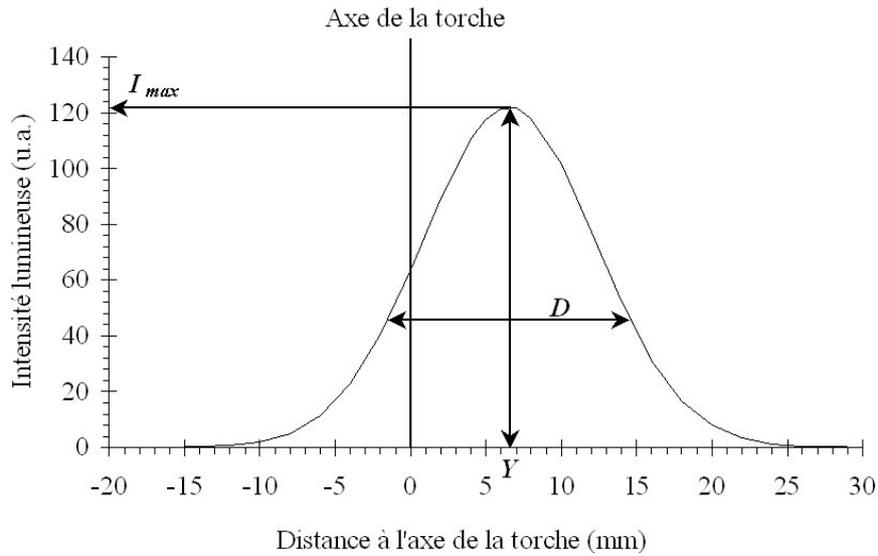


Figure II-4 : profil type de répartition de la poudre dans un jet de plasma

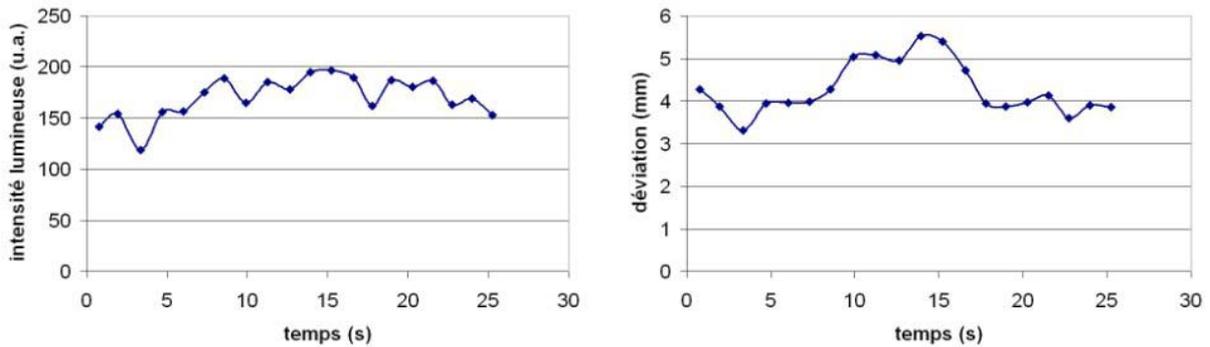


Figure II-5 : exemple d'évolution temporelle de l'intensité lumineuse maximale (gauche) et de la déviation du jet de particules (droite)

Le SDC sert ici essentiellement à la mesure de la température de surface de l'échantillon au moyen de son pyromètre monochromatique opérant dans les longueurs d'onde comprise entre 9 et 14 μm . En effet, dans ce domaine de longueurs d'onde, le rayonnement du plasma et les espèces moléculaires OH, NO, etc. ne perturbent pas la réponse du détecteur [VAR02]. Il faut naturellement introduire la valeur de l'émissivité du matériau.

La caméra ne sert dans notre cas qu' à contrôler la trajectoire des particules dans le jet de plasma. Le principe du montage est présenté sur la Figure II-6.

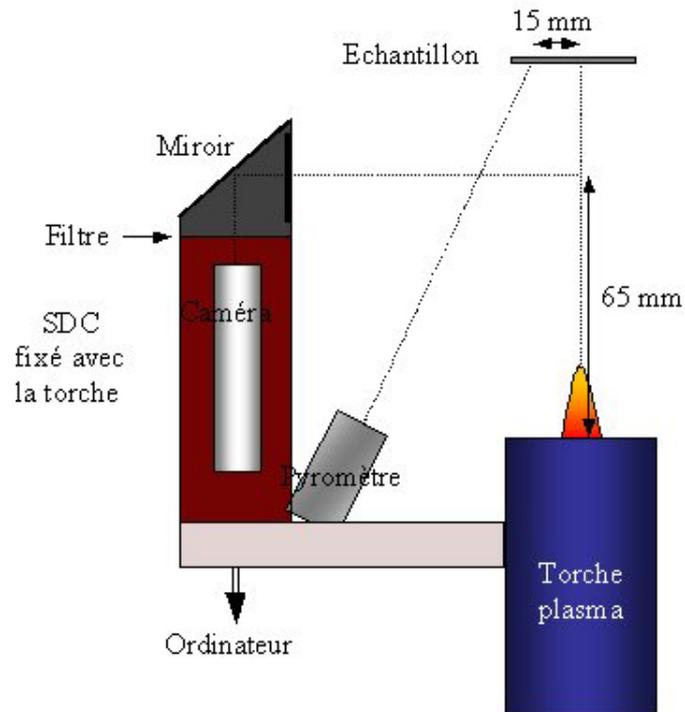


Figure II-6 : schéma de principe du contrôle en ligne à l'aide du SDC

II.1.2.3 SprayWatch

Le SprayWatch est développé et commercialisé par la société finlandaise Oseir. Il est utilisé pour mesurer les vitesses et températures des particules (Figure II-7). Contrairement au SDC, il est utilisé avant et après tir et ne peut être embarqué avec la torche. La mesure de la vitesse d'une particule se fait selon la méthode des traces : la distance parcourue pendant le temps d'ouverture du « shutter » de la caméra CCD 12 bits permet de remonter à la vitesse de la particule. La mesure de la température moyenne du jet de particules s'effectue par le biais de la pyrométrie bichromatique, l'objectif de la caméra étant équipé de deux filtres opérant à deux longueurs d'ondes (425-575 nm et 625-750 nm) [HÄM00, VAT01, VUO01].

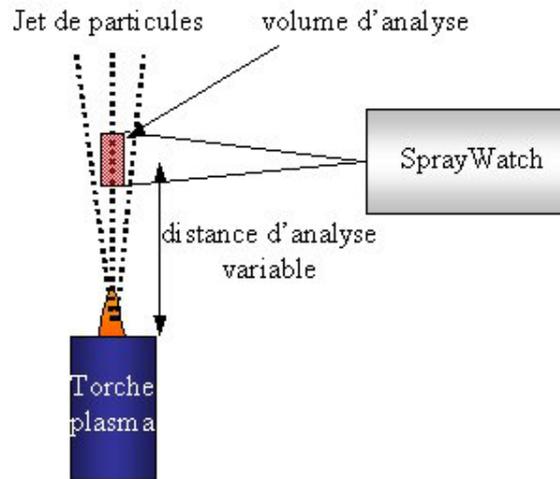


Figure II-7 : schéma de principe de la mesure des vitesses et températures des particules en vol à l'aide du SprayWatch

II.1.3 Mesures de contraintes

Les contraintes générées dans un dépôt réalisé sur une lame mince dépendent directement du rayon de courbure de cette lame. Il semble donc relativement aisé de remonter à leur valeur en mesurant simplement le rayon de courbure de la lame pendant le préchauffage (relaxation des contraintes de sablage), en cours de dépôt (contraintes de trempe ou plus précisément de dépôt, ainsi que celles dues aux gradients de température) et après, en cours de refroidissement (contraintes dues au différentiel de dilatation). La détermination des contraintes à partir du rayon de courbure d'une lame plane durant la formation d'un dépôt a été développée pour les applications électrolytiques [BRE49], et par la suite appliquée aux revêtements déposés par les procédés de projection plasma [GIL94].

Si les dimensions de la lame (longueur, largeur, épaisseur du substrat et du dépôt) sont choisies de façon à éviter le phénomène de bifurcation [SAL95], c'est à dire une accommodation des contraintes dans une direction privilégiée, alors les contraintes résiduelles imposent au substrat une déformation sphérique caractérisée par un rayon de courbure. De plus, une épaisseur fine (< 2 mm) de la barrette permet de faire l'hypothèse selon laquelle il n'existe pas de gradient thermique significatif à travers le substrat ; en conséquence de quoi, la courbure est essentiellement due aux contraintes de trempe [KUR95].

Une barrette en Hastelloy X ($80 \text{ mm} \times 20 \text{ mm} \times 1,2 \text{ mm}$) est encastrée à une extrémité et libre à l'autre. La configuration du montage expérimental est présentée sur la Figure II-8. Lors d'une étape induisant des contraintes dans la barrette, telle un préchauffage ou une phase

de dépôt, l'extrémité libre de l'échantillon se déforme sphériquement pour tendre vers l'équilibre (Figure II-9). Le capteur de déplacement mesure la variation de la flèche par rapport à la position initiale. La déformation sphérique permet de relier la flèche au rayon de courbure de la barrette selon [GIL94] :

$$\frac{1}{R} = \frac{2}{\sqrt{(L^2 + f^2)}} \sin \left[\arctan \left(\frac{f}{L} \right) \right]$$

avec f et L respectivement la flèche et la longueur de la barrette.

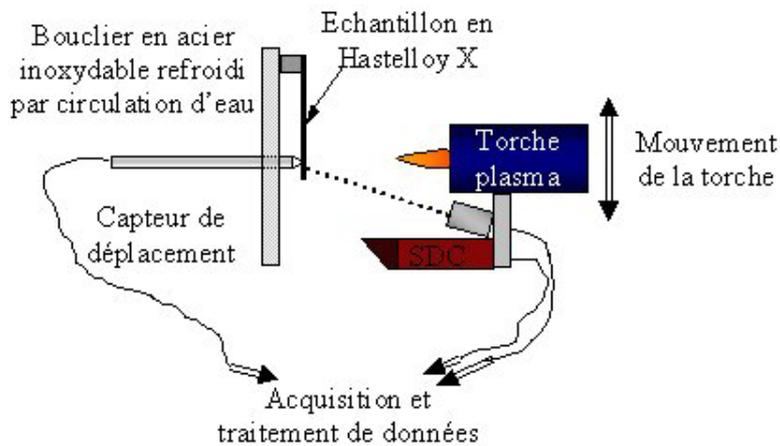


Figure II-8 : schéma du montage expérimental

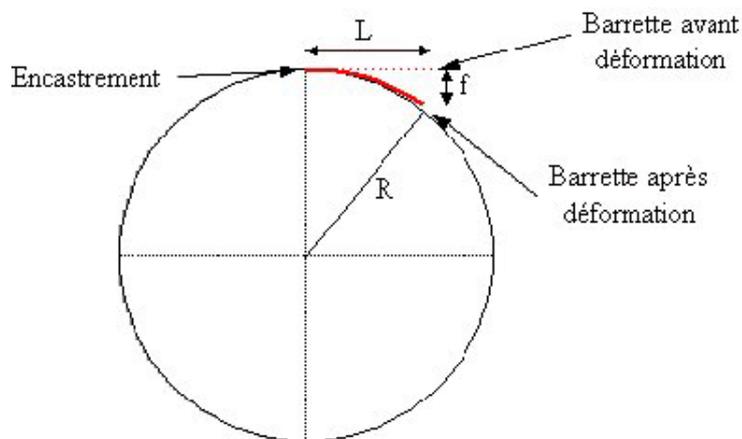


Figure II-9 : relation entre la flèche de la cible et son rayon de courbure R dans l'hypothèse d'une déformation sphérique

La Figure II-10 représente la variation de la flèche de la barrette lors de la projection de zircone et de son refroidissement. Cette évolution ne peut être dissociée de l'évolution de la température de l'échantillon telle que l'on peut la voir sur la Figure II-11. La torche effectuant plusieurs passages devant la barrette, celle-ci subit un cyclage thermique. Lors d'un

cycle, les contraintes générées par la trempe des lamelles sur le substrat et celles des couches précédemment déposées s'additionnent et conduisent à la contrainte de dépôt σ_d . Entre chaque cycle, la barrette se relaxe en réduisant les gradients de température induits par le chauffage de la torche et la dernière couche déposée (refroidissement dû à l'éloignement de la torche). Puis un nouveau cycle débute, et ainsi de suite.

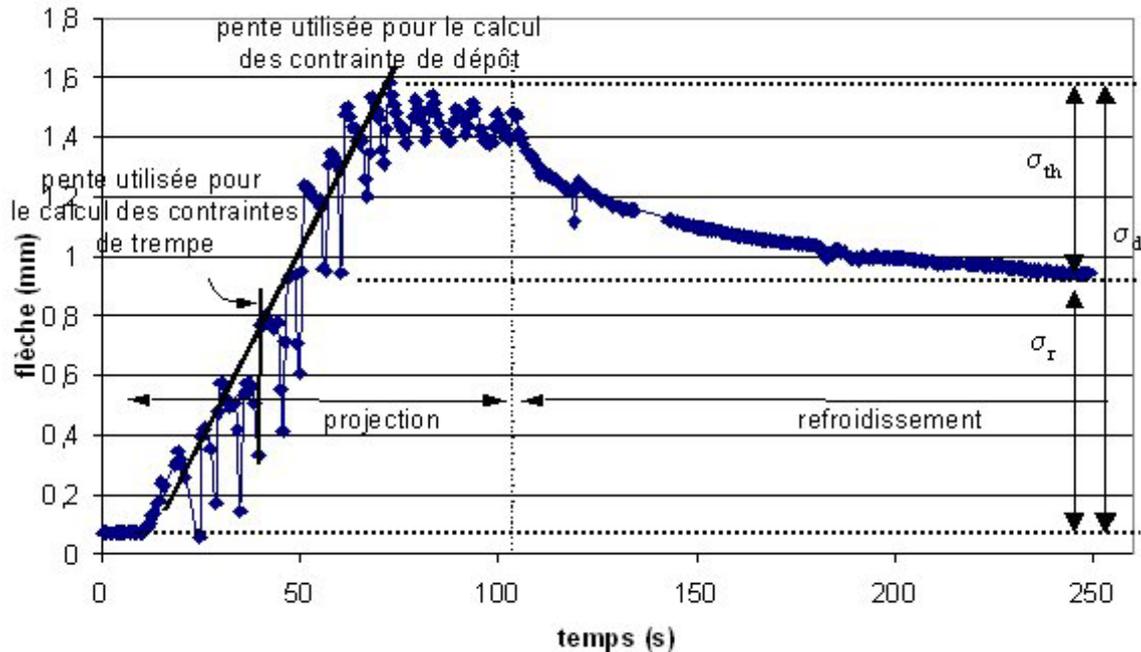


Figure II-10 : déformation d'une barrette pendant et après projection de zircone

La Figure II-11, qui est un zoom de la Figure II-10 sur la phase de projection du dépôt, montre l'évolution de la température moyenne de surface et de la déformation de la barrette au cours de la projection du dépôt. La valeur supérieure T_{sup} est celle mesurée après le passage de la torche, et T_{min} celle avant. Ceci est dû au positionnement du SDC sur la gauche de la torche (Figure II-8). La déformation périodique de la barrette, due au mouvement relatif torche/cible qui induit un cyclage thermique, y est bien visible. Finalement, pendant ces cycles, la barrette se déforme régulièrement suivant une pente qui permet de remonter aux contraintes de dépôt σ_d , somme de toutes les contraintes subies par la cible pendant la phase de projection, c'est à dire les contraintes de trempe et celles dues au gradient thermique et au cyclage. Le refroidissement de la cible entraîne des contraintes en compression (dans ce cas particulier d'une céramique projetée sur un métal) : ce sont les contraintes thermiques σ_{th} . Les contraintes résiduelles σ_r correspondent à la somme algébrique des contraintes de déposition et thermiques.

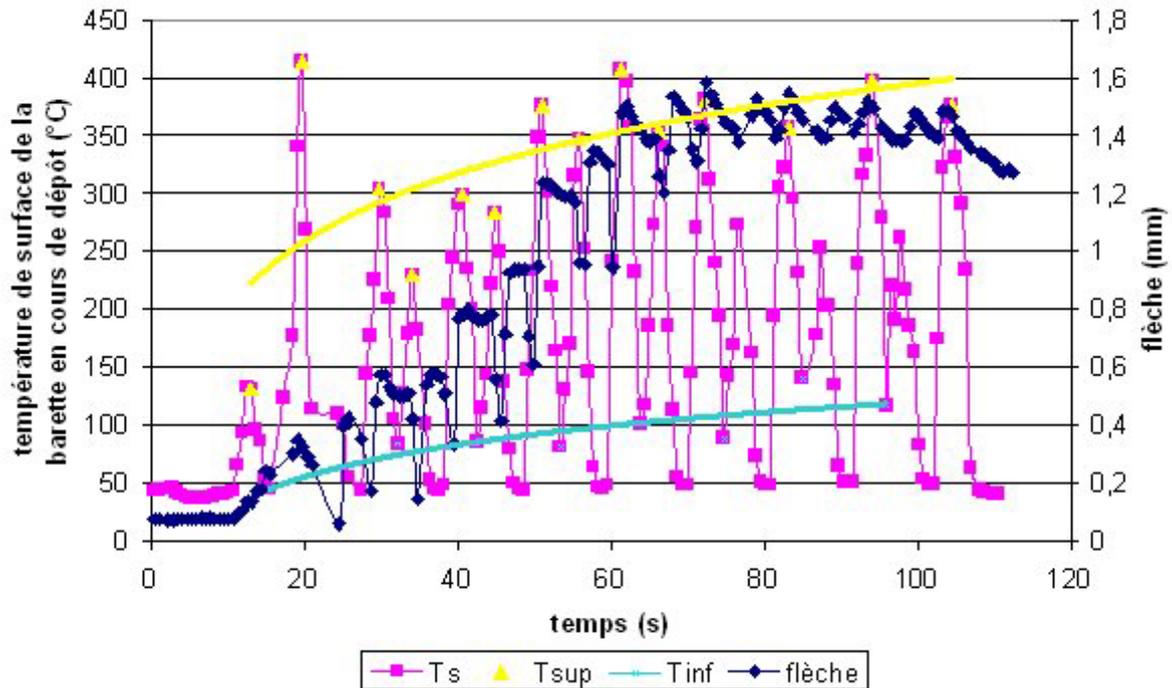


Figure II-11 : évolution de la flèche et de la température de surface de la barrette pendant la projection

La méthode utilisée est basée sur la mesure de la pente de l'inverse du rayon de courbure de la barrette en fonction de l'épaisseur du dépôt. On montre que si $e_d \leq 0.4 e_s$ (où e_d et e_s sont respectivement l'épaisseur du dépôt et du substrat) et que si la température moyenne de surface T_s de la cible est constante alors la contrainte de dépôt est déterminée par [KUR92] :

$$\sigma_d(T_s) = \frac{E_s(T_s) e_s^2}{6(1-\nu_s)} \frac{d\left(\frac{1}{R}\right)}{de_d}$$

avec :

$$\frac{d\left(\frac{1}{R}\right)}{de_d} = \frac{\partial\left(\frac{1}{R}\right)}{\partial t} \frac{1}{\frac{\partial e_d}{\partial t}}$$

II.1.4 Méthodologie d'analyse des dépôts

Afin de s'assurer une reproductibilité des mesures, une méthode d'analyse a été définie et utilisée dans chaque cas. Les mesures ont été réalisées dans deux directions perpendiculaires, afin de s'assurer que les fissures se créaient de façon homogène dans le dépôt.

Les échantillons sont préalablement imprégnés sous vide afin de ne pas induire davantage de fissures lors des opérations de découpe et de polissage. Ils sont ensuite tronçonnés, puis enrobés à chaud (~ 0,2 MPa, 150 °C) afin de limiter le retrait de la résine qui pourrait là encore induire de nouvelles contraintes. L'étape de polissage suit la gamme SNECMA adaptée à l'observation de la zircone. Les échantillons sont enfin observés au microscope optique.

L'analyse de la densité de fissures et de leur largeur a été réalisée sur une longueur totale de 3 mm, respectivement 2 et 1 mm dans deux directions perpendiculaires, l'analyse sur une longueur totale de 7 mm (respectivement 5 et 2 mm) présentant les mêmes résultats. La densité linéique de fissures est le nombre de fissures par unité de longueur. Elle est définie par la relation :

$$\text{densité} = \frac{1000 \times \text{nbfiss}}{\text{dist}}$$

où densité est la densité de fissures en mm^{-1} , nbfiss est le nombre de fissures observées, dist est la longueur totale de l'analyse en μm , et 1000 est le facteur convertissant mm en μm .

La largeur des fissures a été mesurée à une distance de 50 à 70 μm au-dessus de l'interface avec la sous-couche (Figure II-12). Cette distance a été choisie en accord avec le fait que l'épaisseur minimale des dépôts est de l'ordre de 80 μm .

Les fractographies de dépôt sont obtenues en effectuant une entaille dans le substrat qui permet de plier l'échantillon. En pliant le dépôt, il subit des contraintes de compression telles qu'il s'écaille ou se décolle. Ces écailles sont ensuite observées au microscope électronique à balayage.

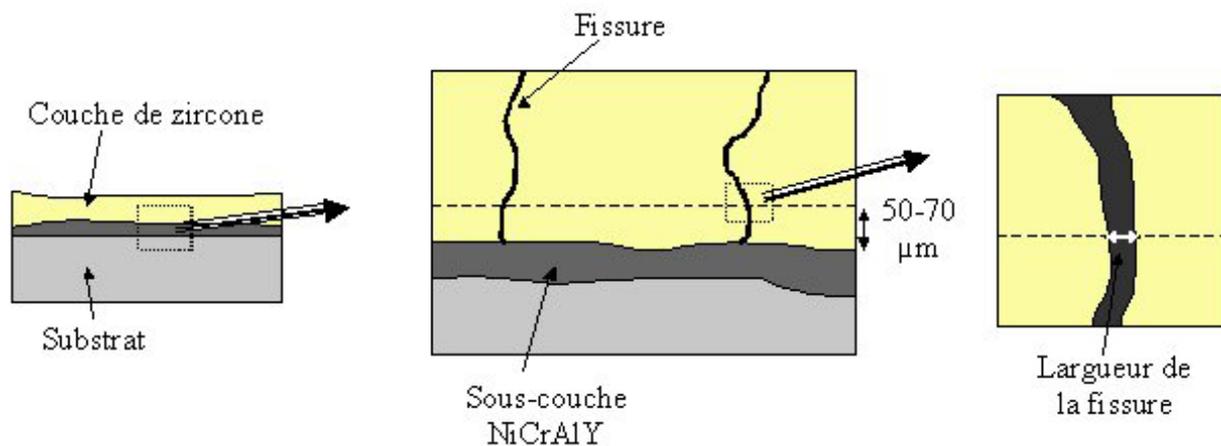


Figure II-12 : définition de la largeur d'une fissure

II.2 Matériaux utilisés

II.2.1 Substrats

Les substrats utilisés dans cette étude sont des superalliages base nickel. Ils ont été réalisés par procédé de solidification dirigée. Pour les tirs sur pions, deux types d'échantillons ont été employés :

- Disques de 25 mm de diamètre, d'épaisseur 5 mm en Hastelloy X,
- Disques de 25 mm de diamètre, d'épaisseur 2 mm en René 77.

Pour les essais de mesures de contraintes, des éprouvettes parallélépipédiques de $80 \times 20 \times 1,2 \text{ mm}^3$ en Hastelloy X ont été utilisées.

La composition nominale en masse de ces matériaux est respectivement :

- Bal. Ni – 22 Cr – 18,5 Fe – 9 Mo – 1,5 Co – 0,6 W – 0,5 Mn – 0,5 Si – 0,1 C pour l'Hastelloy X,
- Bal. Ni – 15 Cr – 15 Co – 5 Nb – 4 Al – 4 Mo – 3 Ta pour le René 77.

Ces matériaux sont parmi ceux les plus couramment utilisés dans la fabrication des pièces moteurs par SNECMA, en raison de leurs bonnes propriétés thermomécaniques.

II.2.2 Sous-couche

La sous-couche est réalisée à partir de poudre Amdry de Sulzer Metco. Les particules sont sphériques (Figure II-13), et sont obtenues par atomisation en phase gazeuse. La granulométrie nominale est $- 106 / + 56 \mu\text{m}$ (Figure II-14).

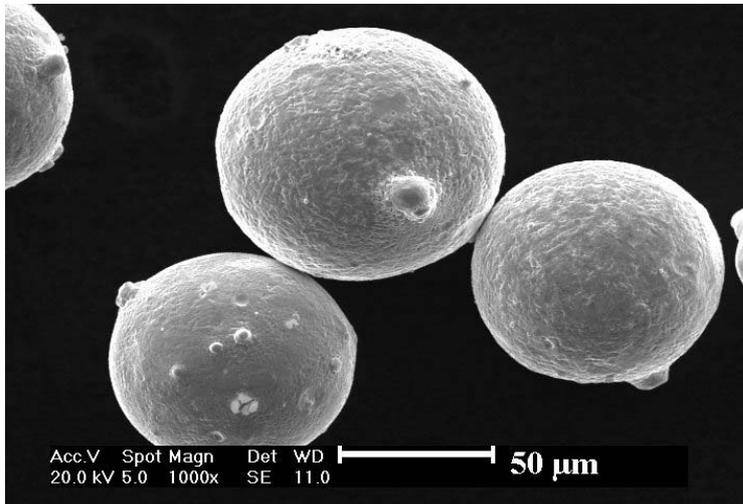


Figure II-13 : micrographie de la poudre NiCrAlY

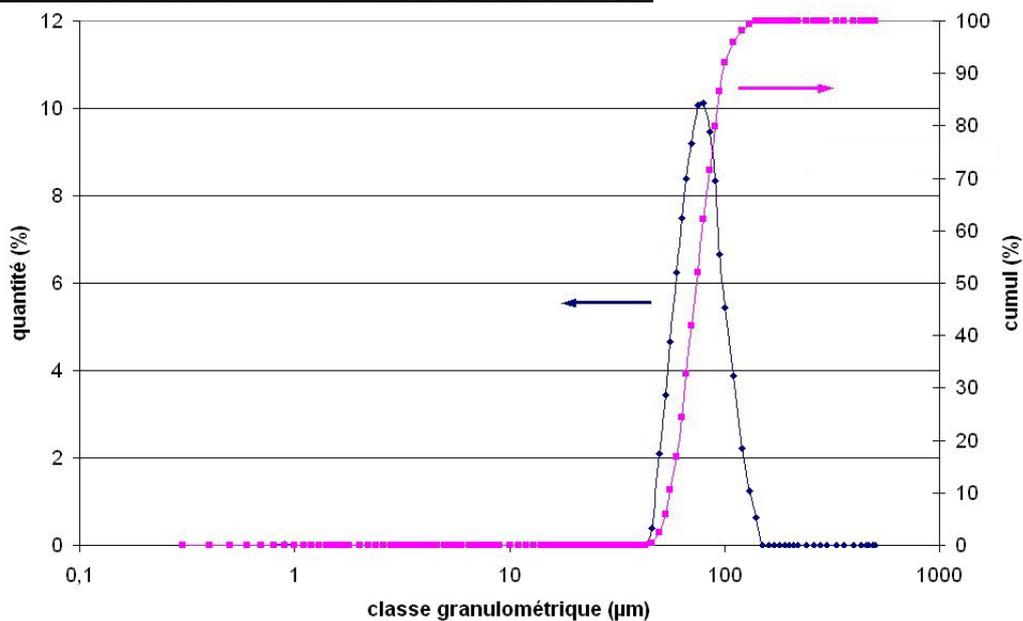


Figure II-14 : granulométrie en volume de la poudre NiCrAlY

Les sous-couches sont déposées selon les paramètres standard de SNECMA Services.

II.2.3 Zircone yttrée

La poudre utilisée dans la première partie des essais est de la zircone yttrée à 8 % en masse. Elle est polyphasée à température ambiante, comprenant les phases tétragonale métastable (t') et cubique (c). Les poudres proviennent de deux fournisseurs, Sulzer Metco et

Norton St-Gobain. Elles sont obtenues par agglomération et fusion, résultant en la formation de particules sphériques creuses (Figure II-15). Ces poudres sphéroïdisées présentent également une meilleure coulabilité que les poudres fondues broyées. L'utilisation de poudres creuses permet un meilleur traitement thermique des particules puisqu'elles sont chauffées de manière plus homogène dans le plasma, en raison de la réduction du gradient thermique en leur sein (dans le cas de poudre massive, il arrive que le cœur de la particule soit encore solide lorsque la périphérie est fondue). Il en résulte un meilleur rendement de dépôt. Par ailleurs, la projection de ces particules permet d'obtenir une porosité plus importante, mais de taille contrôlée, ce qui permet de réduire la conductivité thermique des dépôts [OTT90, GRU92]. La granulométrie nominale est $-106 / + 11 \mu\text{m}$ (Figure II-16).

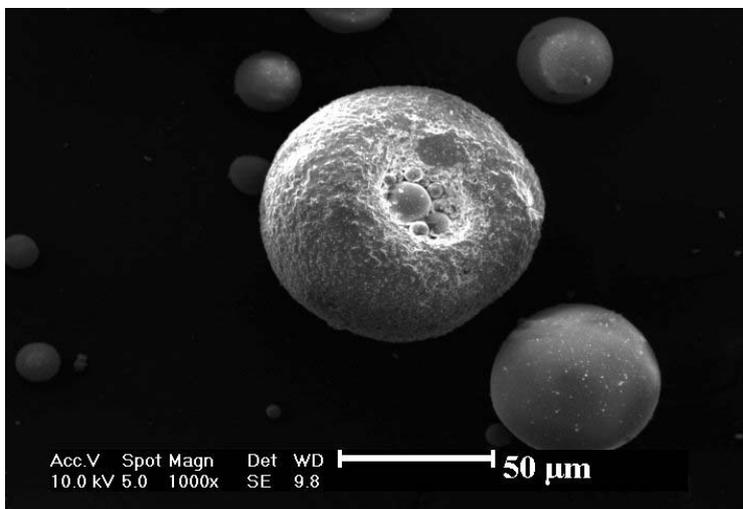


Figure II-15 : micrographie de la poudre de zircone

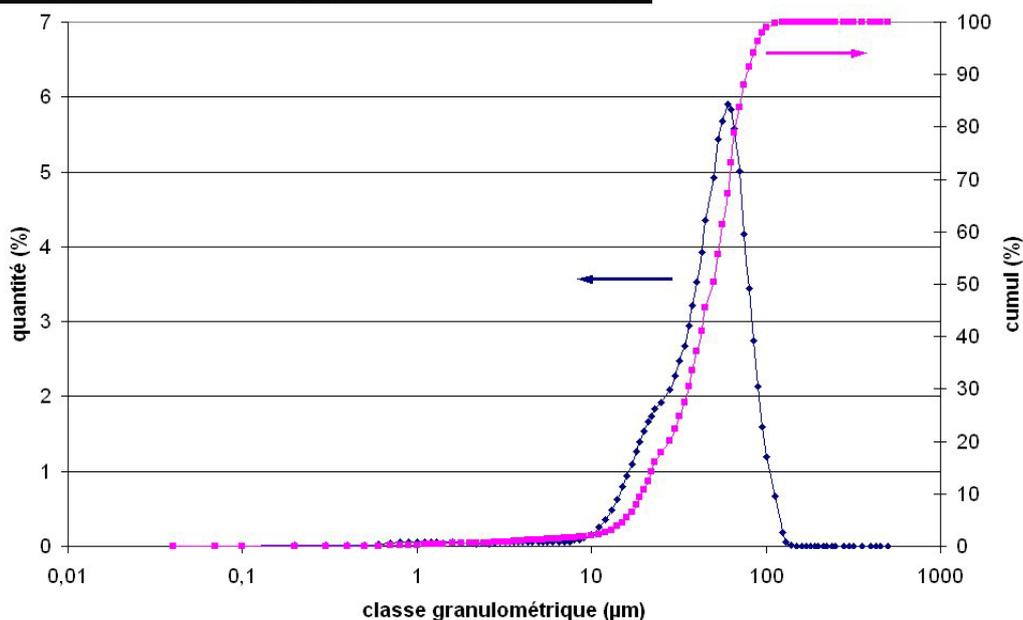


Figure II-16 : granulométrie en volume de la poudre de zircone

II.3 Techniques de caractérisation utilisées

II.3.1 Microscopie

II.3.1.1 Microscopie optique

Les observations permettant l'analyse de la fissuration des dépôts et ne nécessitant pas de forts grossissements ont été menées au moyen d'un microscope optique. La mesure des caractéristiques des fissures a été réalisée avec un logiciel d'analyse d'images (Matrox Inspector 2.2).

La microscopie optique permet l'observation de surfaces par la réflexion de la lumière. Une source lumineuse, dans le domaine visible, illumine la surface à étudier. Les photons réfléchis passent à travers une série de lentilles, et forment une image grossie de la surface. Afin d'avoir le plus de détails possible, les photons doivent être réfléchis dans une seule direction. Pour cela un polissage soigné ($R_a < 0,05 \mu\text{m}$) est nécessaire afin de rendre la surface la plus plane possible. La profondeur de champ et la résolution sont assez faibles (détail le plus petit visible de l'ordre de $1 \mu\text{m}$). Les grossissements utilisés sont de l'ordre de 50 à $400 \times$.

II.3.1.2 Microscopie électronique à balayage

Pour les observations de la microstructure des dépôts, la microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'atteindre des grossissements plus importants. Dans cette étude les grossissements les plus couramment employés sont compris entre 500 et $10000 \times$. La technique MEB consiste à envoyer un faisceau d'électrons sur la cible et à récupérer et lire les électrons renvoyés sur le détecteur. Dans le cas présent, les électrons secondaires ou rétrodiffusés sont utilisés pour former l'image. La profondeur de champ et la résolution sont plus importants qu'en microscopie optique : on peut ainsi observer des détails de quelques dizaines de nanomètres. Ainsi, il n'est pas nécessaire d'avoir une surface plane pour l'observation, et le détail le plus petit visible est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres.

La zircone étant un isolant électrique, il a fallu procéder à une métallisation de la surface avant observation. Un film d'or très fin a donc été déposé afin de permettre un bon écoulement des charges, et ainsi éviter une saturation de l'image.

II.3.2 Mesures de conductivité thermique

Les éprouvettes de mesure de diffusivité sont des pastilles de 10 mm de diamètre comportant un substrat en Hastelloy X, une sous-couche métallique ainsi qu'une couche céramique « barrière thermique ». Avant mesure, le substrat en Hastelloy X est réduit d'un millimètre par polissage afin d'améliorer la précision des mesures. Ces mesures ont été réalisées par la méthode « flash laser », sur un diffusimètre SOPRA 1500. La face arrière de l'échantillon est recouvert d'un film de carbone, et celui-ci est placé dans une enceinte sous vide. La face avant est alors illuminée par un laser YAG de longueur d'onde 1,054 μm , et l'évolution de la température est mesuré en face arrière par pyrométrie. Lors de la mesure, la sous-couche est associée au substrat en Hastelloy X. Ces mesures sont réalisées sous vide primaire à des palier de température de 20 °C, 800 °C, 900 °C, 1000 °C et 1100 °C. Cette mesure permet la mesure de la diffusivité thermique du dépôt.

La conductivité thermique (κ en W/m.K) est alors calculée à partir des valeurs de diffusivité thermique (a en m^2/s), de masse volumique (ρ en kg/m^3), et de chaleur spécifique à pression constante (c_p en J/kg.K), selon l'équation suivante :

$$\kappa = a \cdot \rho \cdot c_p$$

où c_p est celui de la zircone stabilisée à 8% en masse d'yttrine.

La valeur de la masse volumique de la couche de zircone est déterminée selon le principe de la poussée d'Archimède. La zircone est dans un premier temps désolidarisée de son substrat. Pour ce faire, les échantillons sont plongés dans un bain d'attaque chimique (50 mol% HCl, 50 mol% H₂O) afin de dissoudre la sous-couche, et ainsi séparer la céramique de son substrat. Les mesures de densité ont été réalisées sur une balance de précision (0,0001g) par triple pesée dans l'air, dans l'eau et sur un échantillon « mouillé » à une température de 20 °C. La pesée sur échantillon « mouillé » est réalisée immédiatement après la mesure de masse dans l'eau sur échantillon légèrement essuyé avec un linge humide de façon à déterminer la quantité d'eau absorbée par les porosités.

II.3.3 Test de résistance au cyclage thermique

Le but de cet essai est de déterminer le nombre de cycle que peut subir un dépôt avant de s'écailler. Un cycle correspond au vol d'un avion, de la mise en marche des réacteurs et du décollage, jusqu'à leur arrêt après atterrissage. Les plus fortes contraintes subies par le dépôt sont rencontrées lors des phase de décollage (augmentation brutale de la température du moteur) et après l'atterrissage (diminution brutale liée à l'arrêt du moteur). La durée de vol importe peu car le régime moteur est alors constant et n'entraîne donc pas de variations de température. Ainsi, lors de ces essais, un cycle correspond tout aussi bien à un vol court-courrier d'une heure, qu'à un vol très long courrier de 18 h.

Le principe de l'essai consiste donc à augmenter de façon rapide la température de l'échantillon jusqu'à la température de fonctionnement du moteur (dans ce cas 1100 °C) en plaçant l'échantillon dans le four, en maintenant un palier à cette température pendant une heure, et en refroidissant rapidement l'échantillon par un jet d'air turbiné (Figure II-17). L'opération est répétée jusqu'à ce que le dépôt s'écaille ou se décolle sur plus de 40 % de la surface.

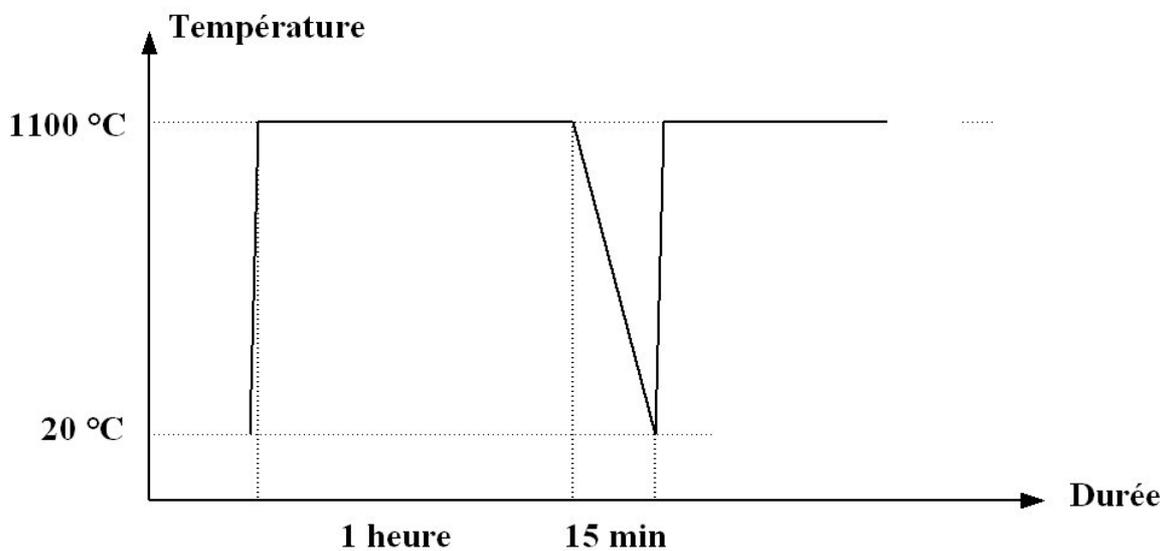


Figure II-17 : cyclage thermique subi par les échantillons

II.3.4 Essais mécaniques

II.3.4.1 Microdureté

Cette mesure consiste à faire une indentation dans la tranche du matériau afin d'en déterminer sa résistance à la pénétration d'un corps. La valeur obtenue est en partie le reflet de la structure du dépôt. Elle donne une idée de sa cohésion de la densité de la zircone. La surface de l'empreinte permet de remonter à la dureté du matériau ; elle est déterminée par la mesure de la longueur des diagonales de l'empreinte dans le cas d'un indenteur Vickers (pyramide à base carrée) ou Knoop (pyramide à base losange), de son diamètre dans le cas Rockwell ou Brinell (cône ou sphère).

Cinq indentations de type Vickers ont été faites par échantillon dans la tranche du dépôt grâce à un microduromètre. La charge appliquée de 3 N a été maintenue pendant 15 s. L'équation suivante explicite la relation permettant de remonter à la valeur de la dureté dans le cas d'un indenteur pyramidal à base carrée et d'angle au sommet 136°:

$$HV = \frac{\text{charge appliquée}}{\text{aire de l'empreinte}} = \frac{2F}{d^2 \cos(18^\circ)}$$

où d est le diamètre de l'empreinte (m), et F la charge appliquée (N).

II.3.4.2 Essais de pliage et de compression

L'essai de pliage consiste à plier le substrat afin d'amener le dépôt dans des conditions extrêmes de tension (Figure II-18, gauche). Il permet de façon qualitative d'évaluer l'adhérence du dépôt ainsi que sa souplesse, c'est à dire sa capacité à accommoder les contraintes. Un essai de ce type induit les mêmes types de contraintes que celles supportées par le dépôt lorsqu'il est exposé à de hautes températures, où le substrat se dilate plus que le dépôt de zircone. A la fin du déroulement de l'essai, les deux bords opposés de l'éprouvette forment un angle de presque 180 ° (Figure II-18, droite).

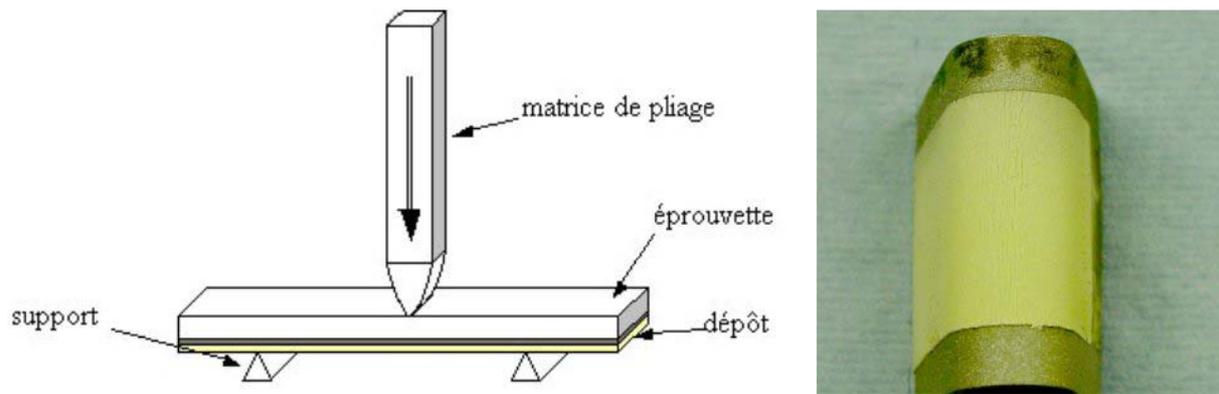


Figure II-18 : principe de l'essai de pliage (gauche), exemple d'éprouvette en fin d'essai (droite)

L'essai de compression repose sur le même principe que le précédent, mais l'emboutissage s'effectue face au dépôt (Figure II-19). Celui-ci est alors amené en compression, et il est ainsi possible d'observer les modes de rupture et d'écaillage du dépôt. Afin de ne pas induire de défaut et d'amorce de rupture dans le dépôt lors de la mise en compression, le dépôt ne recouvre pas l'intégralité de la largeur de la plaquette, et la matrice est évidée de manière à ne pas appuyer directement sur le dépôt. Cet essai donne un aperçu indirect sur la cohésion du dépôt et sur la façon dont il va rompre.

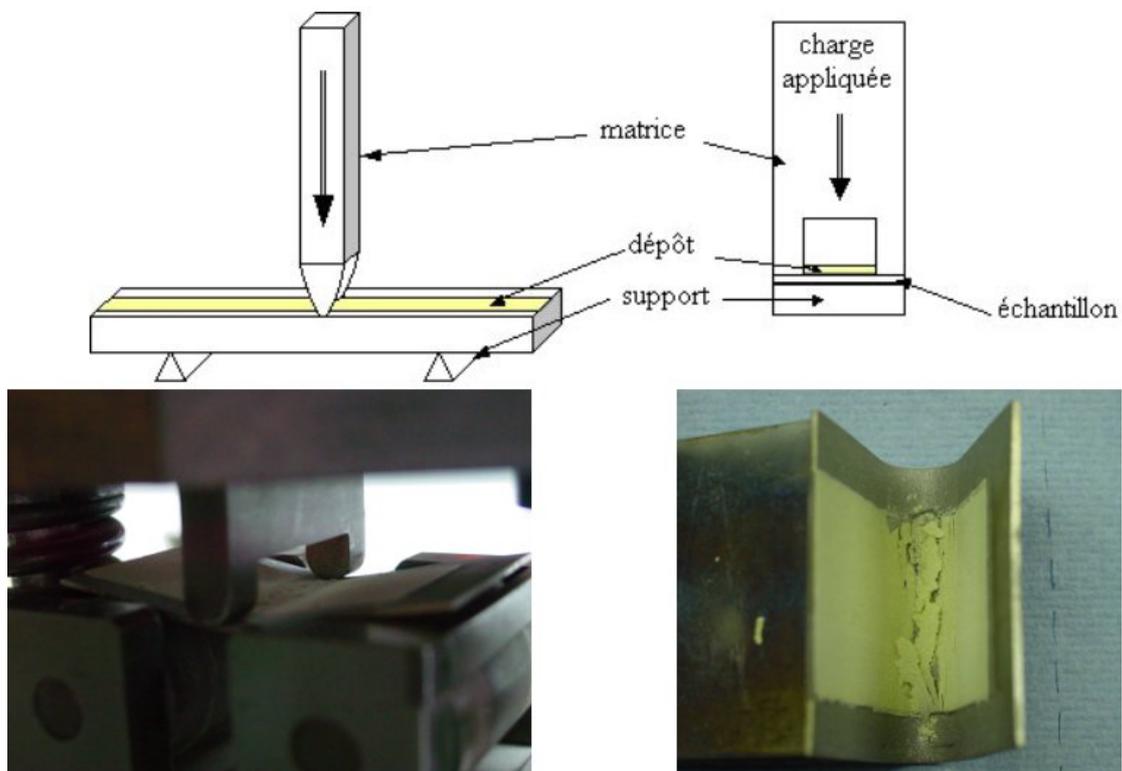


Figure II-19 : principe de l'essai de pliage (haut), photo du dispositif (bas gauche), exemple d'éprouvette en fin d'essai (bas droite)

Références bibliographiques du chapitre II

- [BRE49] A.Brenner, S.Senderoff, *Calculation of stress in electrodeposits from a curvature of a plated strip*, J. Res. Nat. Bureau of Standards 42(2), 1949, 105-123
- [GIL94] S.C.Gill, T.W.Clyne, *Investigation of residual stress generation during thermal spraying by continuous curvature measurement*, Thin Solid Films 250, 1994, 172-180
- [GRU92] M.F.Gruninger, M.V.Boris, *Thermal barrier ceramics for gas turbine and reciprocating heat engine applications*, in Thermal Spray: International Advances in Coatings Technology, (Ed.) C.C.Berndt, (Pub.) ASM International, Materials Park, OH, USA, 1992, 487-492
- [HÄM00] E.Hämäläinen, J.Vattulainen, T.Alahautala, R.Hernberg, P.Vuoristo and T.Mäntylä, *Imaging diagnostics in thermal spraying - SprayWatch system*, in Thermal Spray: Surface Engineering via Applied Research, (Ed.) C.C.Berndt, (Pub.) ASM Int., Materials Park, OH, USA, 2000, 79-83
- [KUR92] S. Kuroda, Y. Fukushima, S. Kitahara, *Significance of quenching stress in the cohesion and adhesion of thermally sprayed coatings*, Journal of Thermal Spray Technology 1, 1992, 325-332
- [KUR95] S.Kuroda, T.Dendo, S.Kitahara, *Quenching stress in plasma sprayed coatings and its correlation with the deposit microstructure*, Journal of Thermal Spray Technology 4(1), 1995, 75-84
- [OTT90] D.B.Ott, B.A.Kushner, *Spherical reacted YSZ powders for improved thermal spray properties*, in Thermal Spray Research and Applications, (Ed.) T.F.Bernecki, C.C.Berndt, (Pub.) ASM International, Materials Park, OH, USA, 1990, 93-97
- [PLA59] M.Planck, *The theory of heat radiation*, Dover, 1959
- [REN01] T.Renault, *Contrôle des propriétés d'un dépôt élaboré par projection thermique : mise au point d'un appareil de diagnostic " in-situ " du procédé sur site industriel*, thèse de doctorat, Université de Limoges, 2001
- [SAL95] N.J.Salomon, C.B.Master, *Bifurcation in isotropic*, Int. J. and Structures, 32(3/4), 1995, 473-481
- [VAR02] M.Vardelle, T.Renault, P.Fauchais, *Choice of an IR pyrometer to measure the surface temperature of a coating during its formation in air plasma spraying*, Journal of High Temperature Material Processes 6 (4), 2002, 469-490

- [VAT01] J.Vattulainen, E.Hämäläinen, R.Hernberg, P.Vuoristo and T.Mäntylä, *Novel method for in-Flight particle temperature and velocity measurements in plasma spraying using a single CCD camera*, Journal of Thermal Spray Technology, Vol. 10(1), 2001, 94-104
- [VUO01] P.Vuoristo, S.Ahmaniemi, S.Nuutinen, T.Mäntylä, E.Hämäläinen, N.Arola, J.Vattulainen, *Optimisation and monitoring of spray parameters by a CCD camera based imaging thermal spray monitor*, in Thermal Spray 2001: New Surfaces for a New Millennium, (ed.) C.C.Berndt, K.A.Khor, E.F.Lugscheider, (Pub.) ASM Int., Materials Park, OH, USA, 2001, 727-736

III Réalisation de barrières thermiques fissurées par projection plasma

III.1 Obtention de barrières thermiques verticalement fissurées par projection plasma : remarques générales

Les dépôts obtenus à partir d'une phase vapeur, comme ceux réalisés par EBPVD, possèdent une structure colonnaire. Ces colonnes sont dues aux mécanismes de nucléation croissance accompagnant la recondensation de la vapeur sur le substrat. L'avantage principal des colonnes réside dans le fait qu'elles apportent de la souplesse au dépôt lorsque ce dernier est soumis à des sollicitations thermomécaniques. Lors de la dilatation du substrat à haute température, les colonnes s'écartent et l'intégrité du dépôt n'est pas atteinte.

En projection plasma classique, le problème est tout autre. Même si le refroidissement rapide d'une lamelle ($< 10 \mu\text{s}$) permet la formation de colonnes à l'intérieur de celle-ci, les colonnes formées dans une autre lamelle arrivant sur la précédente, déjà solidifiée, ne présentent pas de continuité avec les colonnes de cette dernière.

Si l'on souhaite obtenir une structure colonnaire dans tout ou partie du dépôt, il faut alors que les lamelles s'empilent dans un état fondu, et qu'il y ait une solidification du dépôt du bas (les calories sont principalement évacuées par le substrat) vers le haut. Cependant, pour que les lamelles de zircone restent fondues, il faut en empiler beaucoup : alors qu'en projection classique on dépose de l'ordre de 3 à 10 lamelles par passe, la croissance de colonnes dans le dépôt passe par l'empilement d'un minimum de 50 à 100 lamelles par passe. De précédents travaux [HAD95] ont montré qu'il était possible d'obtenir des colonnes dans les dépôts, mais que celles-ci ne démarraient pas directement sur la sous-couche mais sur une couche lamellaire entre celle-ci et les colonnes. En effet, pour limiter l'évacuation de chaleur par le substrat métallique, il est indispensable d'avoir une couche de zircone de plusieurs dizaines de microns entre le substrat et les particules incidentes. Les essais [HAD95] ont été réalisés avec un débit de poudre de 17 g/min, un mélange argon / hydrogène de

45 / 15 L/min, une tuyère de diamètre interne 7 mm, un courant de 600 A, et une vitesse de translation de la torche de 10 mm/s. Ces essais ont cependant mis en évidence un problème entre deux passes successives, ou lors du recouvrement de deux cordons. En effet, au niveau du dessus de la passe encore très chaude (au voisinage de sa température de fusion, même si elle a commencé à se refroidir lorsque la torche s'est déplacée), on trouve une zone où l'on a des particules mal- ou non-fondues (celles évoluant en périphérie du jet) et des agrégats de vapeur recondensée qui ont « collé » à la zircone à haute température. Cette zone, relativement peu adhérente, induit de mauvais contacts entre deux passes successives, ce qui réduit la capacité de résistance au cyclage thermique et nuit à la durée de vie du dépôt.

C'est pourquoi, afin de s'affranchir de ce problème dans cette étude, il a été décidé de réaliser les dépôts en une seule passe. La question est alors de trouver un compromis au niveau du débit de poudre pour réaliser une passe épaisse tout en maximisant le chauffage des particules qui décroît au-delà d'un débit de poudre de quelques kilogrammes par heure.

Le second point important est l'obtention de fissures dans le dépôt. Il faut en effet que la structure obtenue puisse accommoder les contraintes subies lorsqu'elle est soumise à des sollicitations thermomécaniques. Si le fait de maintenir les lamelles empilées dans un état de fusion induit une croissance colonnaire lors du refroidissement, les hautes températures après la nucléation induisent un grossissement des colonnes et un « collage » de celles-ci par diffusion. On obtient alors un système colonnaire mais avec peu de latitude pour accommoder les contraintes lors du cyclage thermique de la barrière. Cependant, la réalisation même de passes épaisses implique le développement d'un gradient thermique important dans les dépôts qui peut induire une fissuration verticale lorsque la zircone déposée est à nouveau dans un état élastique. Ce gradient doit être le plus important possible, mais il faut le contrôler. On constate que le flux thermique transféré par le plasma croît de façon exponentielle avec l'inverse de la distance de tir [MON92]. Ainsi pour une tuyère de diamètre interne 7 mm, ce flux passe d'environ 2 MW/m² à près de 10 MW/m² lorsque la distance de tir diminue de 100 à 60 mm. L'application d'un flux thermique important sur la surface du dépôt, pendant un temps bref (correspondant au dépôt d'un cordon épais) doit permettre de contrôler le gradient thermique susceptible de faire fissurer le dépôt. De plus, en jouant dans une certaine mesure sur le débit de poudre pour garder une épaisseur de passe constante, le contrôle du temps

d'exposition à ce flux thermique peut s'effectuer par le biais de la vitesse de déplacement de la torche.

III.2 Expériences préliminaires

III.2.1 Réalisation d'un premier échantillon

Afin de travailler dans des conditions similaires à celles de SNECMA Services, la tuyère utilisée sur la torche a un diamètre interne de 6 mm. Par ailleurs, la poudre 204 est celle utilisée lors de la réalisation de barrières thermiques standard. Sa morphologie creuse aide à une bonne fusion dans la mesure où seule la coquille est fondue, cependant sa grande dispersion granulométrique (-10 / + 110 μm) entraîne une divergence des trajectoires ne favorisant pas un traitement homogène des particules.

Afin d'améliorer leur traitement par le plasma, un faible débit de gaz plasmagène a été utilisé afin d'augmenter le temps de séjour des particules dans le plasma. Il convient cependant de préciser qu'en deçà de 30 L/min, les risques de détérioration de la torche sont importants, le pied d'arc n'étant plus suffisamment soufflé. Le mélange plasmagène contient jusqu'à 25 vol% d'hydrogène. Cette proportion permet d'obtenir une plus grande enthalpie par l'accroissement de la tension, mais surtout une augmentation de la conductivité thermique du plasma (Figure III-1), sans pour autant augmenter le débit masse de gaz plasmagène. Cette valeur est la limite à ne pas dépasser, car au-delà, il y a risque de détérioration de la torche. Par ailleurs le courant a été fixé à 600 A, là encore afin de chauffer au maximum les particules. Cette valeur est également une limite avec un tel pourcentage d'hydrogène.

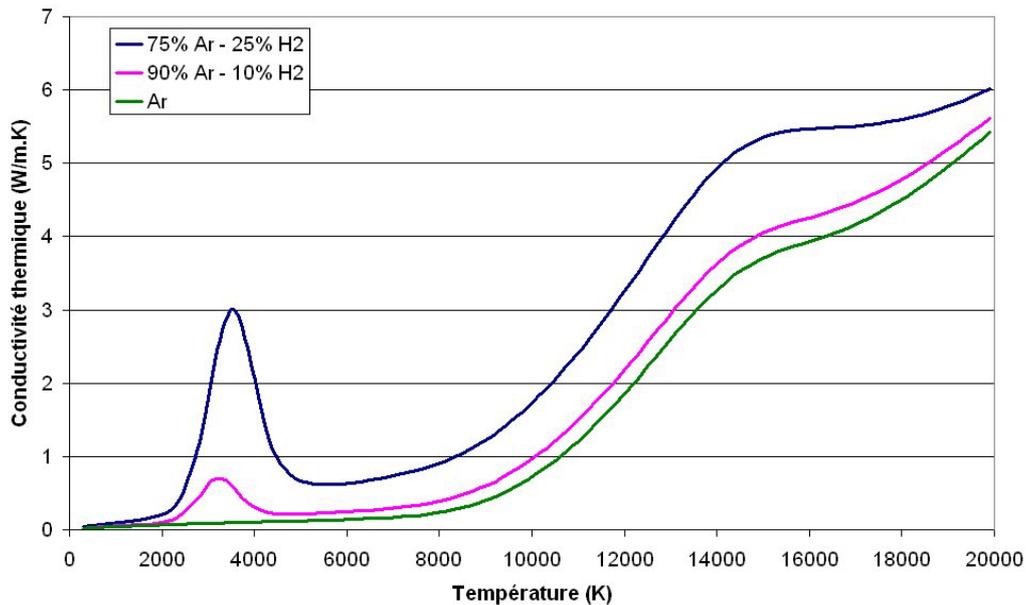


Figure III-1 : évolution de la conductivité thermique du plasma en fonction de sa température pour différentes compositions de gaz plasmagène

La distance de tir doit être diminuée comme nous l'avons vu dans le paragraphe III.1. La distance de tir standard de SNECMA Services ne laisse apparaître avec des débits de poudre jusqu'à 20 g/min aucune fissure. Si certaines étaient constatées, la pièce serait immédiatement rebutée ! Pour avoir un flux thermique important de l'ordre de 10 MW/m², on s'est placé à une distance de tir plus courte et l'on a choisi une vitesse de déplacement de la torche de plus faible que celle utilisée lors des dépôts standard, et enfin le débit de poudre a été fortement accru afin que l'épaisseur du dépôt soit satisfaisante.

Ces conditions de tirs aboutissent effectivement à la formation d'un dépôt colonnaire fissuré (Figure III-2). On constate sur la fractographie que le dépôt présente une zone lamellaire près de la sous-couche sur laquelle se développent les colonnes. La partie supérieure n'est pas très bien définie et correspond au dépôt de particules mal fondues provenant de la périphérie du jet. La section polie fait apparaître nettement la présence de fissures verticales. Ces paramètres de tir aboutissant aux résultats espérés, une étude de chaque paramètre a été menée pour déterminer leur rôle sur les propriétés des fissures.

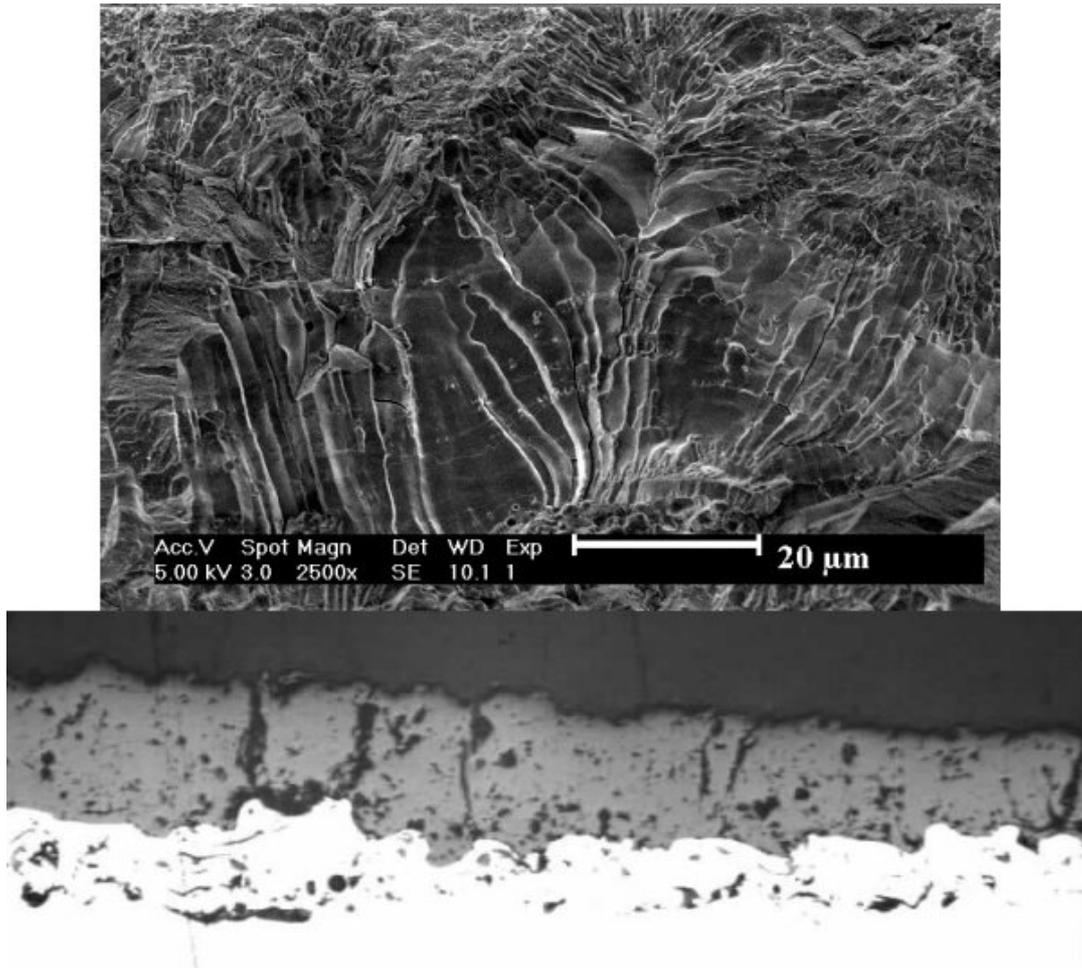


Figure III-2 : fracographie (haut) et coupe polie (bas) d'un dépôt colonnaire fissuré

III.2.2 Etude paramétrique

L'influence du débit de poudre et de la température de préchauffage est apparue peu significative. A une distance de tir intermédiaire, fort pourcentage d'hydrogène dans le mélange plasmagène et à une vitesse de torche de faible, le doublement du débit de poudre augmente très faiblement la densité de fissures. Le préchauffage du substrat avant dépôt au moyen d'un balayage de l'échantillon par un plasma d'argon, tend à réduire très légèrement la densité de fissures, en bonne corrélation avec la faible réduction du gradient de température au sein de la passe.

III.2.2.1 Influence du nombre de passes

La réalisation de plusieurs passes induit l'apparition de délaminations entre celles-ci, ce qui réduit la cohésion du dépôt (Figure III-3). C'est pourquoi il est préférable de ne faire le

dépôt qu'en une seule passe. En outre, la réalisation de dépôts fissurés en plusieurs passes est protégée par un brevet américain [TAY91].

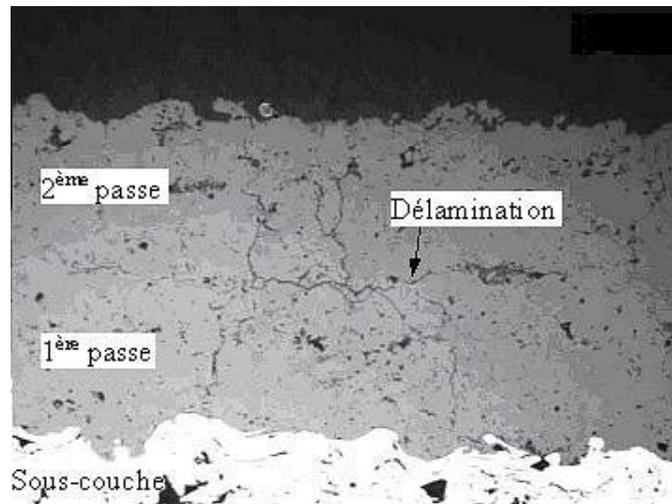


Figure III-3 : mise en évidence de la mauvaise adhérence entre deux passes successives

III.2.2.2 Influence de la fraction volumique d'hydrogène

Les mesures réalisées à l'aide du SprayWatch montrent que la température moyenne des particules en vol avant impact augmente d'environ 400 °C lorsque la fraction volumique d'hydrogène augmente (Figure III-4). Ceci est en bon accord avec l'évolution de la conductivité thermique du plasma, comme indiqué sur la Figure III-1. Par ailleurs, l'augmentation de la fraction volumique d'hydrogène dans le plasma entraîne une constriction de la colonne d'arc et donc une tension plus élevée, ayant pour conséquence une légère accélération (10 %) des particules (Figure III-5).

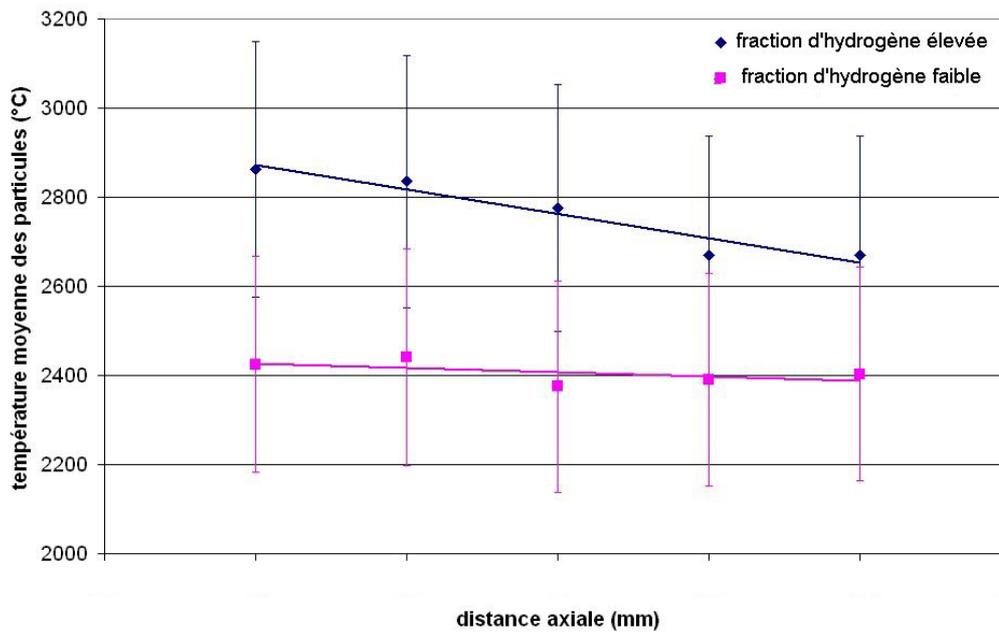


Figure III-4 : évolution de la température des particules en vol en fonction de la distance de tir

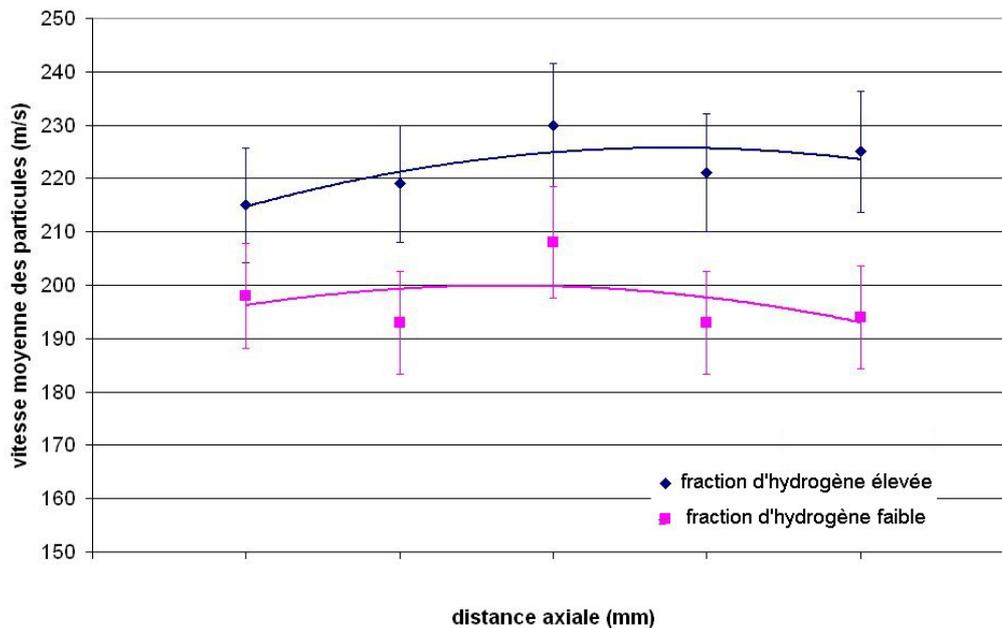


Figure III-5 : évolution de la vitesse des particules en vol en fonction de la distance de tir

De plus, tous les autres paramètres étant maintenus constant, la microstructure des dépôts semble être aussi affectée par la réduction du flux thermique en surface du dépôt, lorsque l'on réduit la fraction volumique d'hydrogène qui limite la formation de colonnes à quelques lamelles consécutives (Figure III-6). On observe également la présence de trous provenant de particules mal- ou non-fondues arrachées lors de la fractographie. La densité de fissures est alors diminuée.

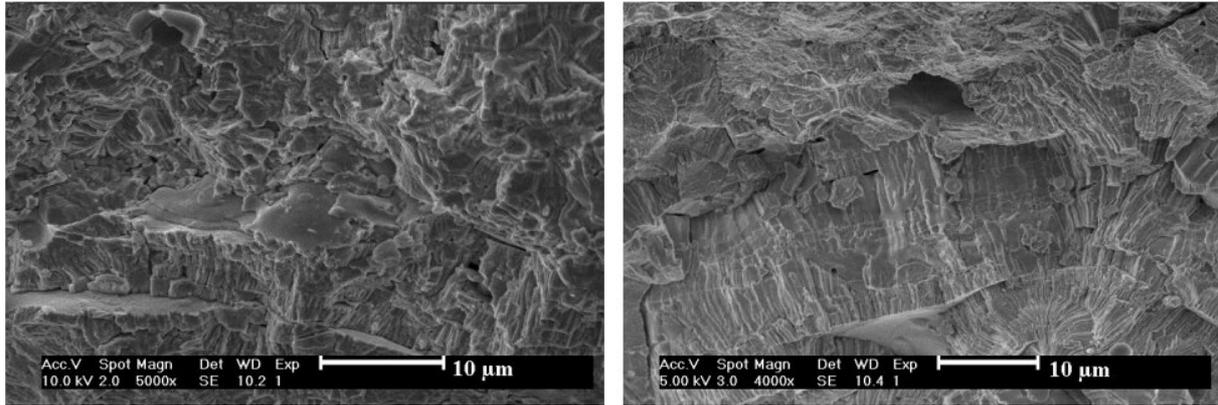


Figure III-6 : évolution de la structure des dépôts en fonction de la fraction volumique d'hydrogène. gauche faible pourcentage d'H₂, droite fort pourcentage d'H₂ (distance de tir intermédiaire, vitesse de torche faible)

III.2.2.3 Influence de la distance de tir

Les mesures réalisées à l'aide du SprayWatch montrent que la température moyenne des particules en vol avant impact augmente d'environ 200 °C lorsque la distance de tir diminue (Figure III-4), dans le cas d'un mélange à fraction d'hydrogène élevée (après une certaine distance les particules commencent à se refroidir en surface). La vitesse des particules reste quant à elle quasi constante en fonction de la distance de tir à environ 220 m/s (Figure III-5).

La distance de tir est un paramètre influant de façon plus importante sur les caractéristiques des fissures que les précédents. Les essais ont montré que l'éloignement de la torche réduit la densité de fissures (Figure III-7). Il a été également mis en évidence une limite de la fissuration des dépôts : à une distance de tir importante, il n'y a plus de fissures dans le dépôt. Notons que cette distance, dans les conditions de tir de SNECMA Services correspond aux dépôts standards qui ne doivent pas être fissurés, sous peine d'être rebutés.

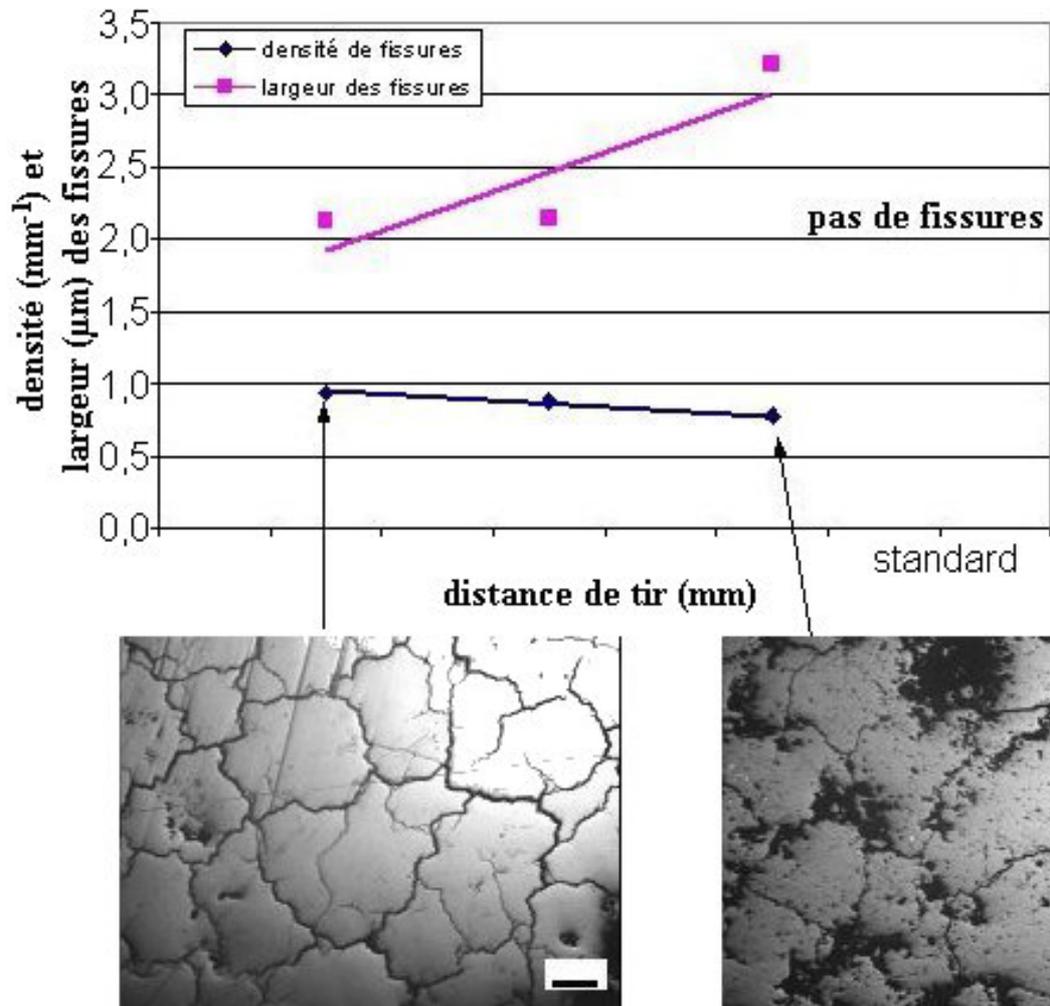


Figure III-7 : effet de la distance de tir sur la densité de fissures et leur largeur (vitesse de torche faible, débit de poudre moyen, fraction volumique d'hydrogène élevée)

Lorsque l'on diminue la distance de tir, le flux thermique pour un mélange contenant un fort pourcentage d'hydrogène augmente de façon très importante. La structure des dépôts est alors affecté par cette modification du flux, et donc du gradient thermique dans le dépôt. Si à une distance de tir courte on observe une structure possédant de grosses colonnes bien définies, à plus grande distance la structure est composée de domaines moins bien définis, formés par la solidification groupée de quelques lamelles seulement (Figure III-8).

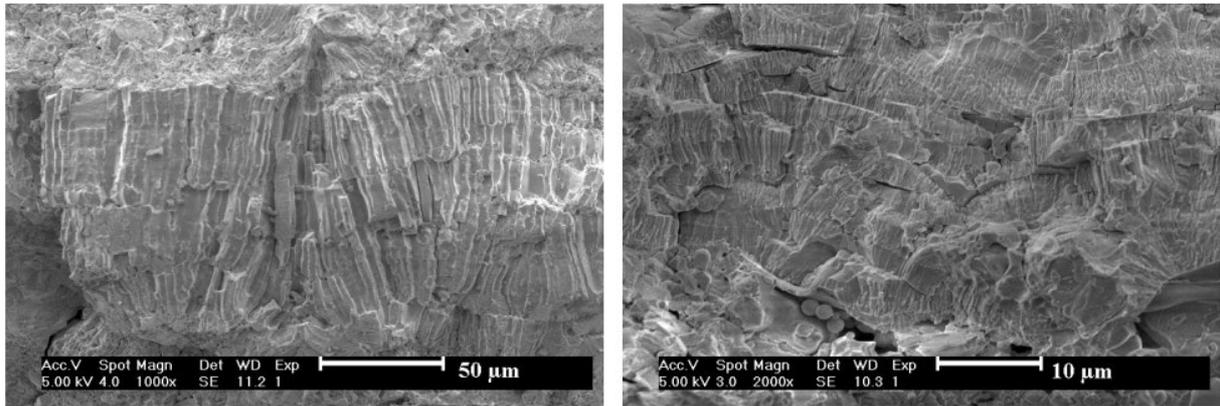


Figure III-8 : évolution de la microstructure des dépôts en fonction de la distance de tir courte à gauche, grande à droite (vitesse de torche faible, fraction volumique d'hydrogène élevée)

III.2.2.4 Influence de la vitesse relative torche plasma – échantillon

La vitesse de déplacement de la torche est le facteur le plus important. L'augmentation de la vitesse de faible à intermédiaire provoque une augmentation importante de la densité de fissures (+ 400 %) (Figure III-9). Comme le débit de poudre est constant, il résulte également une diminution sensible de l'épaisseur du dépôt. Lors d'essais réalisés à distance de tir courte, des vitesses plus importantes ont été étudiées. L'évolution de la densité de fissures est de même nature, augmentant de 200 % lorsque la vitesse passe d'intermédiaire à élevée. Dans le même temps la largeur de celles-ci est moins importante qu'à des vitesses plus faibles (Figure III-10).

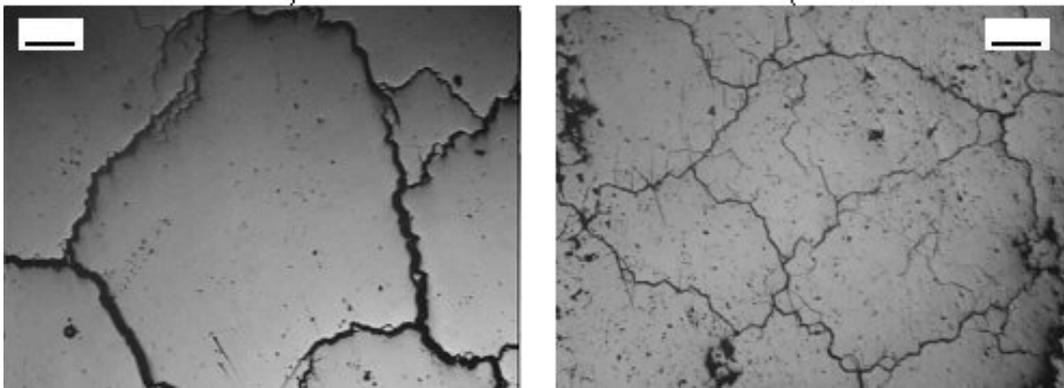
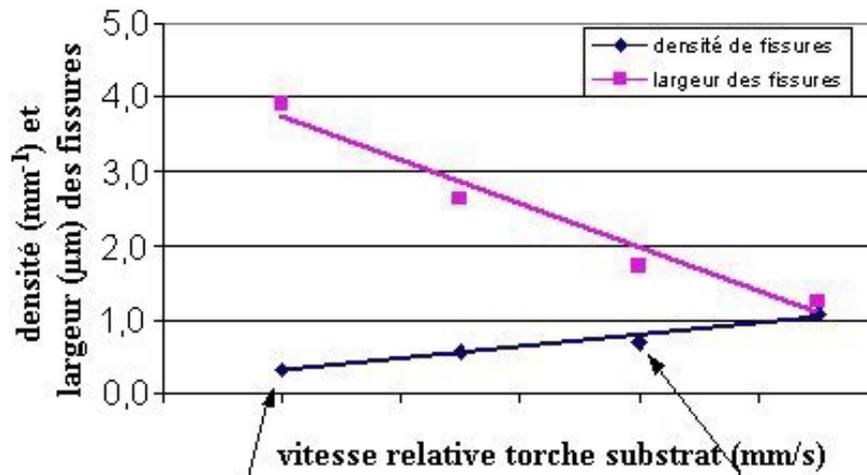


Figure III-9 : effet de la vitesse de la torche sur la densité de fissures et leur largeur (distance de tir intermédiaire, débit de poudre moyen, fraction volumique d'hydrogène élevée)

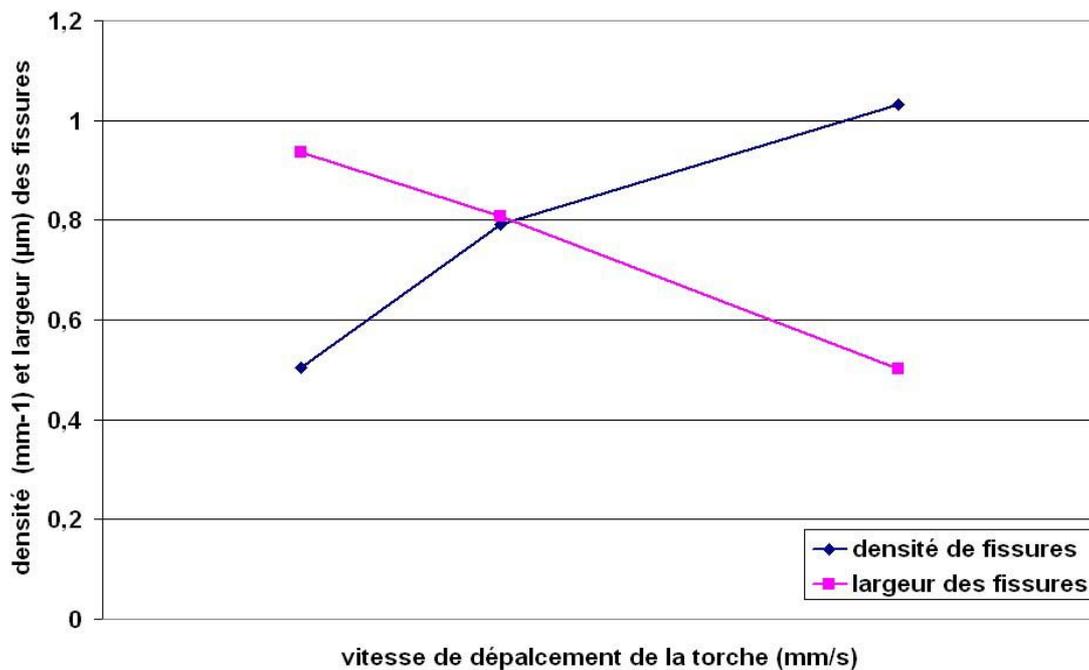


Figure III-10 : effet de la vitesse de la torche sur la densité de fissures et leur largeur (distance de tir courte, débit de poudre moyen, fraction volumique d'hydrogène élevée)

La microstructure évolue également de façon importante, puisque la diminution de la vitesse de dépôt entraîne un grossissement des colonnes lié à l'évacuation beaucoup plus lente des calories lors du séjour de la torche au même endroit (Figure III-11).

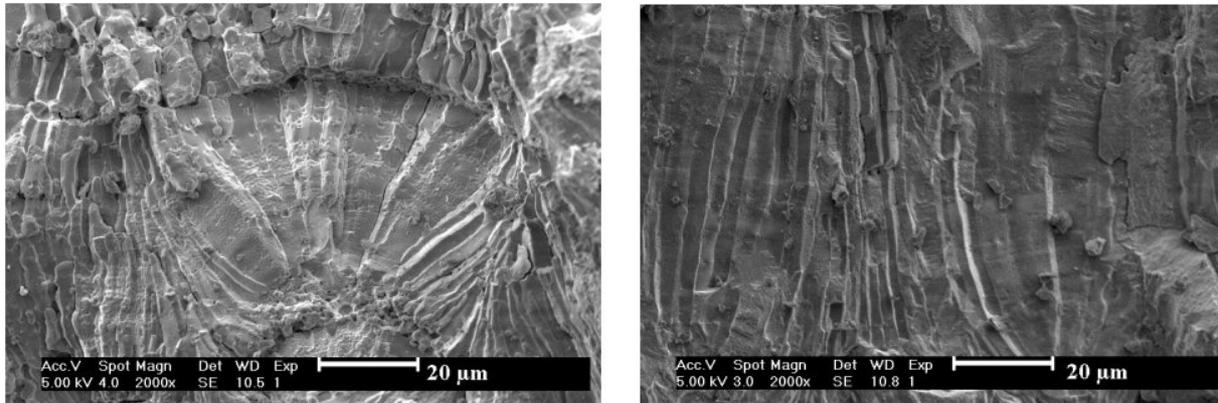


Figure III-11 : évolution de la taille des colonnes dans le dépôt en fonction de la vitesse de torche. gauche intermédiaire, droite élevée (%H₂ grand, distance de tir courte)

III.3 Génération des dépôts

III.3.1 Observation de la structure d'un dépôt

La croissance du premier cordon est assurée par l'empilement successif de lamelles les unes sur les autres. Comme le dépôt est réalisé en une seule passe, les gouttelettes de zircone s'étalent sur le substrat ou sur les lamelles sous-jacentes. Si les premières lamelles, directement au contact de la sous-couche, se solidifient et se refroidissent de façon classique, les lamelles suivantes impactent sur des lamelles de zircone ayant une moins bonne conductivité thermique que la sous-couche (environ 1 W/m.K et 14 W/m.K respectivement). La chaleur s'évacuant plus difficilement, la température du dépôt croît progressivement jusqu'à être avoisinante de la température de fusion de la zircone (2700 °C). En conséquence, il y a apparition d'un bain de zircone liquide qui ne se refroidit qu'une fois la torche éloignée. Lors de la solidification du bain liquide un front de solidification parallèle à la surface de l'échantillon apparaît, générant ainsi des colonnes où il est très difficile de distinguer les lamelles (Figure III-12). La structure ainsi formé est donc très dense, et ne permet pas une bonne relaxation des contraintes, par la création de microfissures ou de délaminations au niveau des lamelles. La relaxation des contraintes s'effectue alors en fissurant le dépôt, le long des joints de colonnes.

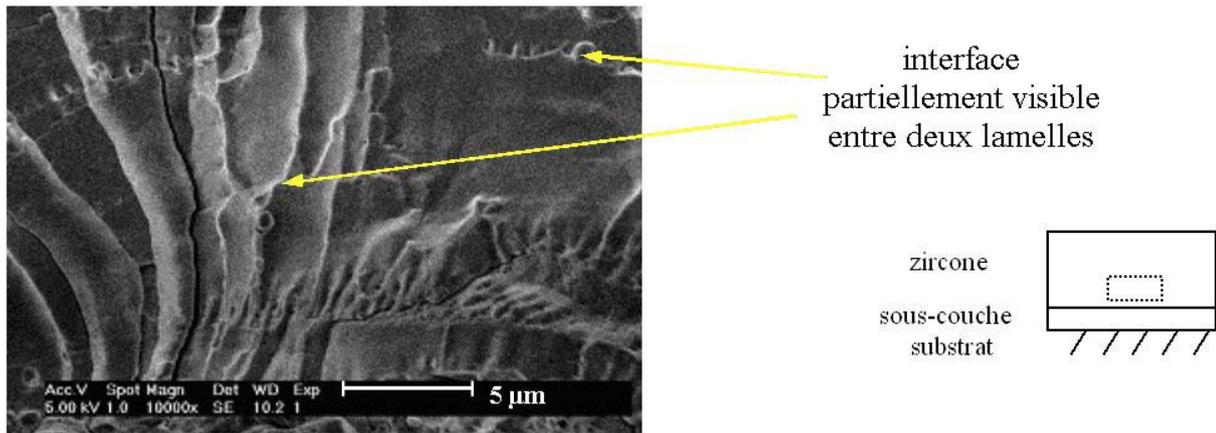


Figure III-12 : fractographie d'un dépôt montrant le frittage local entre lamelles (vitesse de la torche élevée, distance de tir courte, fraction d'hydrogène élevée)

Une observation avec un grossissement plus faible permet de constater l'existence des lamelles de zirconium à l'interface avec la sous-couche NiCrAlY (Figure III-13). Elles sont dues à la rapide évacuation de la chaleur par conduction avec la sous-couche. C'est cette couche lamellaire qui forme une bonne isolation thermique permettant de faire croître la température du dépôt, et ainsi d'entraîner la formation du bain liquide et des colonnes lors de son refroidissement.

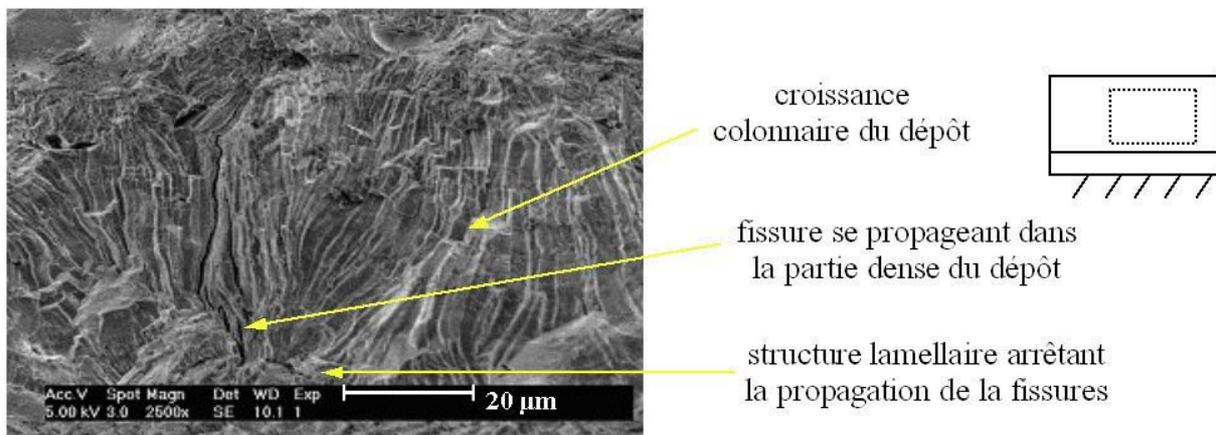


Figure III-13 : fractographie d'un dépôt présentant la structure colonnaire d'un dépôt (vitesse de la torche élevée, distance de tir courte, fraction d'hydrogène élevée)

Dans le cadre de dépôts présentant une densité de fissures réduite, c'est à dire réalisés à des distances de tir plus grandes, il n'y a pas formation de colonnes. L'augmentation de la distance de tir se traduit par un flux thermique plus faible apporté par le plasma moindre. En outre cela entraîne aussi une augmentation de taille de la tache de projection. Les particules ont donc davantage de temps pour refroidir car elles impactent sur une zone plus étendue et moins chauffée par le plasma. Le temps entre deux impacts au même endroit augmente donc

sensiblement, et la température monte moins vite comme nous le montrerons plus loin, ne permettant pas la formation d'un bain liquide. Il est possible au mieux de former des zones denses, correspondant à l'empilement rapproché de quelques lamelles (Figure III-14).

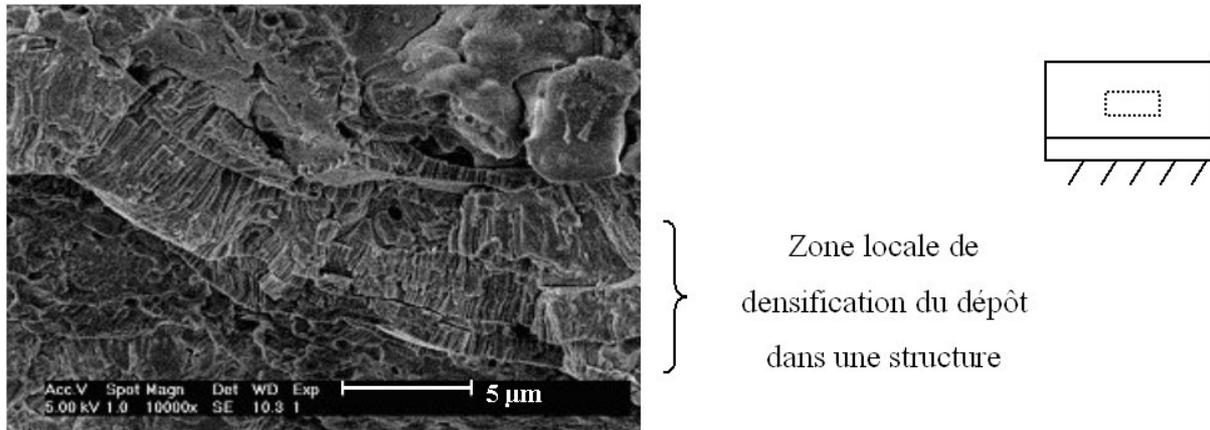


Figure III-14 : fractographie d'un dépôt à faible densité de fissures, montrant une structure lamellaire avec quelques domaines de frittage (vitesse de la torche intermédiaire, distance de tir longue, fraction d'hydrogène faible)

Les dépôts obtenus en conditions standards sont réalisés en plusieurs passes à des vitesses de torche élevées empêchant la montée en température de l'échantillon. Les spécifications techniques des dépôts projetés par SNECMA Services imposent que la température de la pièce ne dépasse pas 150 °C. L'épaisseur déposée lors d'une passe est faible, et ne permet pas la formation d'un bain liquide. Il en résulte une structure présentant un empilement de lamelles (Figure III-15).

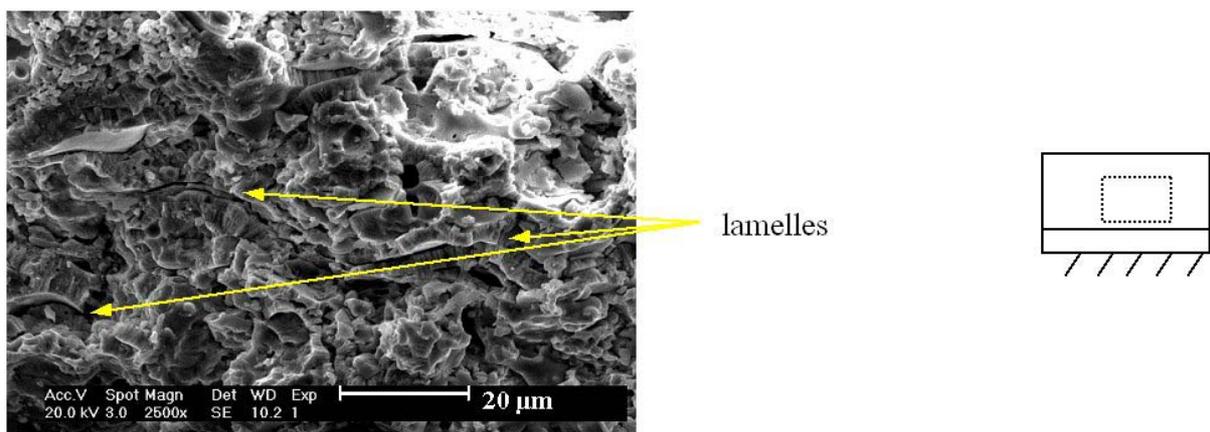


Figure III-15 : fractographie d'un dépôt standard montrant la structure lamellaire de l'ensemble (vitesse de la torche très grande, distance de tir longue, fraction d'hydrogène intermédiaire, courant d'arc réduit, plusieurs passes)

III.3.2 Formation d'un cordon

En projection plasma, la réalisation des dépôts s'effectue par un mouvement de va-et-vient de la torche devant le substrat, chaque retour étant décalé d'un incrément par rapport à l'aller précédent (Figure III-16). Chaque aller, ou chaque retour, est appelé cordon de dépôt (Figure III-17). Il est constitué d'une zone centrale (dont l'épaisseur varie dans cette étude) où la très grande majorité des particules impactent, provoquant une augmentation de la température nécessaire à la croissance des colonnes. Les « ailes » du cordon, parties situées en périphérie de celui-ci, ont des épaisseurs nettement plus faibles, jusqu'à quelques microns et sont constituées de particules ayant voyagé en périphérie du jet de particules. Elles sont donc moins chaudes que celles arrivant au centre, et leur nombre plus restreint, empêche la formation de colonnes : les ailes du cordon ne sont donc constituées que de lamelles. Enfin, sur le dessus du cordon, après le passage de la torche, on trouve encore des particules ayant voyagé en périphérie du jet de particules : celles-ci se collent au sommet du cordon, et y adhèrent d'autant plus que celui-ci est très chaud (au voisinage de la température de fusion).

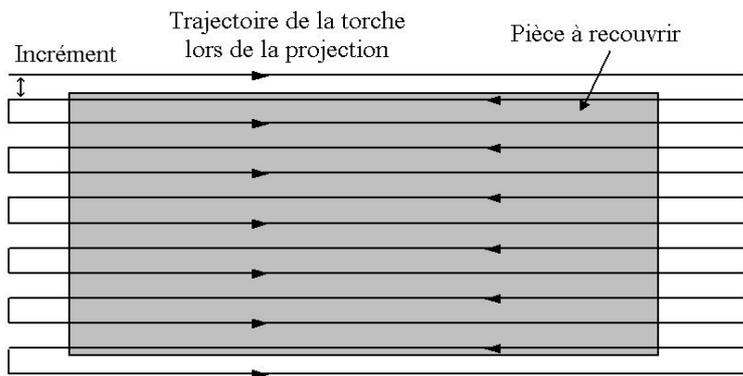
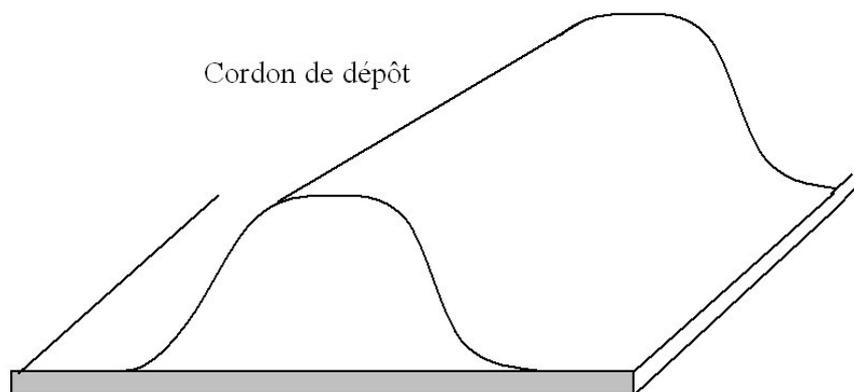


Figure III-16 : exemple du mouvement de la torche permettant la construction d'un dépôt

Figure III-17 : schéma représentant un cordon de dépôt



L'observation des structures des dépôts dans la partie précédente, montre différents phénomènes. Une hypothèse de la construction du dépôt peut être envisagée sur la Figure

III-18 qui pourrait expliquer la structure particulière observée. La construction d'un cordon de dépôt serait alors le résultat de trois mécanismes :

- aux tous premiers instants de la phase de dépôt, les particules impactent le substrat, qui est à ce moment la sous-couche de NiCrAlY. Le mécanisme est alors celui observé en projection thermique « classique », à savoir que les particules chaudes s'étalent et se solidifient en transférant leur chaleur au substrat.
- dès que les premières lamelles sont formées et solidifiées au centre du cordon, les suivantes ne voient alors comme substrat que la zircone à qui elles transfèrent leur chaleur. La conductivité thermique de la zircone projetée étant plus faible que celle de la sous-couche NiCrAlY (environ 2,2 W/m.K et 1 W/m.K respectivement pour de la zircone massive et projetée, contre environ 10 W/m.K pour le NiCrAlY), la chaleur a plus de mal à s'évacuer. Un ensemble fondu se forme alors. L'apparition d'un front de solidification de cet ensemble amène une croissance colonnaire des grains. Différencier les lamelles devient alors quasi-impossible. Cette partie est très dense et l'on observe que les fissures se forment préférentiellement aux joints de grains.
- enfin, lorsque la torche s'éloigne, les couches supérieures se refroidissent de façon plus aisée grâce au flux thermique du plasma réduit par l'éloignement de la torche. Cependant, cette évacuation de chaleur est couplée avec la conduction dans les colonnes de zircone sous-jacentes. On observe ainsi la prolongation des grains colonnaires, mais la différenciation des lamelles est de plus en plus aisée à mesure que l'on approche de la surface. Une structure combinant colonnes et lamelles se forme donc à la surface du dépôt. Du fait de la dispersion du jet de particules, le décalage de la torche permettant de construire le dépôt entraîne également le dépôt de particules voyageant en périphérie du jet de poudre. On y retrouve des particules infondues ou partiellement fondues, ainsi que des petites particules ($< 1 \mu\text{m}$) résultant de la condensation des vapeurs de zircons. La diminution du flux thermique provenant du plasma, ainsi qu'une quantité de chaleur moindre aboutit à la formation de lamelles sur les ailes du cordon.

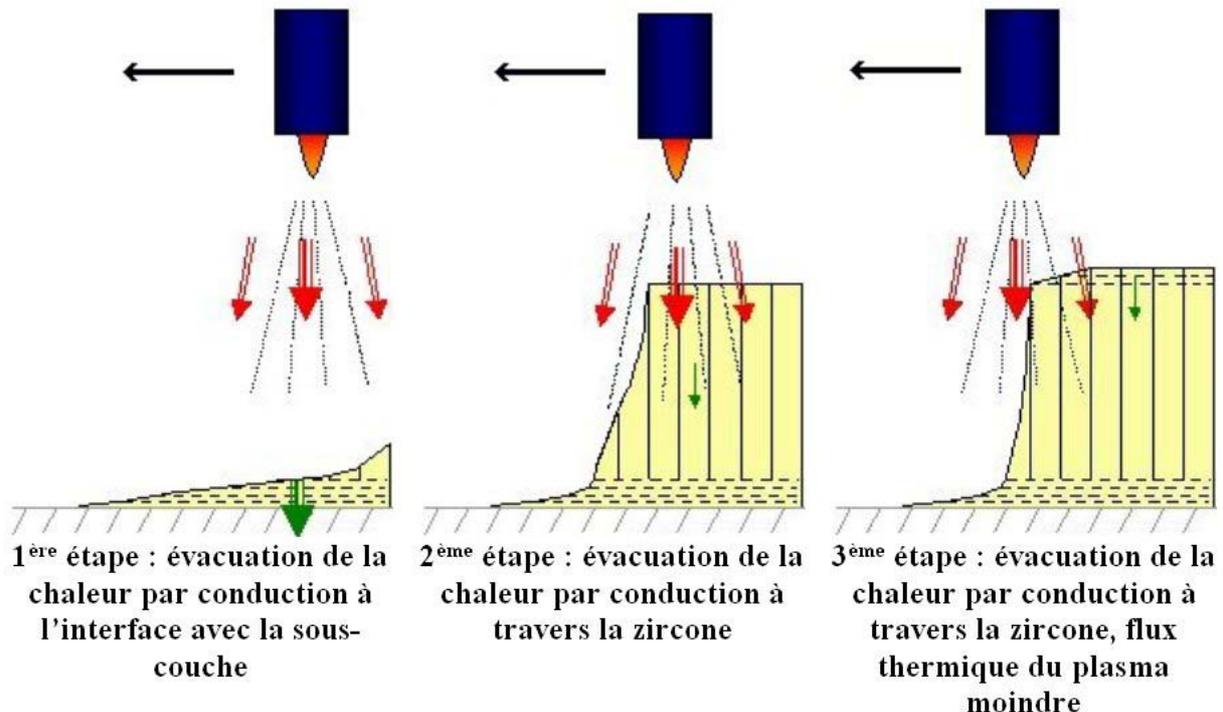


Figure III-18 : mécanisme de croissance d'un cordon de dépôt basé sur l'évacuation de la chaleur dans le dépôt, expliquant la structure obtenue (en rouge : flux thermique apporté par le plasma et les particules, en vert : flux thermique évacué)

III.3.3 Evolution de la température de surface en fonction des conditions de tir

La température de surface mesurée par le pyromètre infrarouge du SDC en cours de dépôt, montre également des évolutions en fonction des paramètres de tir. Ainsi, la diminution de la distance de tir entraîne une augmentation de la température de surface de près de 300 %, pour un mélange plasmagène contenant une fraction volumique d'hydrogène élevée (Figure III-19). L'augmentation de cette température est beaucoup moins prononcée lorsque le mélange plasmagène contient une fraction d'hydrogène plus faible. On voit bien ici que l'utilisation d'une distance de tir courte contribue davantage à chauffer le dépôt, et donc à augmenter le gradient thermique développer dans celui-ci. Rappelons que le pyromètre du SDC vise la surface à 15 mm derrière ou devant suivant le sens de déplacement de la torche. Ceci revient à une mesure s'effectuant plus de 0,1 s après le passage de la torche. De plus, le temps de réponse du pyromètre est au minimum de 0,1 s ce qui revient à avoir une mesure intégrée avec un temps d'au moins 0,2 s.

De façon similaire, le fait de réduire la vitesse de déplacement de la torche d'un niveau élevée à faible double la température de surface. La diminution de la fraction volumique d'hydrogène réduit également la température (Figure III-20). Une vitesse de torche réduite favorise donc le chauffage du substrat dans la mesure où le jet de particules et le plasma restent plus longtemps devant celui-ci.

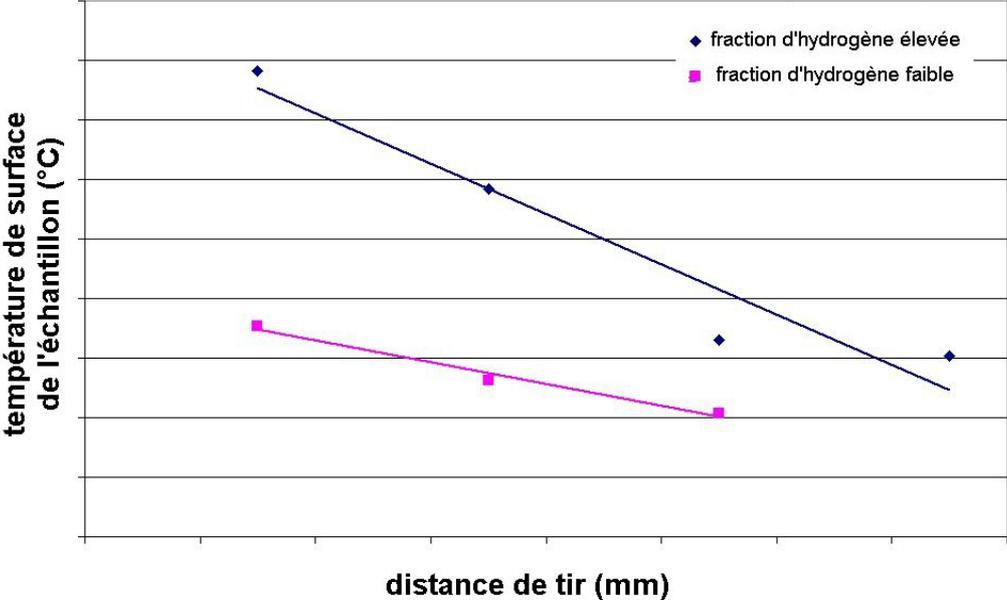


Figure III-19 : évolution de la température de surface de l'échantillon en fonction de la distance de tir (vitesse de la torche intermédiaire)

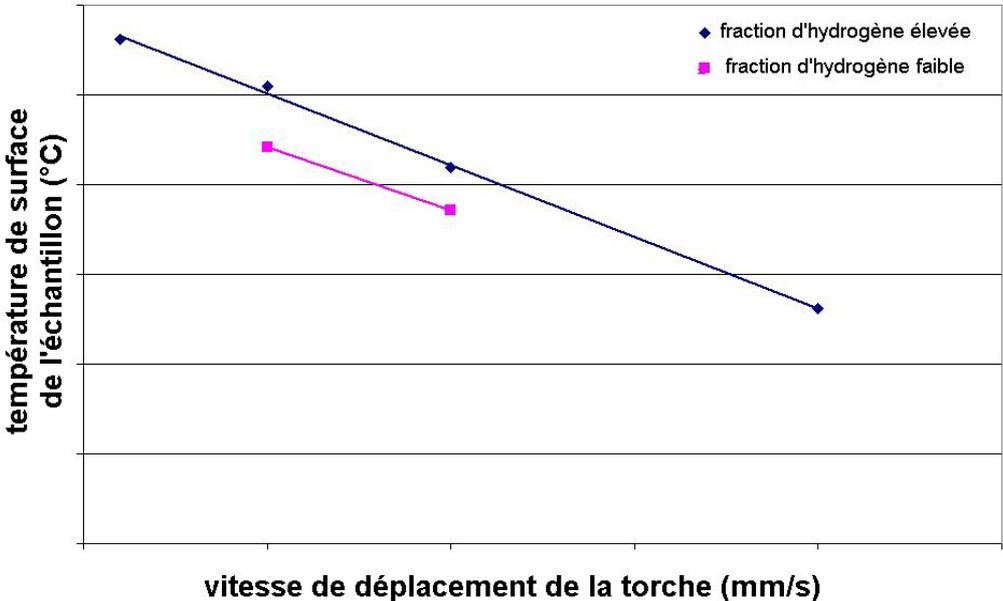


Figure III-20 : évolution de la température de surface de l'échantillon en fonction de la vitesse de la torche (distance de tir courte)

Dans le même temps, comme le débit de poudre est maintenu à peu près constant, l'épaisseur varie également, ce qui joue sur le gradient thermique dans les dépôts. Les Figure III-21 et Figure III-22 montrent l'épaisseur des dépôts correspondant aux Figure III-19 et Figure III-20 respectivement. On remarque bien que la diminution de la distance de tir et de la vitesse de la torche résulte en une augmentation de l'épaisseur du dépôt. Cette augmentation d'épaisseur est néfaste pour le gradient thermique. On comprend bien alors l'intérêt d'augmenter la vitesse de la torche pour augmenter le gradient thermique dans le dépôt, car la vitesse est le principal facteur contrôlant l'épaisseur du dépôt.

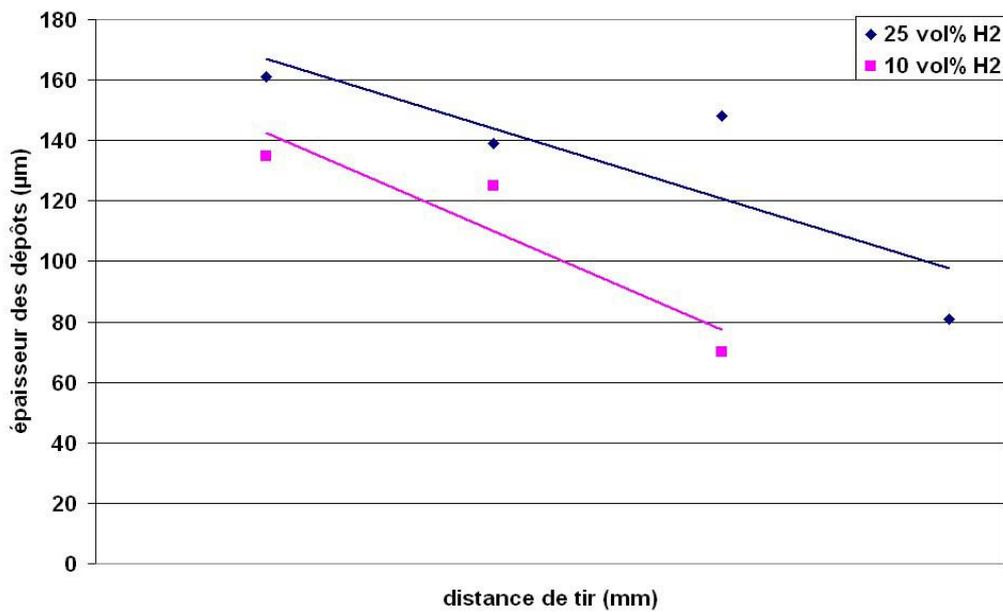


Figure III-21 : évolution de l'épaisseur du dépôt en fonction de la distance de tir (vitesse de la torche intermédiaire)

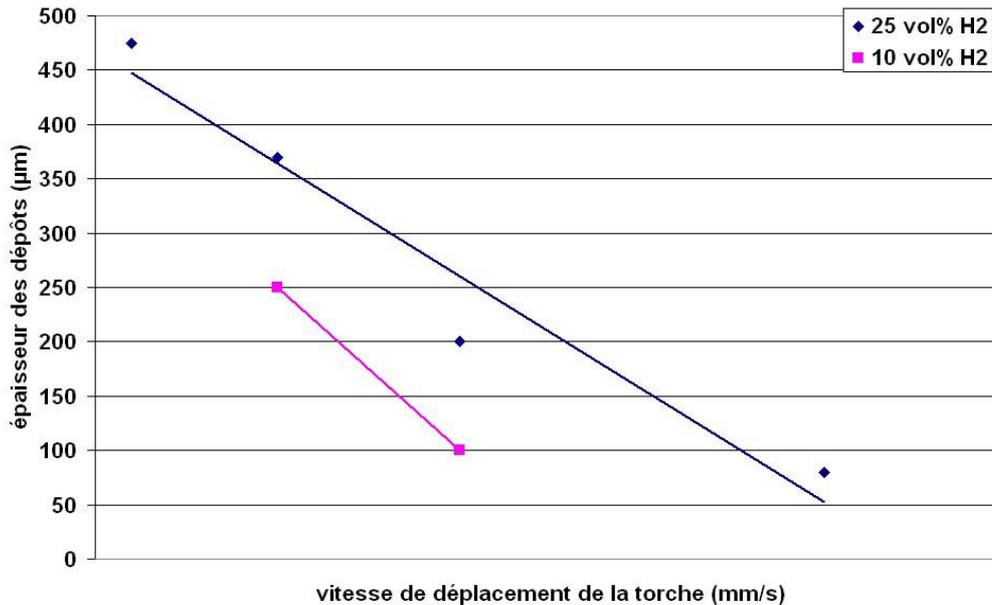


Figure III-22 : évolution de l'épaisseur du dépôt en fonction de la vitesse de la torche (distance de tir courte)

III.3.4 Formation du dépôt

Le dépôt est formé par le recouvrement successif de cordons, qui se chevauchent à peu près en leur sommet. On peut donc observer différentes zones au sein des dépôts, qui sont fonction de l'endroit où ils sont coupés ou fractographiés. On peut constater l'apparition de zones lamellaires entre les colonnes. Celles-ci proviennent du chevauchement des cordons qui sont dues au dépôt du nouveau cordon sur le précédent déjà solidifié (Figure III-23). On peut par exemple constater sur la Figure III-24 que selon l'endroit où le dépôt est fractographié, le chevauchement des cordons ne s'effectue pas au même endroit : ainsi, l'extrémité droite de la photo montre qu'il a lieu sur une aile du cordon précédent (comme le montre la très faible épaisseur de la zone lamellaire), alors qu'à la gauche de la photo, le chevauchement a lieu à peu près au milieu du cordon, comme l'indique la présence de lamelles entre deux zones colonnaires. La largeur moyenne à mi-hauteur d'un cordon sert d'incrément dans le programme de déplacement du robot portant la torche.

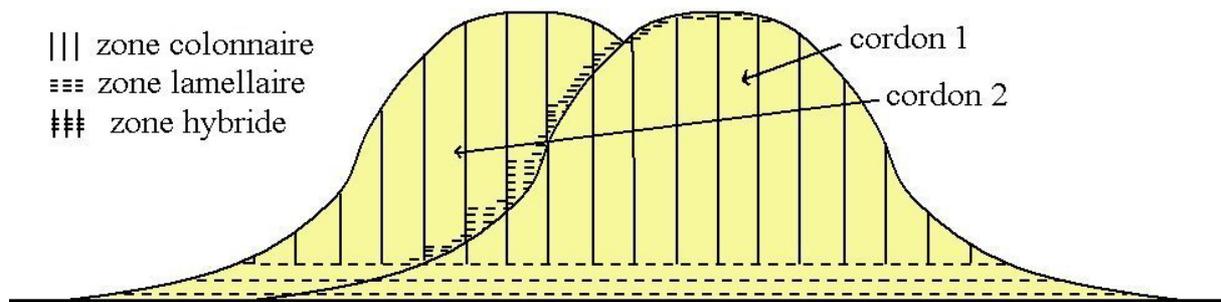


Figure III-23 : représentation du recouvrement de deux cordons successifs conduisant à la formation de la troisième zone du dépôt

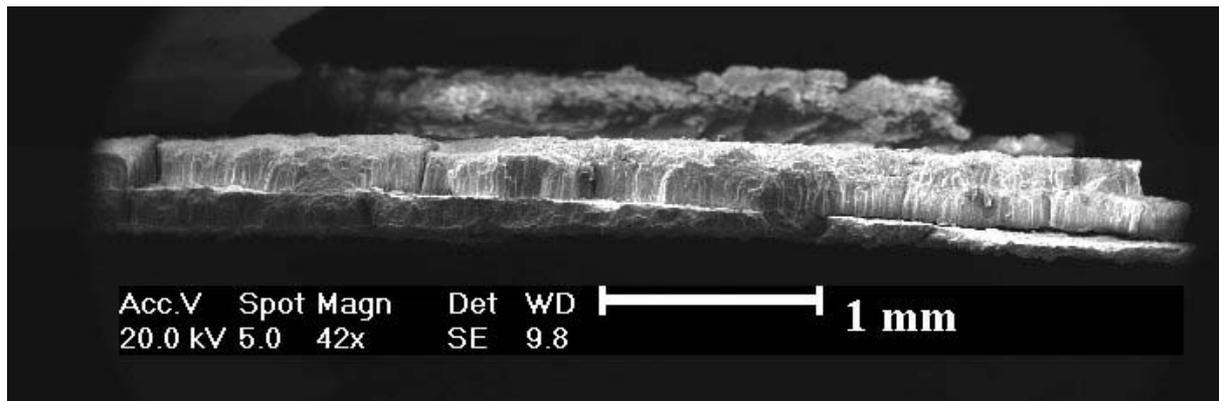


Figure III-24 : fractographie d'un dépôt faisant apparaître le recouvrement des cordons

III.3.5 Evolutions de la structure des dépôts avec les paramètres de tir : analogies entre des dépôts fissurés et des lamelles étalées

Afin de tenter de comprendre les phénomènes régissant l'apparition des fissures dans le dépôt, nous avons cherché à comparer ce phénomène avec quelque chose de connu. Comme nous allons le voir, il s'avère qu'une bonne analogie existe entre le comportement d'un dépôt et celui d'une lamelle étalée. Le comportement d'une lamelle déposée par projection thermique est étudié et compris depuis plusieurs années [LEG96,SAM96].

On observe en effet, que les réseaux de microfissures au sein d'une lamelle et de macrofissures au sein d'un dépôt évoluent de façon similaire. Ainsi, la densité de fissures (micro- et macro-) augmente lorsque l'on accroît la vitesse de la torche (Figure III-25 : en haut, lamelles déposées sur substrat poli ; en bas, surface polie de dépôts).

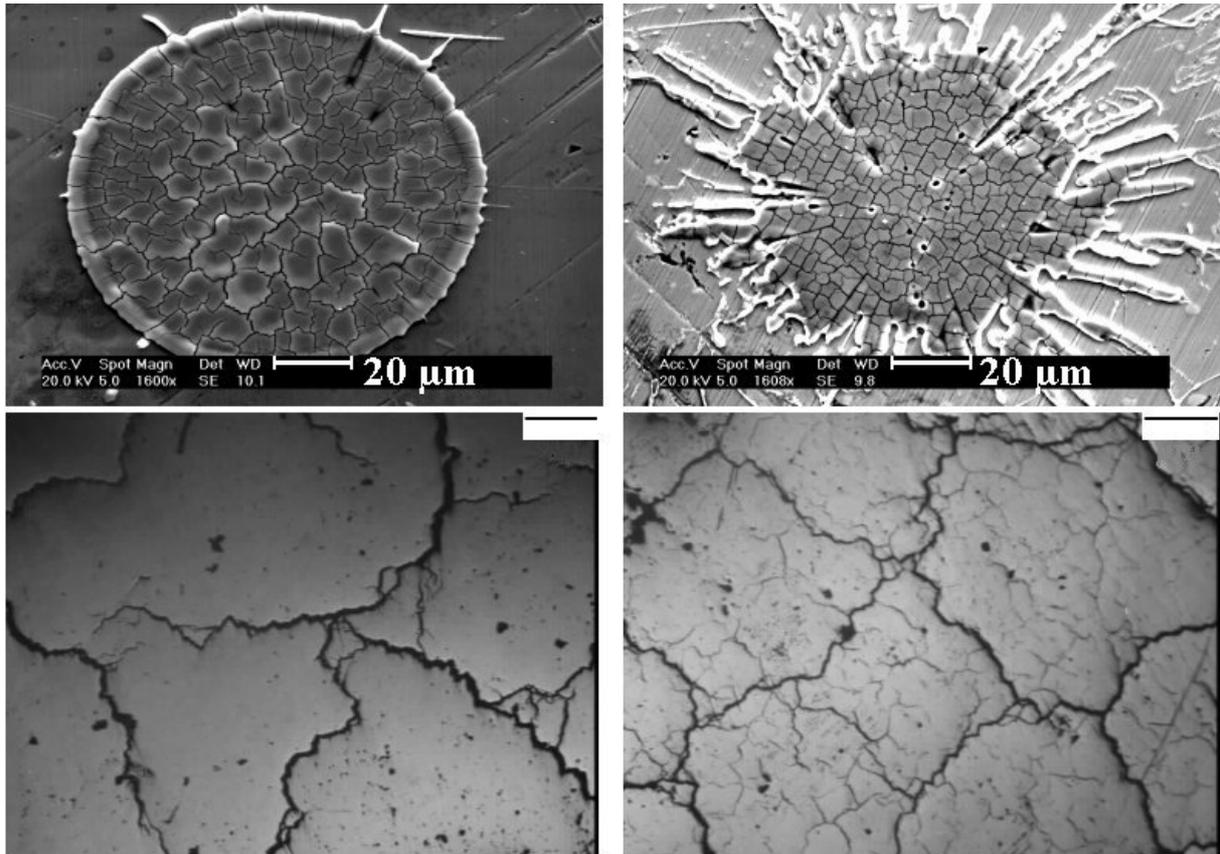


Figure III-25 : évolution du réseau de microfissures au sein d'une lamelle et de macrofissures dans un dépôt en fonction de la vitesse de la torche (gauche : faible, droite : intermédiaire)

Dans le même temps, on observe un grossissement des macrocolonnes dans le dépôt avec la diminution de la vitesse de la torche (Figure III-26). En effet, un passage plus lent de la torche augmente la température de l'ensemble substrat - dépôt. La diffusion des atomes est alors facilitée par une température plus importante, permettant de faire grossir les colonnes du dépôt. Des tendances identiques sont également observées au niveau des microcolonnes présentes dans les lamelles [BIA95]. La Figure III-27 présente la structure microcolonnaire d'une lamelle de zircon qui est tout à fait analogue à la structure macrocolonnaire d'un dépôt [KUL03].

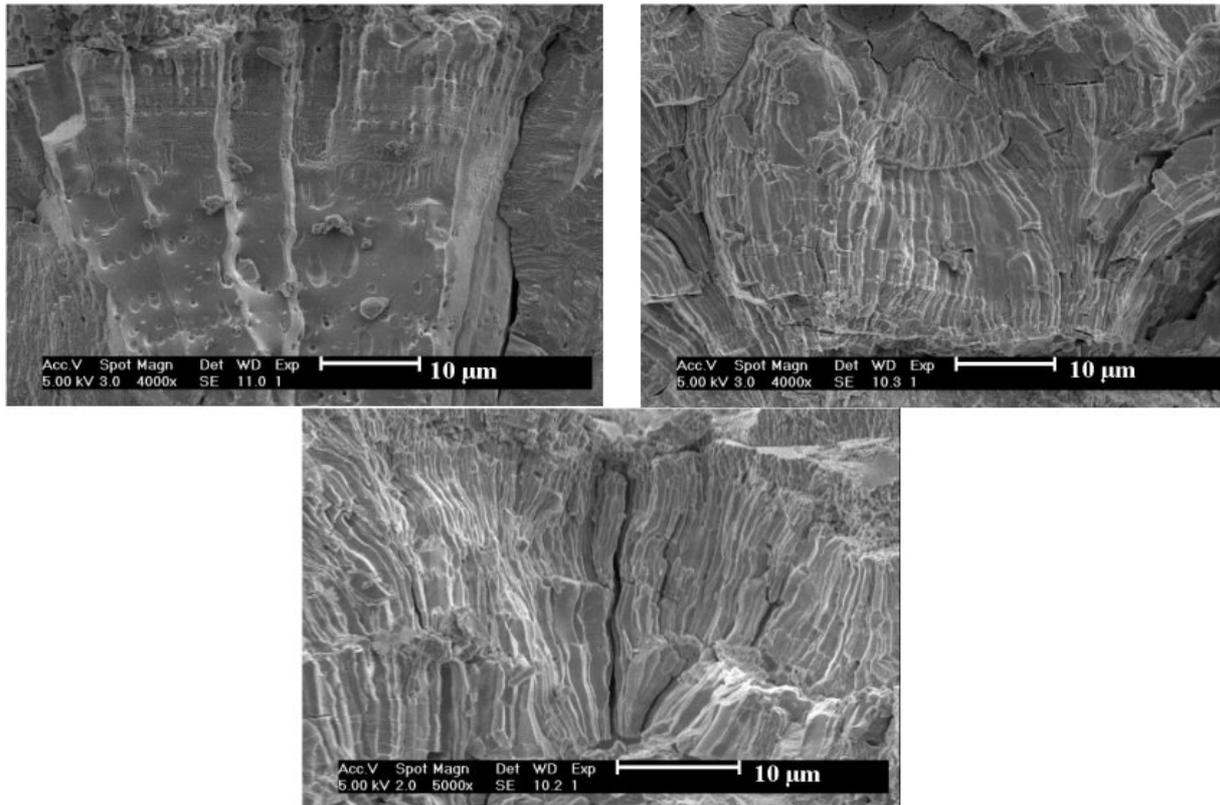


Figure III-26 : évolution de la taille des colonnes dans le dépôt en fonction de la vitesse de torche. Haut gauche intermédiaire, haut droite élevée, bas très élevée

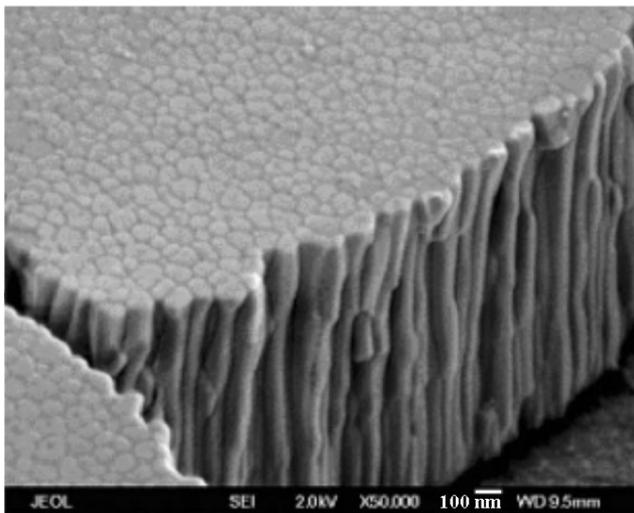


Figure III-27 : exemple de microcolonnes au sein d'une lamelle étalée de zircon

La macrofissuration des dépôts se produit toujours au niveau des joints de colonnes, c'est à dire à l'endroit où le dépôt est le plus fragile. Il est donc somme toute logique d'observer une évolution de la densité de fissures avec l'évolution de la taille des macrocolonnes (Figure III-28). En effet, plus les colonnes sont fines, et plus les sites potentiels d'amorçage pour les macrofissures sont nombreux. La question de l'origine de la croissance des macrocolonnes se pose alors. Il semble que les espaces délimités par le réseau de microfissures au sein d'une lamelle aient environ la même taille que la section des

macrocolonnes (Figure III-29). Il se peut que ces zones au sein de la lamelle servent de germes permettant la croissance de colonnes.

Il semble donc possible de comparer le comportement d'une lamelle et d'un dépôt. Puisque c'est la contrainte de trempe qui est responsable de la microfissuration d'une lamelle, son analogue à l'échelle du dépôt, la contrainte de dépôt, devrait alors être à l'origine de la macrofissuration des dépôts (Tableau III-1).

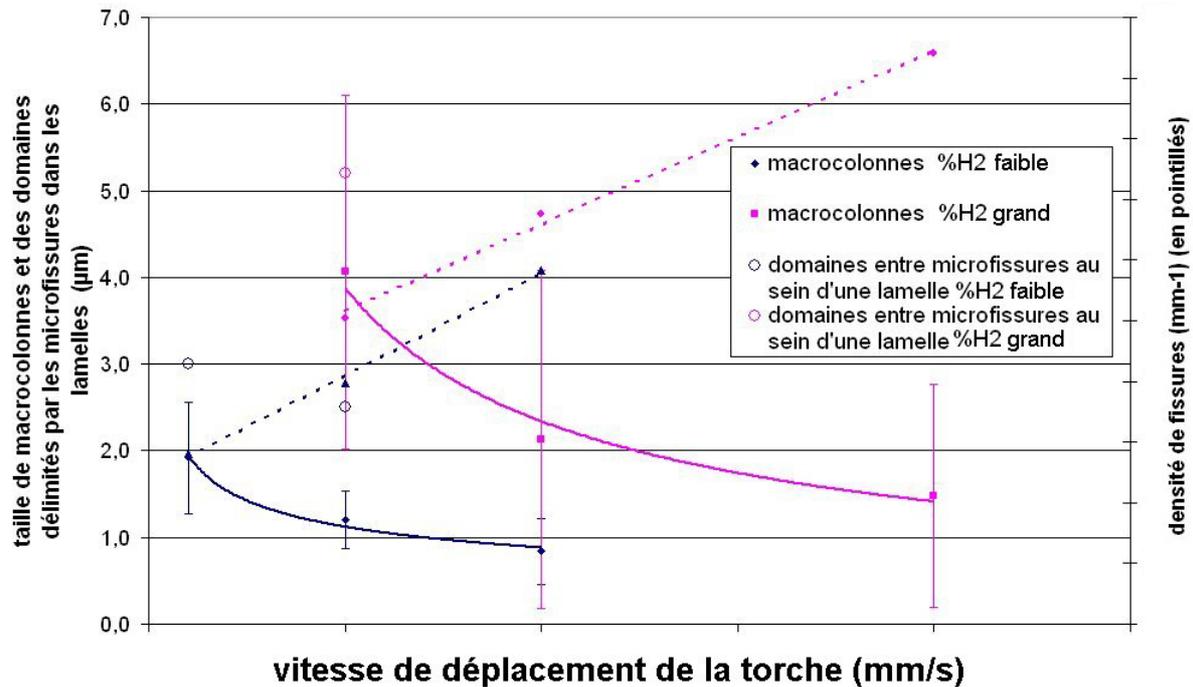


Figure III-28 : évolution de la taille des macrocolonnes en fonction de la vitesse de la torche

Tableau III-1 : analogies observées entre une lamelle étalée et un dépôt fissuré

Lamelle étalée	Dépôt fissuré
Microfissures	Macrofissures
Microcolonnes	Macrocolonnes
Contrainte de trempe	Contrainte de dépôt

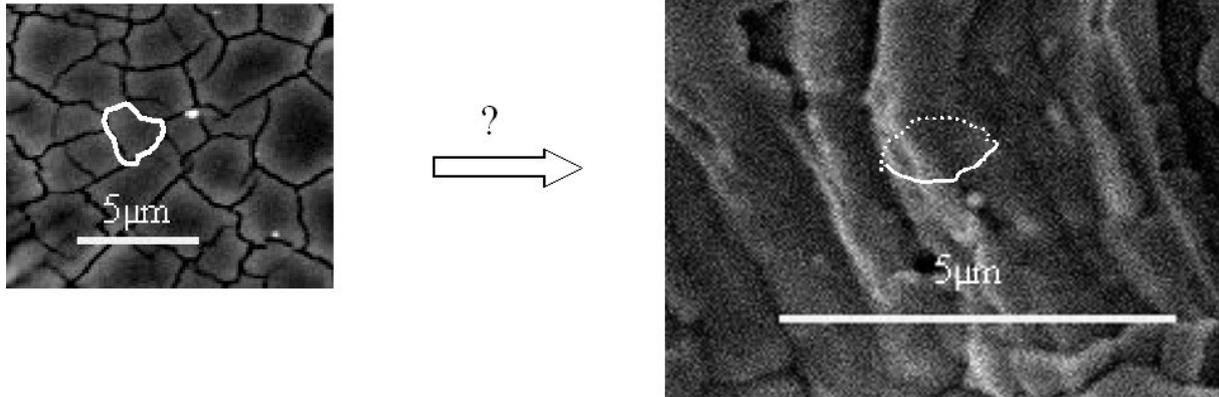


Figure III-29 : réseau de microfissures au sein d'une lamelle (gauche) et macrocolonnes (droite). Mêmes conditions de tir

III.3.6 Apparition et propagation des fissures dans le dépôt

La structure des dépôts et l'hypothèse de construction effectuée précédemment permettent d'envisager un mécanisme d'apparition et de propagation des fissures dans le dépôt. Au même titre que les lamelles microfissent en se refroidissant, les dépôts (au niveau de leur zone colonnaire) se comportent comme une grosse lamelle et se fissurent également au refroidissement. L'hypothèse suivante peut être faite pour tenter d'expliquer la formation des fissures dans le dépôt (Figure III-30). Une fois terminée la phase de dépôt, le refroidissement de l'ensemble amène la relaxation d'une partie des contraintes emmagasinées. Le substrat et la sous-couche présentent des contraintes en compression et le dépôt des contraintes en tension. Le haut du dépôt en est la partie la plus chaude juste après le passage de la torche, et c'est aussi la zone où les contraintes sont les plus faibles. Le niveau de contrainte est d'autant plus élevé que le gradient thermique est important. L'interface entre lamelles et colonnes est donc la zone où le gradient thermique est le plus important : au-dessous, les lamelles de zirconium sont à la température du substrat, et au-dessus se trouve le bain de zirconium liquide (environ 2700 °C). Le seul moyen de relaxer des contraintes est alors de créer des interfaces, c'est à dire d'induire des fissures dans le dépôt. L'amorce de la fissure se fait dans la partie dense du dépôt, à cet endroit même où les contraintes sont maximales. Elle se propage ensuite le long du joint de grain jusqu'à la surface (Figure III-31).

Cette structure est observée dans le cas des dépôts les plus fissurés. Ils correspondent, rappelons-le, à une vitesse de déplacement de la torche relativement importante et une

distance de tir plus courte. De par la faible distance de tir, les particules étalées subissent un chauffage plus important par le plasma, permettant ainsi de développer la croissance colonnaire des grains (Figure III-31). La zone fondue se refroidit ainsi plus lentement, et les grains ont alors pleinement le temps de croître.

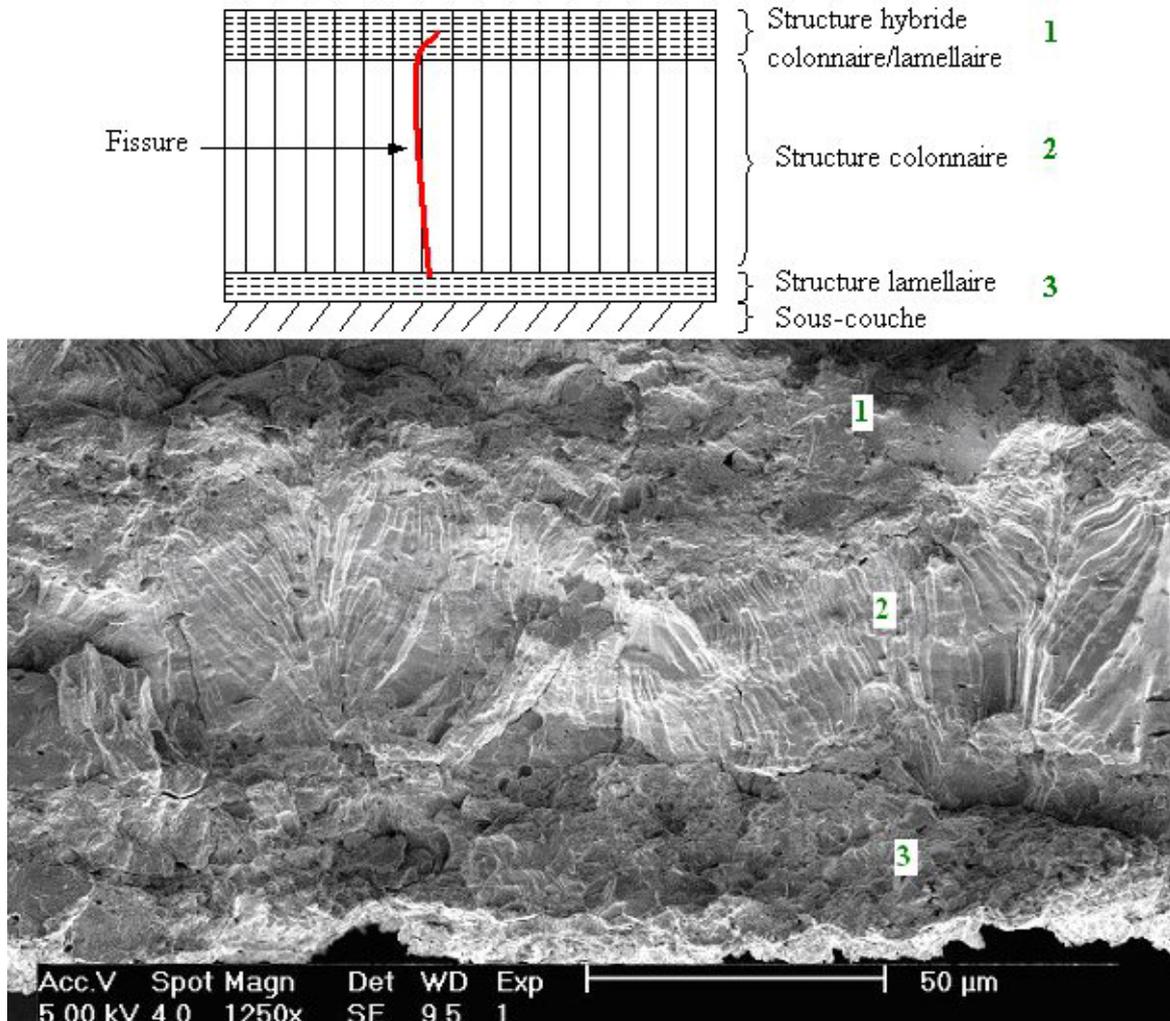


Figure III-30 : schéma de principe et cliché MEB de la structure d'un dépôt fissuré réalisé en une seule passe

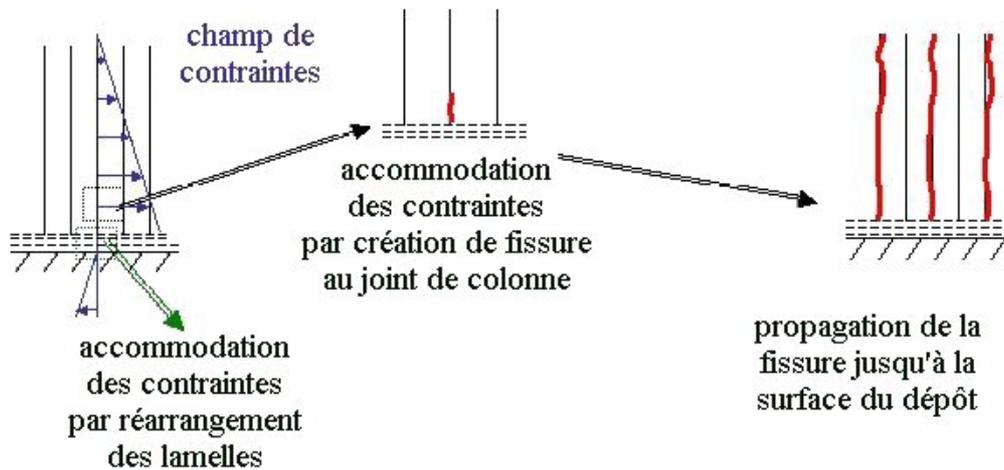


Figure III-31 : mécanismes de génération et de propagation d'une fissure dans un dépôt présentant une densité de fissure relativement élevée

Dans le cas de dépôts moins fissurés, résultant en général d'une vitesse de torche plus faible et d'une distance de tir plus importante, la croissance colonnaire des grains est alors privilégiée sur des domaines plus restreints (de l'ordre de quelques microns d'épaisseur). On observe ainsi une multiplication de zones denses, mais faiblement contraintes puisque l'épaisseur ne dépasse pas la dizaine de microns. Puisque les domaines lamellaires sont aptes à arrêter la propagation des fissures, l'augmentation du nombre de ces zones empêche la propagation des fissures, qui sont souvent limitées entre domaines lamellaires et peuvent ainsi plus difficilement remonter jusqu'à la surface (Figure III-32).

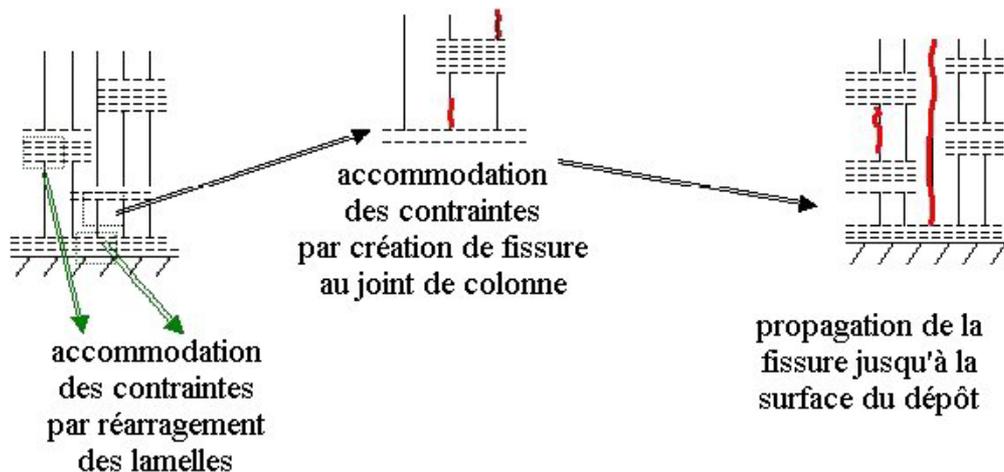


Figure III-32 : mécanismes de génération et de propagation d'une fissure dans le dépôt présentant une densité de fissure relativement faible

III.3.7 Mesures de contraintes de dépôt

La déformation des échantillons (barrette de $80 \times 20 \times 1,2 \text{ mm}^3$) est enregistrée durant le tir et une partie du refroidissement. Un exemple d'enregistrement est présenté sur la Figure III-33. La déformation du début, entre 10 et 80 s, correspond au cyclage subi par l'échantillon lors des allers-retours de la torche devant la cible. Les variations brutales de la flèche durant cette phase correspondent aux passages successifs de la torche qui entraîne une variation du gradient thermique dans le dépôt. Cette variation ne modifie cependant pas l'accroissement moyen de la contrainte de dépôt. La zone entre 80 et 100 s correspond à la fin du cycle de la torche, sans que celle-ci soit intégralement devant l'échantillon. Le chauffage par le plasma est alors réduit et les particules impactant sont celles ayant voyagé en périphérie du jet, et par conséquent moins chaudes, puis mal- ou non-fondues. Après 100 s, l'échantillon se refroidit naturellement. La pente servant pour le calcul des contraintes de dépôt ne présente pas de changement notable au cours de la phase de dépôt, ce qui semble conforter l'analogie lamelle-dépôt (cf. III.3.5).

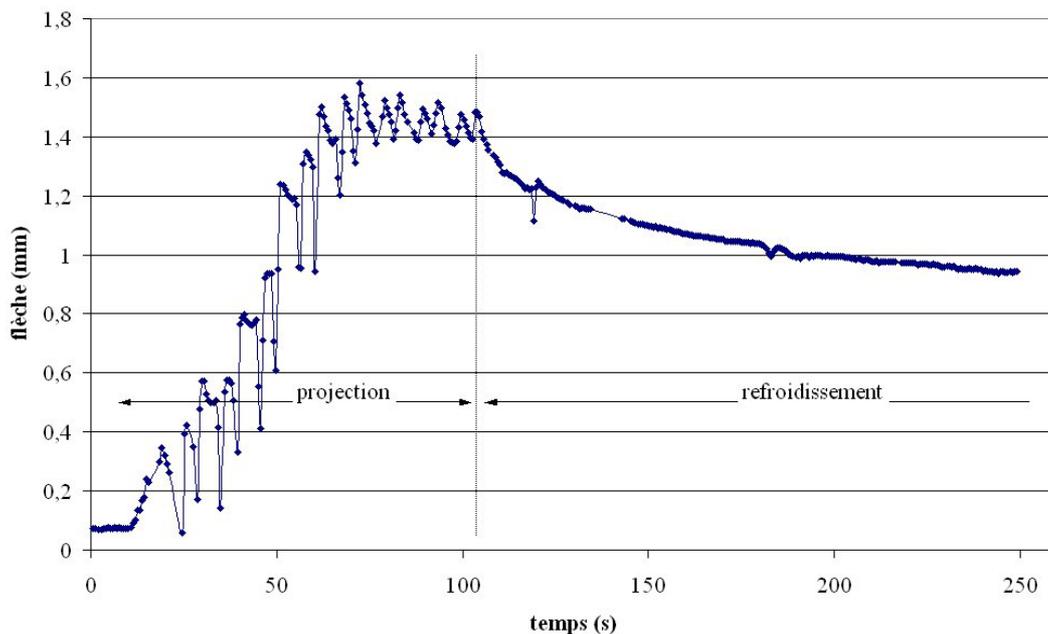


Figure III-33 : exemple de courbe enregistrée lors de la mesure des contraintes

La fissuration des dépôts semble être le résultat d'importantes contraintes générées durant la phase de dépôt. Les contraintes thermiques, liées au refroidissement de la pièce après dépôt, semblent *a priori* moins importantes que les contraintes de dépôt, qui sont représentatives du gradient thermique développé dans le dépôt.

Sur la base d'une étude paramétrique, de nouveaux essais ont été réalisés afin de déterminer l'influence de la distance de tir, de la vitesse de la torche, du nombre de passe et de la fraction volumique d'hydrogène dans le plasma. Pour chaque condition, le débit de poudre a été ajusté de telle sorte que l'épaisseur d'une passe soit maintenue constante. En effet, il a déjà été montré que le débit de poudre n'a pas d'influence significative sur la densité de fissures.

Il ressort de ces résultats que, conformément aux hypothèses émises précédemment, la contrainte thermique est négligeable par rapport à la contrainte de dépôt. Cette dernière est plus élevée d'environ trois ordres de grandeur, ce qui nous permet en première approximation, de négliger l'effet de la contrainte thermique. Afin de mieux représenter ces résultats, ils ont été introduits dans un plan d'expériences. Il ressort sur la Figure III-34 que les densités de fissures élevées (en orange foncé) correspondent aux valeurs de contraintes également les plus élevées (en rouge). Ainsi, pour une vitesse de torche très élevée, à une distance de tir courte et avec une fraction d'hydrogène importante (en haut à gauche sur la Figure III-34), la densité de fissures maximale atteinte correspond à la contrainte de dépôt la plus élevée ($10 \cdot 10^8$ Pa).

Comme on peut s'y attendre, la température de surface en cours de dépôt, mesurée par le pyromètre infrarouge du SDC environ 0,1 à 0,3 s après le passage de la torche, est plus élevée à faible distance de tir, avec une fraction d'hydrogène élevée et à faible vitesse de torche (Figure III-35). On observe également sur la Figure III-35 que cette augmentation de température résulte en une diminution des contraintes thermiques. Ceci s'explique par le fait qu'à faible vitesse de torche le plasma chauffe le dépôt plus longtemps, et permet ainsi l'élévation de température du substrat. Ceci entraîne une diminution du gradient de température, et donc des contraintes qui lui sont associées.

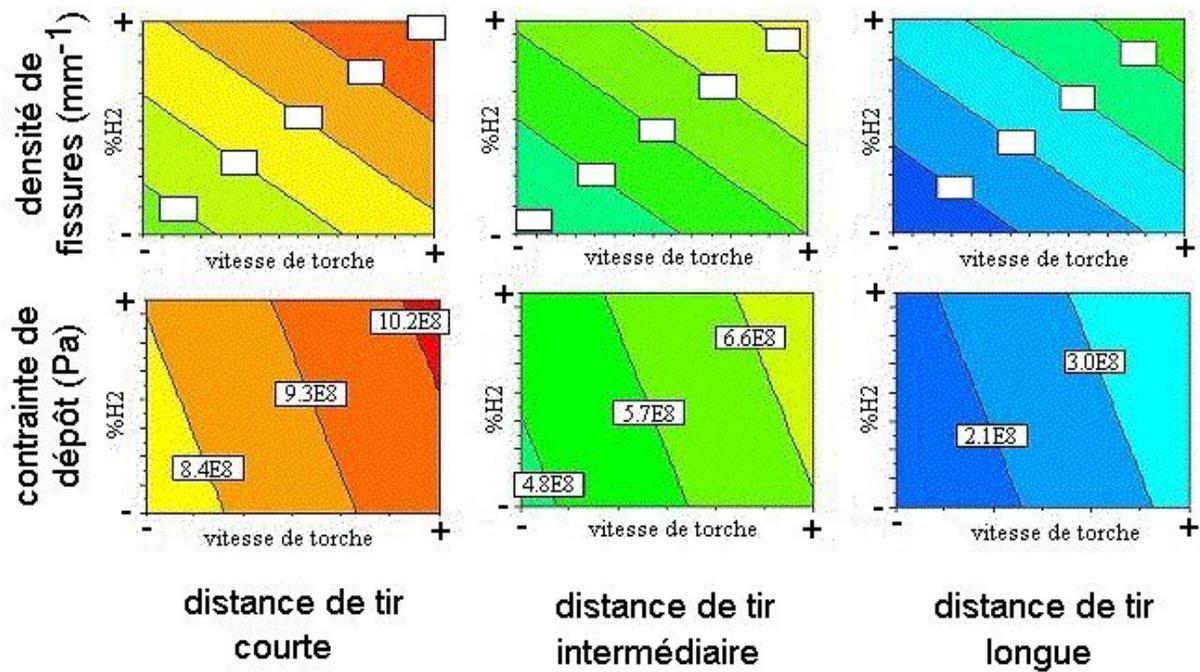


Figure III-34 : résultats de la densité de fissure (haut) et de la contrainte de dépôt (bas) en fonction des différents paramètres

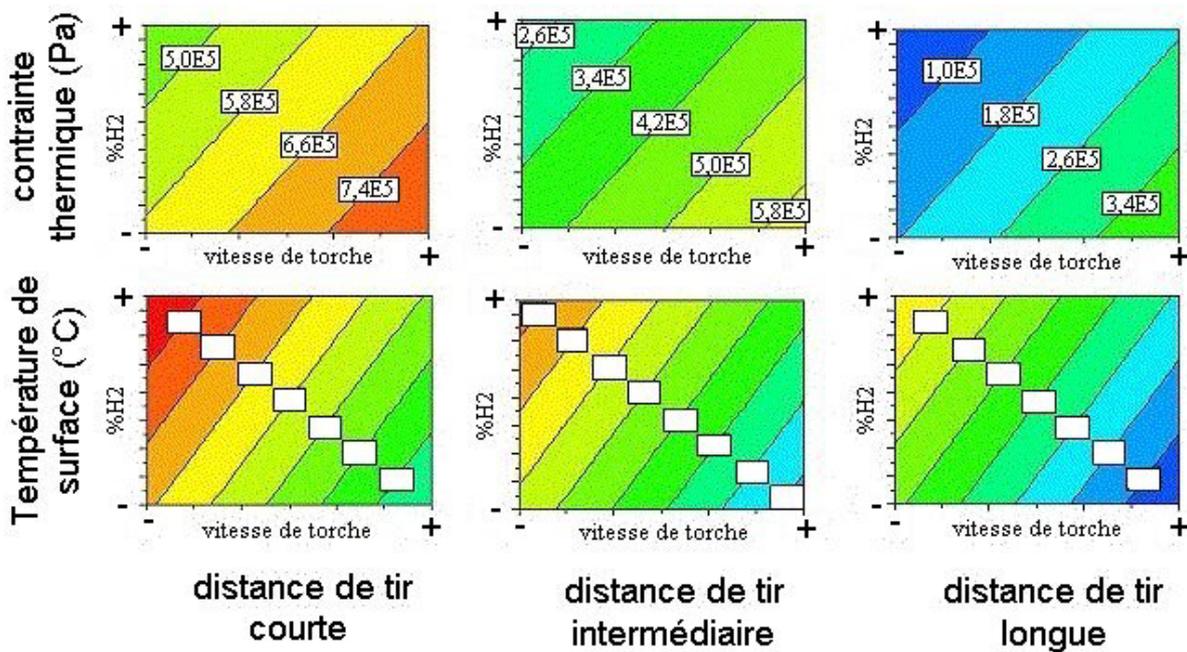


Figure III-35 : résultats de la contrainte thermique (haut) et de la température de surface en cours de dépôt en fonction des différents paramètres (bas)

Le logiciel Modde propose un modèle calculé à la suite du plan d'expériences, permettant de corréliser au mieux les valeurs de contraintes de dépôt à la densité de fissures. On obtient alors une loi de type puissance permettant de prédire les contraintes de dépôt en

connaissant la densité de fissures, ou l'inverse, si l'on reste dans le domaine étudié (à savoir les limites des paramètres utilisés pour ce plan d'expérience, distance de tir courte à longue, fraction d'hydrogène faible à grande et vitesse de torche intermédiaire à très élevée). La relation entre le niveau de la contrainte de dépôt et la densité de fissures est la suivante, où A et B sont des constantes :

$$\text{Densité de fissures} = A \times (\text{contrainte de dépôt en MPa})^B$$

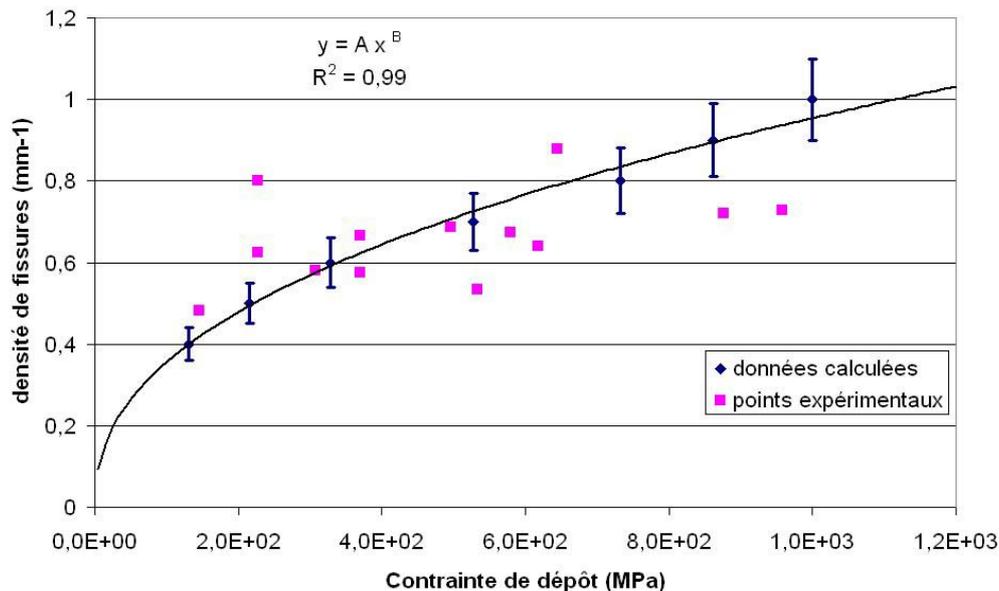


Figure III-36 : relation entre la densité de fissures dans les dépôts et la contrainte de dépôt

III.3.8 Synthèse des observations

La fissuration des dépôts est donc effectivement due à l'important gradient thermique provoqué par un flux thermique imposé à la surface du dépôt couplé à une vitesse de déplacement de la torche suffisamment grande pour ne pas provoquer le chauffage du substrat qui diminuerait ce gradient. Les contraintes de dépôt sont alors telles que la contrainte seuil de la zircone est dépassée, entraînant alors la génération de fissures.

De tels dépôts présentent une structure en trois zones comme précédemment observé [HAD95] : une zone lamellaire près de la sous-couche, une zone colonnaire dans la partie centrale, et une zone mixte colonnes – lamelles à la surface. La formation des colonnes est due à l'empilement de lamelles dans un état liquide. Afin de déterminer les conditions permettant de créer cet « empilement liquide », des calculs estimant le refroidissement des

lamelles ont été effectués afin de déterminer l'endroit où les colonnes commencent à apparaître.

III.4 Calculs du refroidissement des dépôts

III.4.1 Modèle utilisé

Le programme en 1-D « layers », développé au Laboratoire [LAY], permet d'étudier les évolutions de températures des lamelles s'empilant les unes sur les autres. Ce modèle est constitué de 7 feuillets : le substrat, une couche d'air simulant la résistance thermique, et cinq lamelles. Dans ce programme le contact entre les lamelles est supposé parfait, la résistance thermique des dépôts étant simulée par une couche d'air présente entre le substrat et la première lamelle. Seule l'évolution de température des cinq dernières lamelles est prise en compte puisque l'ajout de la sixième lamelle provoque le grossissement de la première (Figure III-37). La température prise en compte pour une lamelle donnée dans l'empilement est donc basée sur celle calculée pour les lamelles précédentes.

L'évolution de la température est régie par la conduction à travers les lamelles précédemment déposées et le substrat, le chauffage par le jet de plasma lors du dépôt, la convection avec le milieu ambiant, et le rayonnement émis par le dépôt se refroidissant (Figure III-38). Les données d'entrée du logiciel sont la résistance thermique de contact entre les lamelles et le substrat, l'épaisseur et le nombre total de lamelles à prendre en compte dans l'empilement, la température du substrat, des gaz environnants et des lamelles, l'épaisseur du substrat, la nature du substrat et des lamelles, le temps entre deux impacts, et le flux thermique reçu en face avant.

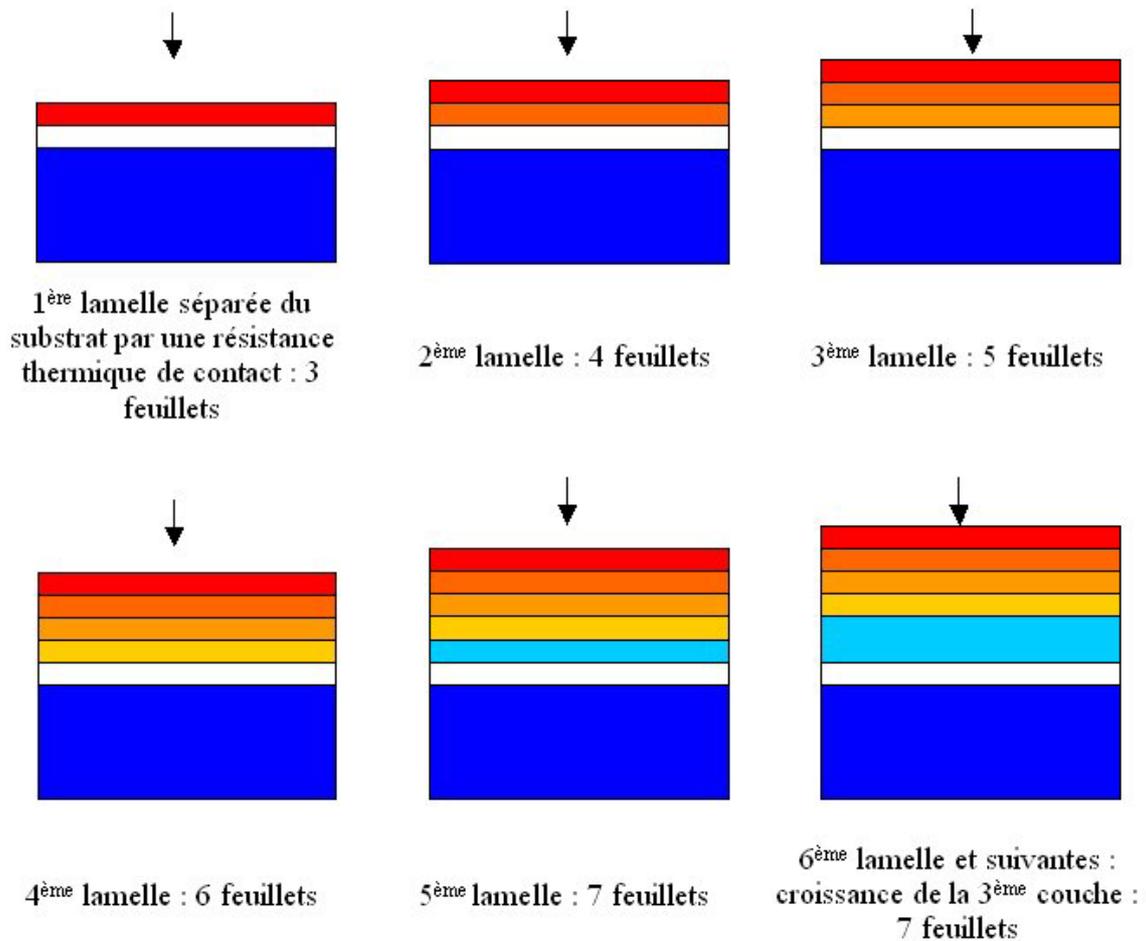


Figure III-37 : schéma de croissance des couches dans le modèle thermique, en 7 feuillets

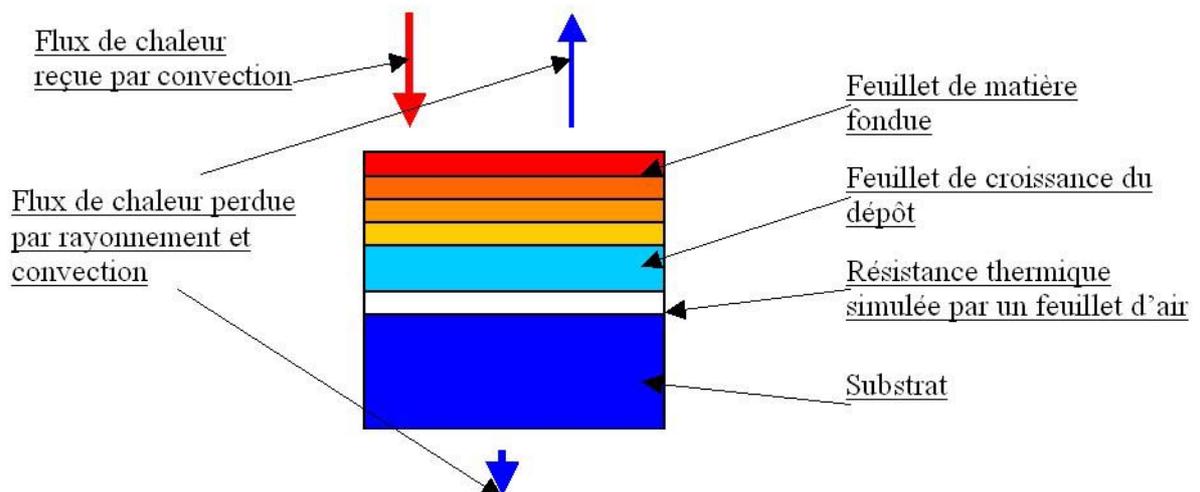


Figure III-38 : schéma du modèle thermique en 1D en 7 feuillets

III.4.2 Résultats

Différents calculs ont été réalisés en faisant varier les paramètres d'entrée. Les paramètres fixés sont résumés dans le Tableau III-2. Les conditions propices à la formation d'un bain liquide sont pour des impacts espacés de moins de 10 μs , ce qui correspond à nos conditions de tir permettant l'obtention de dépôt verticalement fissuré. Pour un flux thermique incident de 10 MW/m² et une résistance thermique de contact de 10⁻⁵ m².K/W, l'empilement de 200 lamelles, chacune espacée de la suivante de 10 μs permet la formation d'un bain liquide à partir d'une cinquantaine de lamelles (Figure III-39). Ce résultat concorde bien avec l'observation des dépôts, pour lesquels le temps d'impact entre deux lamelles est d'environ 10 μs .

Tableau III-2 : paramètres maintenus constant lors des calculs

Substrat :	épaisseur	2 mm
	température	473 K
Lamelle :	épaisseur	1 μm
	température	3500 K

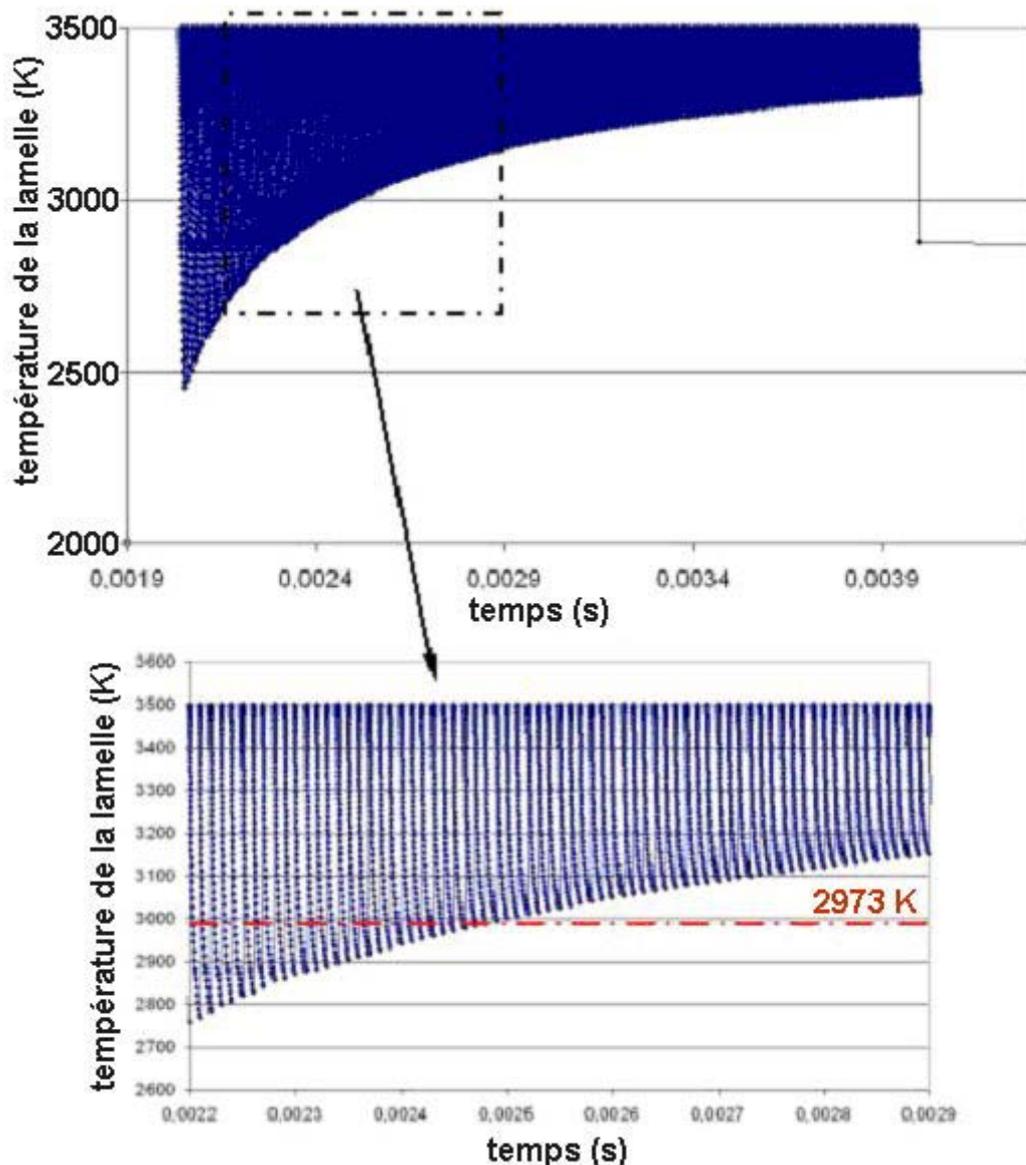


Figure III-39 : résultat du calcul concernant 200 lamelles de 1 μm d'épaisseur

La modification de l'épaisseur du substrat de 2 à 5 mm, ne modifie pas le profil de température. De même, la variation du flux thermique incident de 10 à 2 MW/m^2 retarde l'apparition du bain liquide d'une huitaine de lamelles environ lors de l'empilement de 50 lamelles espacées de 10 μs . Cependant, la diminution de la résistance thermique de contact de 10^{-5} à 10^{-7} $\text{m}^2\cdot\text{K}/\text{W}$ entraîne une variation de 130 K, se traduisant par la formation d'un bain liquide seulement à partir de la soixante-quinzième lamelle. L'effet le plus important provient de la variation du temps entre impacts. La modification de ce dernier de 5, 10, 20 et 50 μs , implique une température au niveau de la dernière lamelle respectivement de 3200 K, 2995 K, 2725 K et 2245 K. Ceci explique pourquoi les particules en périphérie du jet de poudre qui sont beaucoup moins nombreuses, ce qui correspond en moyenne à des temps supérieurs à

30 μ s entre chaque impact, restent sous forme lamellaire. Certes, ces calculs ultrasimplifiés ne peuvent donner que des tendances, mais ils expliquent relativement bien les observations expérimentales.

III.5 Plan d'expériences

Afin de confirmer l'origine du gradient thermique développé dans les dépôts, une approche par plan d'expériences a alors été envisagée. Comme les deux paramètres de tir les plus influents sont la vitesse de la torche et la distance de tir, ces facteurs seront considérés sur trois niveaux. Les dépôts sont réalisés en une seule passe. La fraction volumique d'hydrogène, le débit de poudre et la température de préchauffage ne sont considérés que sur deux niveaux car ils semblent moins influents sur les propriétés des fissures. Le logiciel de plan d'expériences Modde 5.0 propose un plan de type D-optimal, à 21 expériences, qui est conçu pour rendre les effets maximaux. Cela revient à maximiser le volume d'analyse dans l'espace des réponses formé par les vecteurs associés aux paramètres d'entrée. Les paramètres sont présentés dans le Tableau III-3.

Tableau III-3 : paramètres de tir utilisés lors des essais du plan d'expériences

Paramètres variables	Distance de tir	Courte, intermédiaire et longue
	Vitesse de déplacement de la torche	Faible, intermédiaire et élevée
	Débit de poudre	Moyen et fort
	Préchauffage	Sans et avec
	Fraction volumique d'hydrogène	Faible et élevée

On remarque sur la Figure III-40 que, comme on pouvait s'y attendre à la suite des expériences préliminaires, le densité de fissures est très fortement influencée par la vitesse de déplacement de la torche. L'augmentation de la vitesse de la torche du niveau faible à intermédiaire ou de intermédiaire à élevée par exemple, augmente la densité de fissures de façon conséquente. La distance de tir joue quant à elle un rôle moins important puisque son augmentation diminue la densité de fissures très légèrement. De la même façon, pour obtenir des densités de fissures importantes, il faut utiliser une fraction d'hydrogène moins importante, un faible débit de poudre et pas de préchauffage. Cependant, l'effet de ces paramètres reste mineur en comparaison de l'effet de la vitesse de la torche. Ces effets tendent à confirmer qu'il faille chauffer le moins possible le substrat.

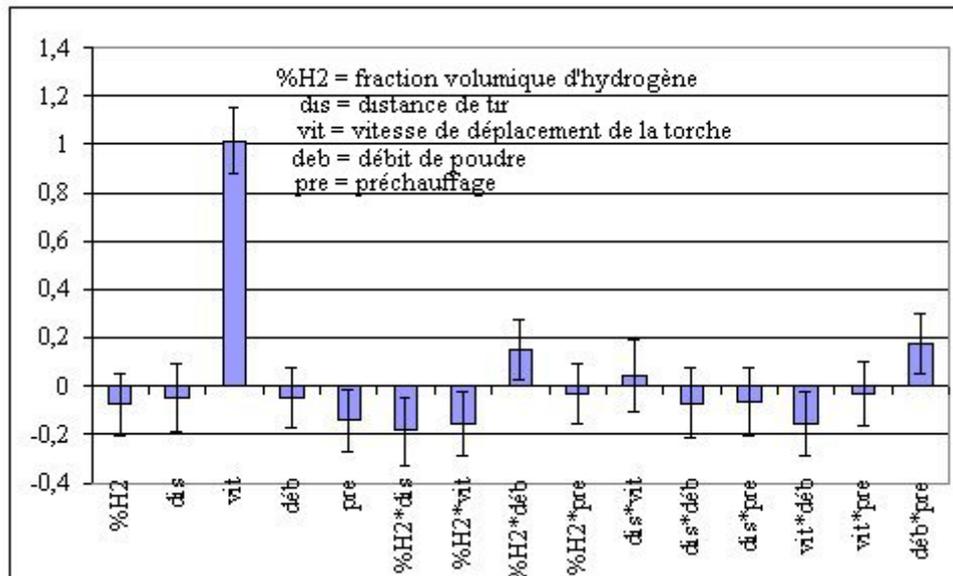


Figure III-40: effet des paramètres d'entrée sur la densité de fissures

La largeur des fissures est, elle aussi principalement fonction de la vitesse de déplacement de l'échantillon. Ainsi, augmenter la vitesse de la torche du niveau faible à intermédiaire ou de intermédiaire à élevée réduit l'ouverture des fissures. Une fraction d'hydrogène plus importante contribue également à diminuer la largeur des fissures ; cela signifie un flux thermique du plasma plus important et des particules plus chaudes. On observe qu'augmenter à la fois la fraction d'hydrogène et le débit de poudre ou le préchauffage (interactions $\%H_2 \times \text{deb}$ et $\%H_2 \times \text{pre}$) augmente leur largeur ; ceci peut s'expliquer par l'augmentation de l'épaisseur du dépôt et donc de la température du substrat. Les contraintes se forment alors progressivement et induisent de larges fissures pour les relaxer.

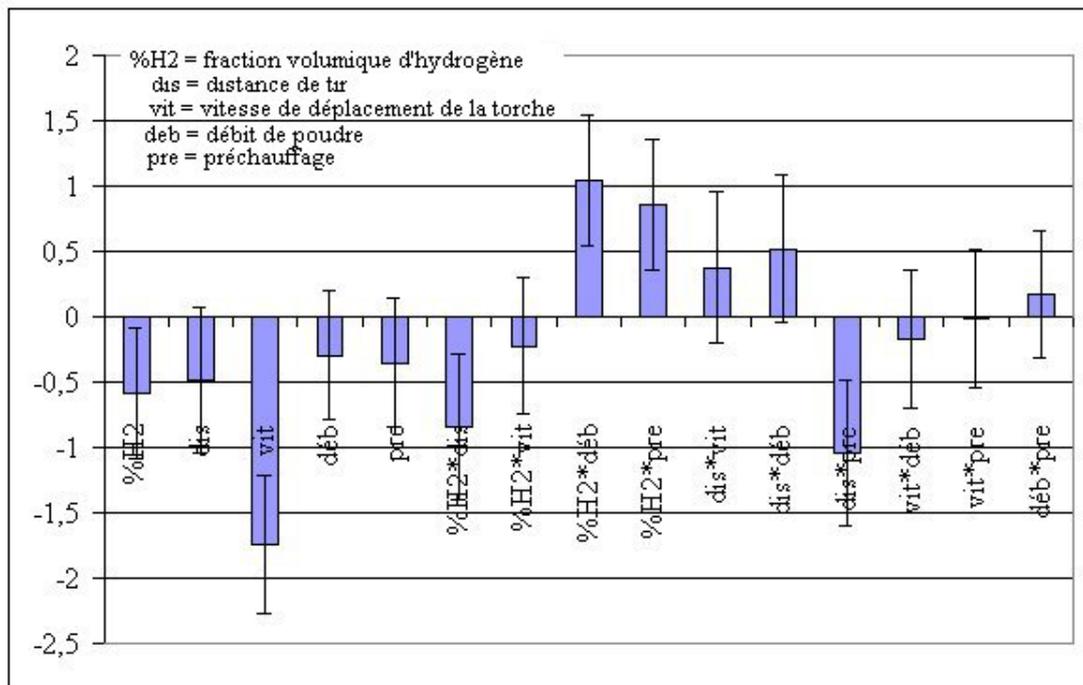


Figure III-41 : effet des paramètres d'entrée sur la largeur des fissures

La largeur des fissures tend à se réduire avec le préchauffage surtout aux plus grandes distances de tir. Le dépôt est alors moins contraint, car les particules sont moins chaudes lors de leur impact. Il apparaît en outre que la largeur et la densité de fissures sont inversement proportionnelles (Figure III-42). En effet, pour relaxer des contraintes dans une structure peu fissurée, celles-ci doivent s'ouvrir davantage que dans le cas où le dépôt présente des fissures plus nombreuses. Dans le cas de dépôts faiblement fissurés, il est plus aisé de relaxer les contraintes par l'ouverture d'une fissures existante que par la création d'une nouvelle.

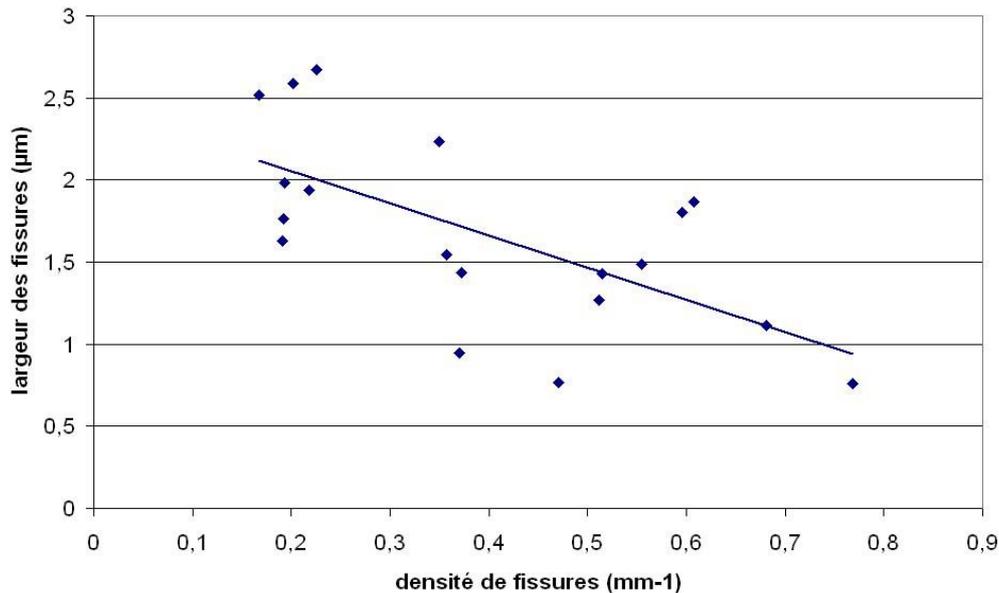


Figure III-42 : corrélation entre largeur et densité de fissures

Les corrélations (Figure III-43) entre paramètres montrent que le principal facteur affectant la densité de fissures est la vitesse de déplacement de la torche : elle est responsable à 90 % de la densité de fissures, mais aussi de l'épaisseur et de la température de surface de l'échantillon. Augmenter la vitesse de la torche d'un niveau entraîne une réduction de 90 % de l'épaisseur du dépôt et de 80 % de la température de surface. On observe également de fortes corrélations entre paramètres de sortie. On constate ainsi des interactions importantes entre l'épaisseur du dépôt et la densité de fissures. Ceci est dû au fait que l'épaisseur du dépôt varie en fonction des paramètres de tirs. La température de surface est également fortement corrélée à l'épaisseur du dépôt, puisqu'elle influe à hauteur de 70 % sur celle-ci. Afin de s'affranchir de ces interactions entre paramètres de sortie, la température de surface du dépôt mesurée par le pyromètre du SDC a été rentrée comme paramètre d'entrée à deux variables à la place du préchauffage. Les températures ont été regroupées en deux ensembles : 0 à T_m et plus de T_m , cette valeur T_m correspondant à la valeur médiane des températures observées.

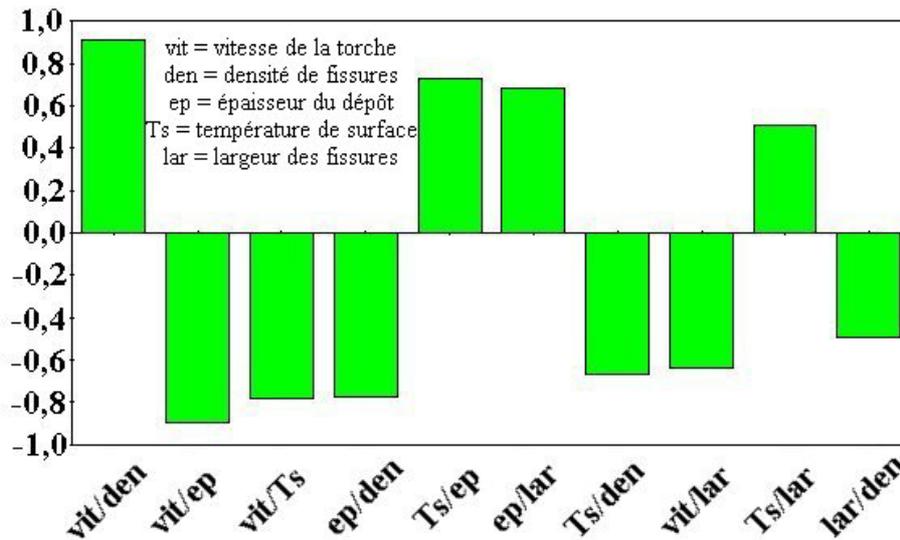


Figure III-43 : corrélations entre facteurs (10 plus importantes)

Les résultats du plan d'expériences sont en pseudo six dimensions. Une vision plus simple est présentée sur la Figure III-44. Les axes 1 et 2 présent sur chaque graphes correspondent respectivement au débit de poudre (moyen à fort) et à la fraction volumique d'hydrogène dans le mélange plasmagène (faible à élevée). L'axe 3 est la distance de tir (courte à longue), chaque colonne correspondant à une distance de tir fixe. De même, chaque ligne correspond à une vitesse relative torche substrat (faible à élevée, axe 4). L'influence de la température de surface de l'échantillon en cours de dépôt (T_m ou $> T_m$), s'observe en changeant de page selon l'axe 5. On parle de résultats en pseudo six dimensions, car les codes couleurs, représentant soit la densité de fissures soit leur largeur, sont également considérés comme une dimension.

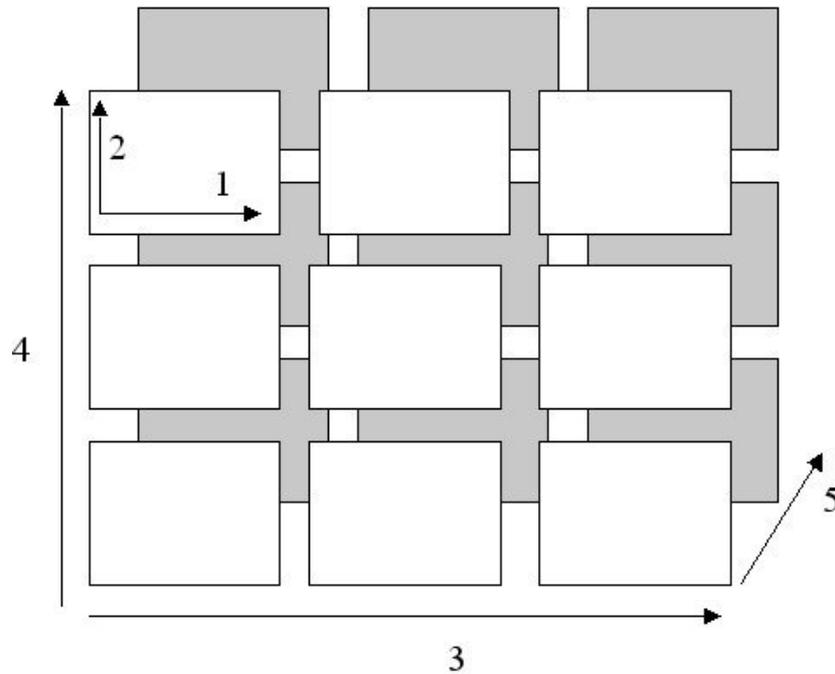


Figure III-44 : schéma présentant la lecture des résultats en pseudo six dimensions du plan d'expériences

On retrouve alors les deux effets principaux observés lors des essais préliminaires : vitesse de déplacement et distance de tir varient en sens opposé. On remarque en outre en comparant les Figure III-45 et Figure III-47 que les fissures les plus fines sont obtenues pour les paramètres donnant la plus grande densité de fissures, c'est à dire à une distance de tir courte et une vitesse de torche élevée. On observe que les fissures les plus fines sont obtenues à une distance de tir courte et à fort débit de poudre ; on peut avancer l'hypothèse selon laquelle, ces dépôts présentent plus de défauts dus en particulier aux particules mal fondues. Du fait de ces défauts, les fissures doivent emprunter un chemin plus long. L'énergie libérée lors de cette fissuration est alors suffisamment importante pour ne pas avoir besoin de les élargir.

On observe là encore en comparant les Figure III-45 et Figure III-46 qu'une température de surface de l'échantillon plus faible augmente la densité de fissures. En ce sens, la température de surface de l'échantillon semble être un élément déterminant pour la fissuration du dépôt et se doit d'être contrôlée.

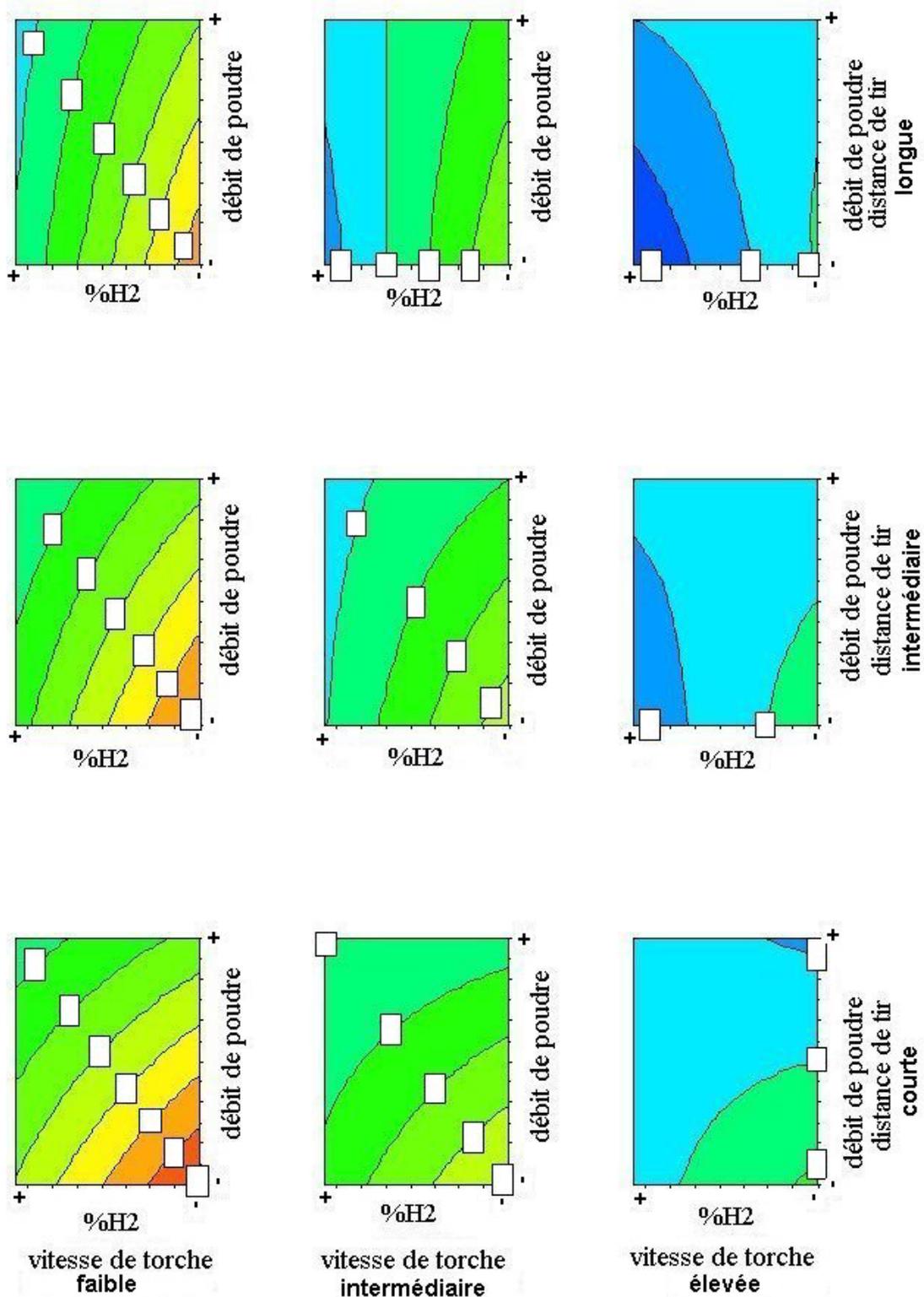


Figure III-45 : représentation en pseudo 6 dimensions de la réponse obtenue pour la densité de fissures (température de substrat <math>< T_m </math>)

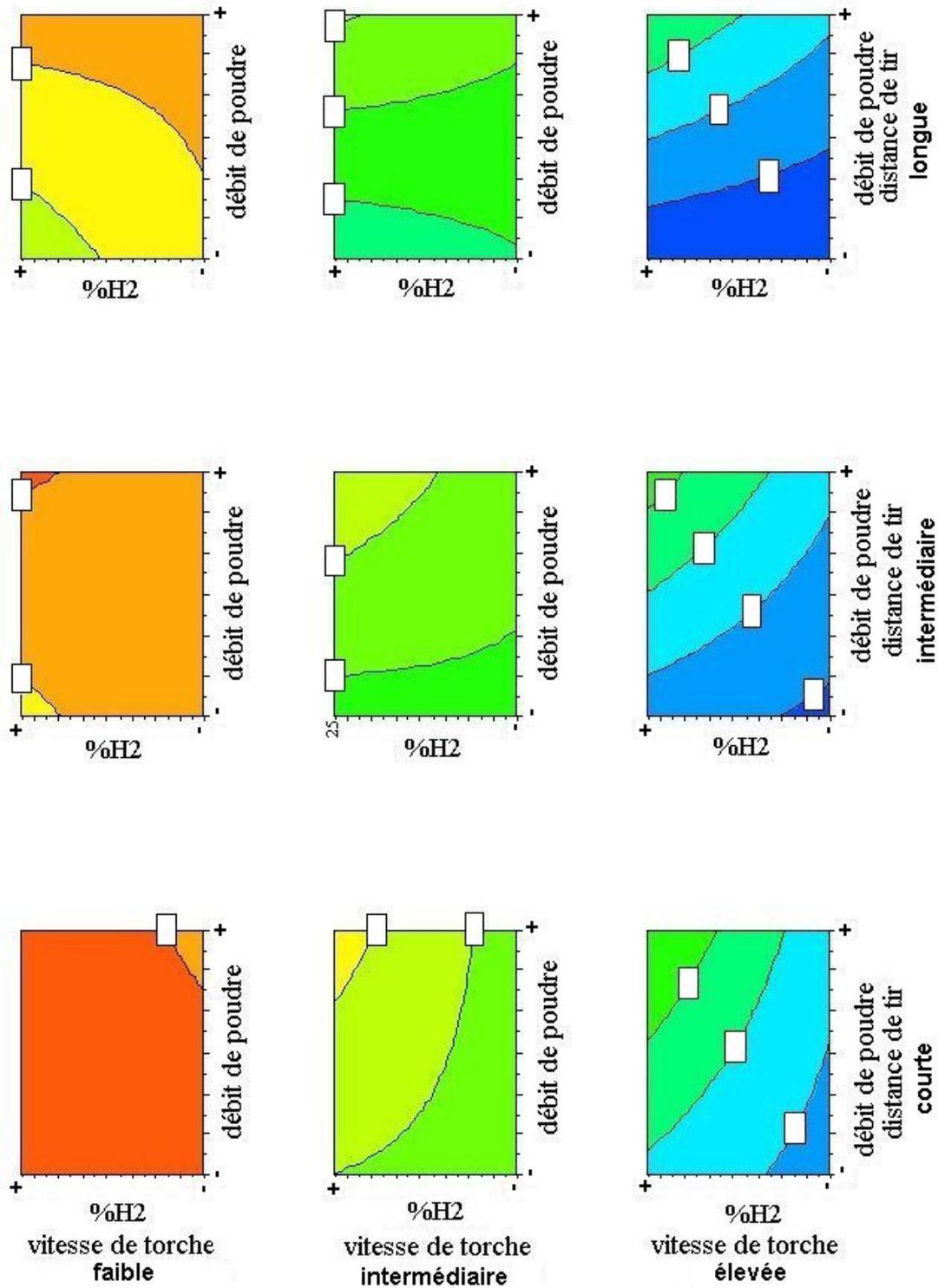


Figure III-46 : représentation en pseudo 6 dimensions de la réponse obtenue pour la densité de fissures (température de substrat > T_m)

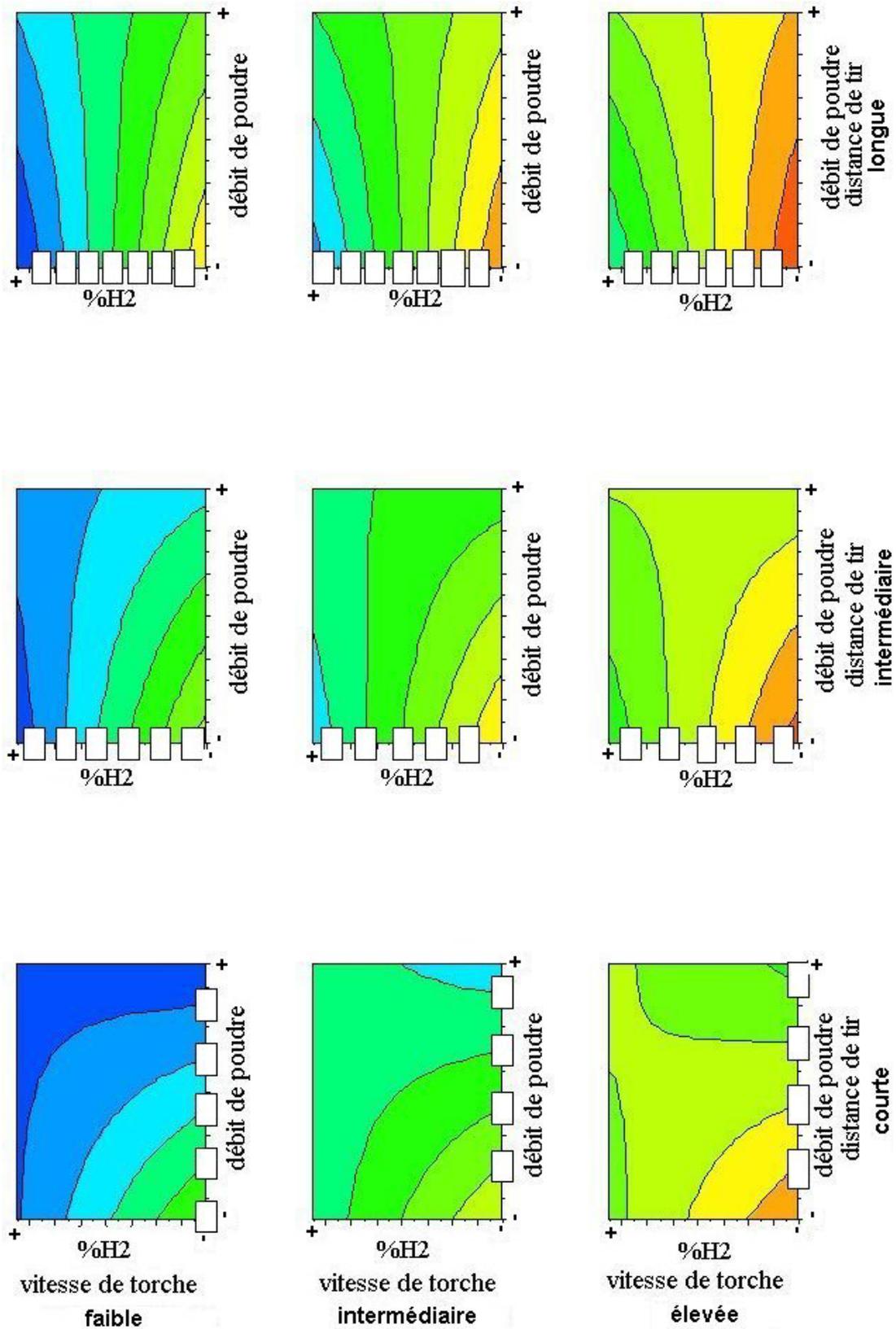


Figure III-47 : représentation en pseudo 6 dimensions de la réponse obtenue pour la largeur des fissures (température de substrat <math>< T_m </math>)

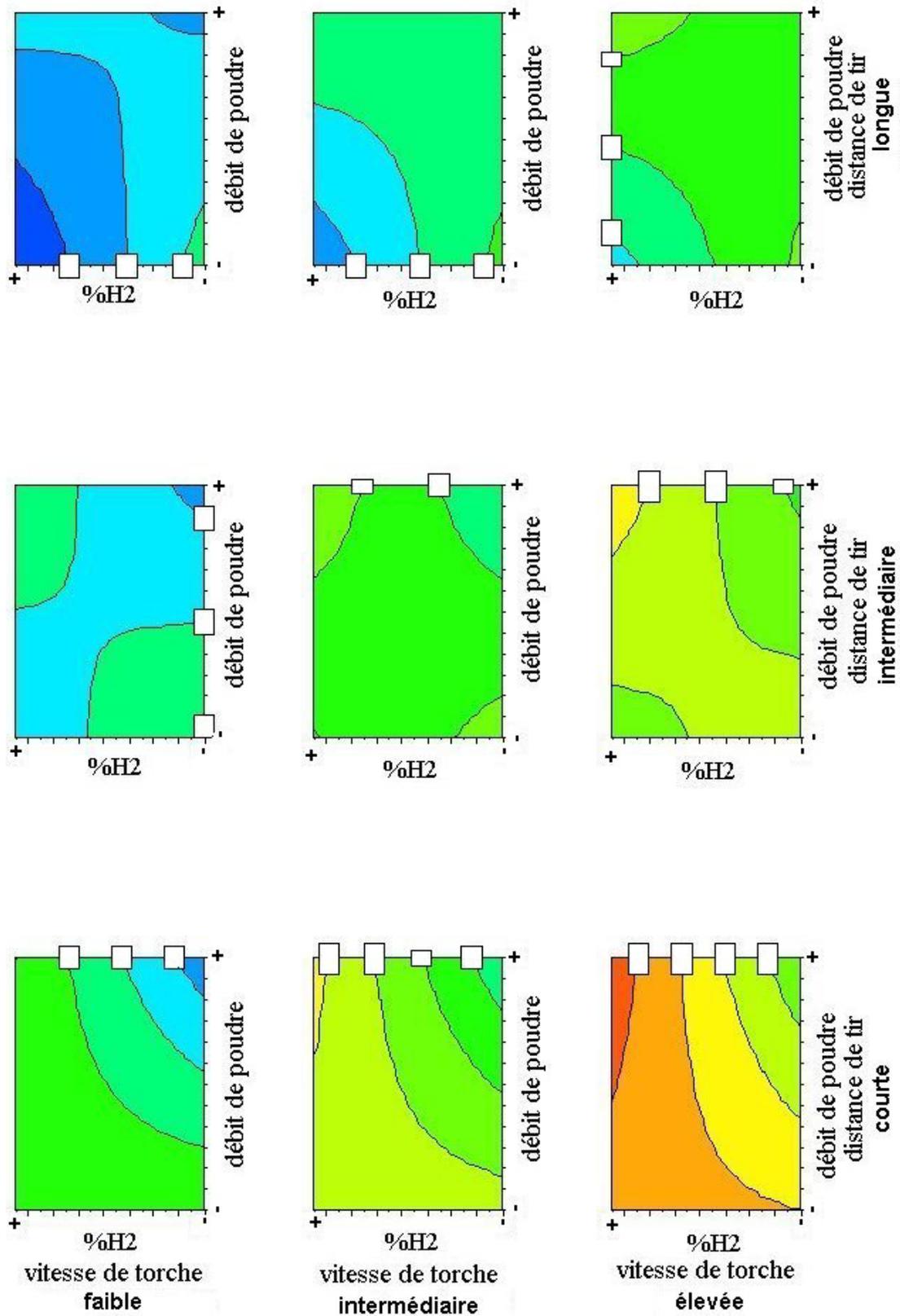


Figure III-48 : représentation en pseudo 6 dimensions de la réponse obtenue pour la largeur des fissures (température de substrat > T_m)

III.6 Caractérisation des propriétés fonctionnelles des dépôts

III.6.1 Rugosité

Une caractéristique importante des dépôt est leur rugosité de surface. En fonctionnement, le dépôt est tout le temps exposé à une circulation de gaz chaud. Il tend donc à être érodé en permanence, et ce d'autant plus que le gaz « accroche » la surface. Afin de réduire cet « accrochage », sa surface doit être la plus lisse possible. C'est pourquoi, le Ra des dépôts a été mesuré.

La rugosité arithmétique (Ra) de dépôts correspondant à cinq conditions de tir a été mesurée (Tableau III-4), et afin de rester dans le cadre du brevet déposé par SNECMA, tous ont été réalisés en une seule passe. Les valeurs de Ra obtenues ne montrent pas de variation importante par rapport aux dépôts standards, puisqu'elles sont du même ordre de grandeur, soit environ une dizaine de microns. Elles ne montrent pas non plus d'évolution liées à la densité de fissures des dépôts. Ce type de résultat pouvait être assez facilement prédit : en effet, la rugosité dépend essentiellement des conditions de fusion des particules, elle-même fonction principalement du pourcentage d'hydrogène, et tous les essais ont été réalisés avec une fraction d'hydrogène élevée.

Tableau III-4 : conditions expérimentales utilisées pour les essais mécaniques

N°	Vitesse relative torche-substrat (mm/s)	Distance de tir (mm)	Débit de poudre (g/min)	Densité de fissures (mm ⁻¹)	Ra (µm)
1	intermédiaire	longue	moyen	moyenne	9,2
2	élevée	longue	moyen	élevée	8,0
3	intermédiaire	courte	moyen	moyenne	11,2
4	élevée	courte	moyen	élevée	9,7
5	très élevée	courte	moyen	très élevée	9,8

III.6.2 Microdureté

De façon générale la dureté du dépôt augmente lorsque la densité de fissures diminue (Figure III-49). Une densité de fissures faible est la conséquence d'une vitesse de torche réduite. Ainsi, les colonnes de zircone peuvent croître pendant un temps plus long. Le dépôt

présente alors une microstructure très dense, avec peu de fissures permettant l'évacuation de l'énergie apportée par l'indenteur. La dureté est ainsi plus élevée.

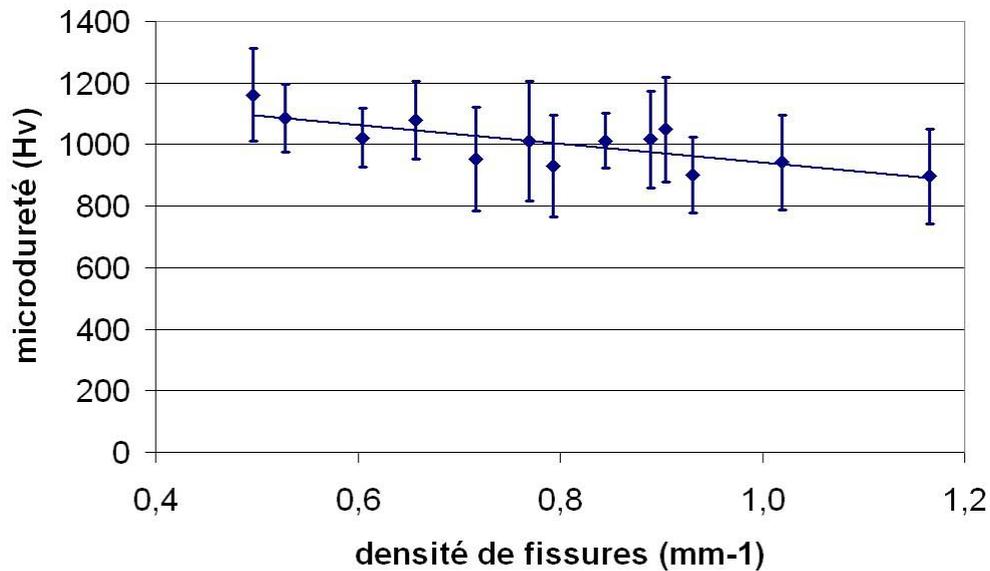


Figure III-49 : microdureté des dépôts en fonction de la densité de fissures

On peut également observer que dans le cas d'un dépôt ne présentant pas du tout de fissures, la dureté est plus faible (de l'ordre de 800 HV₃) que dans le cas contraire (environ 1000 HV₃). La microindentation d'un dépôt lamellaire, tels que les dépôt obtenus à la distance de tir standard de SNECMA Services, conduit en effet à décoller des lamelles les unes des autres, ce qui induit une valeur de dureté plus faible. Ce n'est plus alors la dureté qui est mesurée, mais la cohésion entre les lamelles. Les résultats les plus significatifs sont présentés sur la Figure III-50.

La microdureté diminue donc avec l'augmentation de la distance de tir. C'est pourquoi une structure lamellaire présente une microdureté faible par rapport à une structure colonnaire. Un dépôt obtenu à faible vitesse de torche (densité de fissure faible), est très dense et présente ainsi une dureté élevée (Figure III-51).

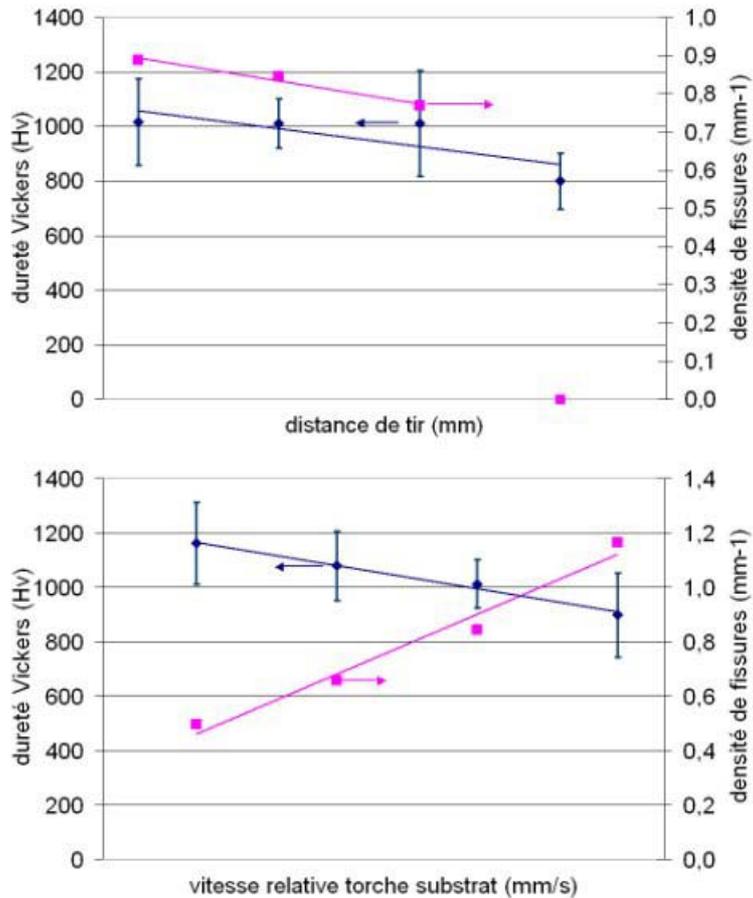


Figure III-50 : dureté et densité de fissures en fonction de la distance de tir (à gauche) et de la vitesse relative torche substrat (à droite)

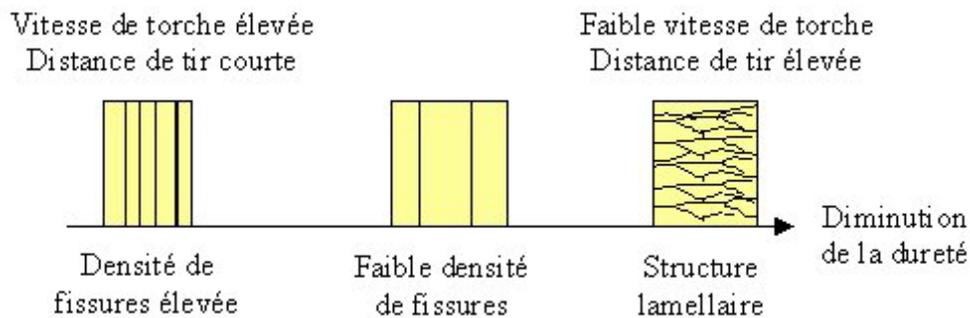


Figure III-51 : évolution de la dureté en fonction du type de microstructure

III.6.3 Conductivité thermique

Les échantillons utilisés pour ces mesures ont été réalisés de sorte que l'épaisseur du dépôt reste constante. La Figure III-52 présente les résultats des mesure de densité. Les barrières thermiques fissurées ont une densité élevée proche de la valeur théorique (5,9 pour la zircone yttrée à 8% en masse). Cette densité est en outre plus élevée que celle correspondant à un dépôt projeté standard, ou à un dépôt EBPVD.

La densité étant plus importante que celle des dépôts APS et EBPVD, la conductivité thermique devrait être plus élevée. Ceci est confirmé sur la Figure III-53, où l'on voit que la conductivité thermique d'une barrière thermique fissurée est deux fois plus grande que celle d'une projetée. La présence de fissures perpendiculaires au substrat, correspondant à une structure principalement colonnaire, implique une meilleure pénétration de la chaleur dans le dépôt. La conductivité thermique d'un dépôt fissuré est donc du même ordre de grandeur que celle de d'un dépôt EBPVD.

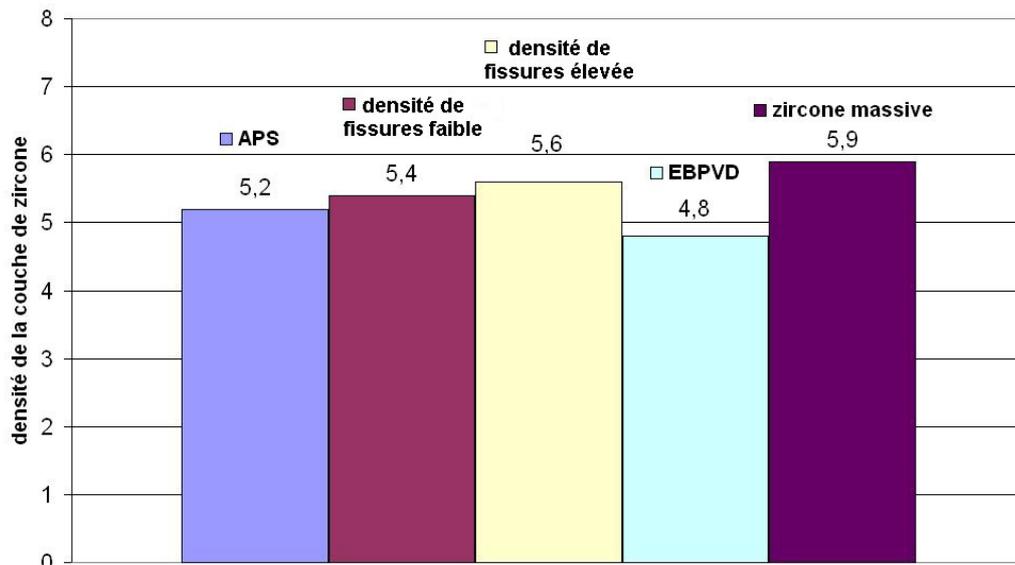


Figure III-52 : résultats des mesures de densité de la zircone en fonction de la technique de dépôt

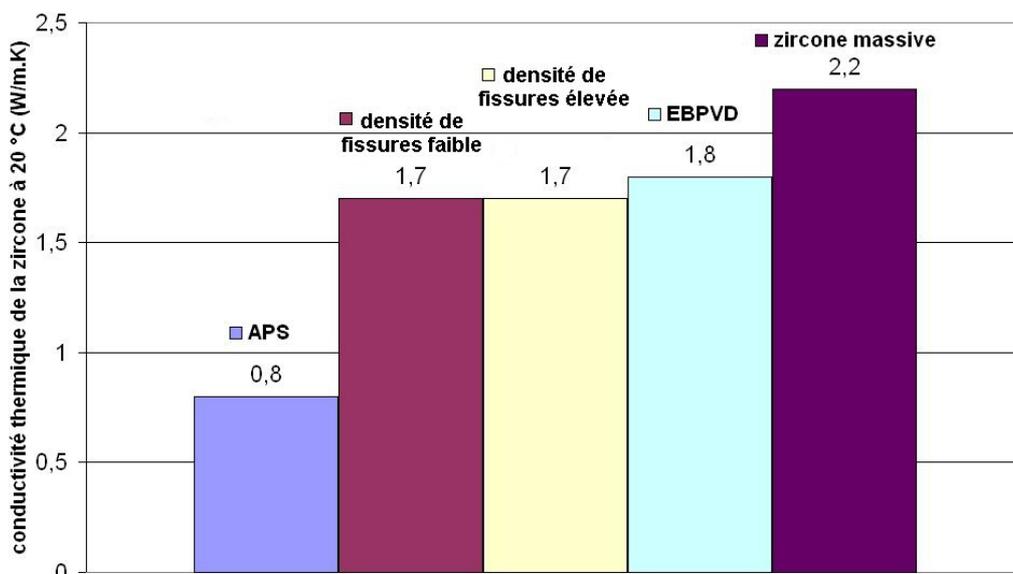


Figure III-53 : résultats des mesures de conductivité thermique en fonction de la technique de dépôt

III.6.4 Résistance au cyclage thermique

Chaque densité de fissures a été testée sur trois échantillons. Les échantillons utilisés ont tous la même épaisseur, correspondant aux spécifications SNECMA. Les résultats présentés sur la Figure III-54 montrent que la durée de vie des dépôts de densité de fissure élevée est plus d'un fois et demi supérieure à celle d'un dépôt projeté classique (environ 100 cycles). Elle s'approche des spécifications concernant les dépôts EBPVD destinés à des moteurs civils, mais elle reste cependant très inférieure à celle de dépôts EBPVD utilisés dans les moteurs militaires, où les spécifications imposent un minimum de 500 cycles.

La rupture des dépôts conduit à l'enlèvement de « blocs », le plus grand étant le dépôt tout entier. Ceci montre que le dépôt possède une très bonne cohésion, et que le problème vient de l'adhésion. Celle-ci est limitée par la structure lamellaire au voisinage du substrat, structure peu favorable à l'accommodation des contraintes induites par la dilatation de ce dernier. Ceci conduit à une rupture dite « blanche », c'est à dire à l'intérieur de la couche de zircon, comme on peut l'observer dans le cas de dépôts projetés « standard » (Figure III-55). Parallèlement, la couche d'oxyde formée à l'interface zircon / sous-couche NiCrAlY s'est développée jusqu'à atteindre environ 5 μm (à titre de comparaison, la couche d'oxyde atteint 10 à 15 μm d'épaisseur à rupture d'un dépôt EBPVD après 500 cycles) (Figure III-56).

Des observations en fractographie ont montré que les colonnes présentes dans le dépôt grossissent lors du cyclage thermique, sûrement par frittage avec les colonnes voisines. De même, elles apparaissent endommagées après les essais de cyclage thermique, et présentent notamment de nombreux trous, résultant peut-être de la densification de celles-ci, accompagnée de la migration des porosités vers les joints de colonnes (Figure III-57).

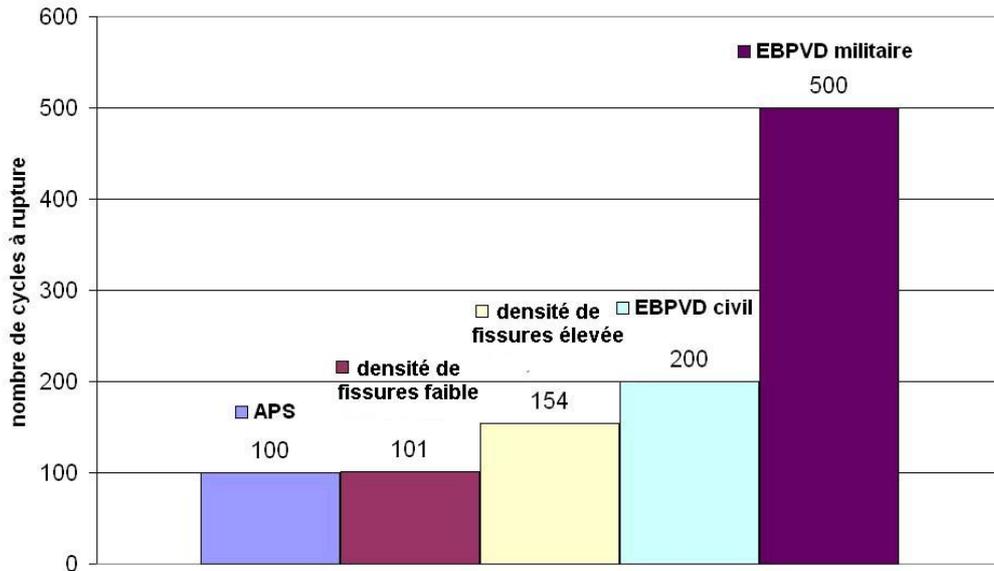


Figure III-54 : résultats des essais de cyclage thermique de la barrière thermique en fonction de la technique de dépôt

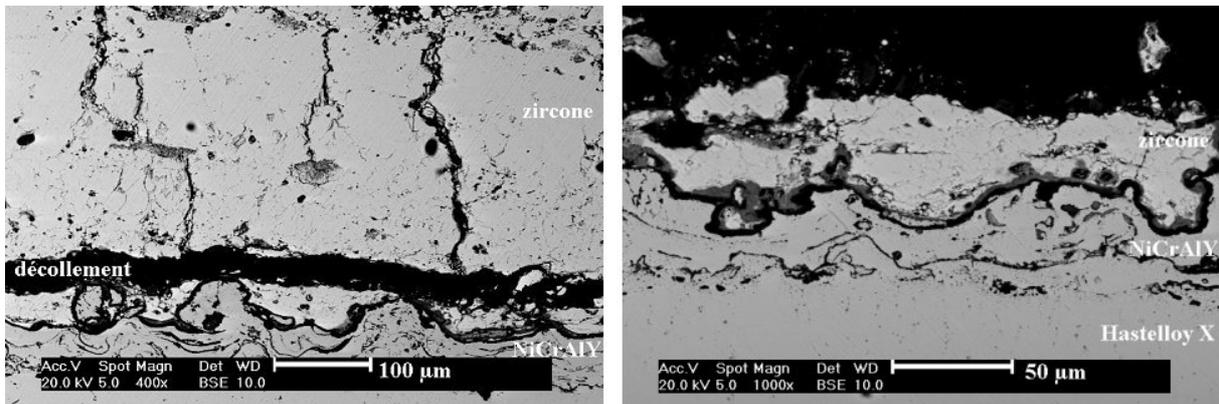


Figure III-55 : coupes polies de dépôt de densité de fissures faible (gauche) et élevée (droite) après cyclage thermique

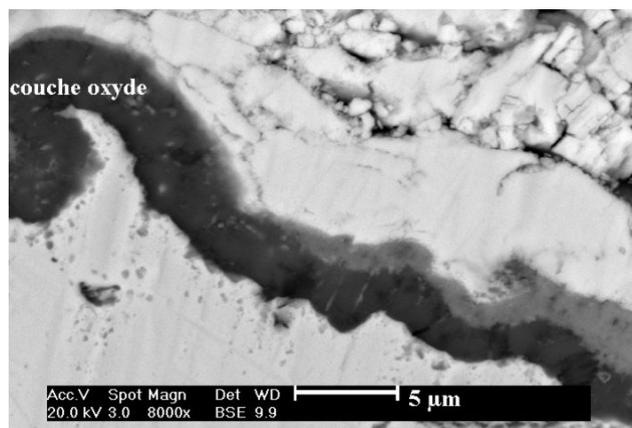


Figure III-56 : couche oxyde développée à l'interface zirconium / NiCrAlY après cyclage thermique

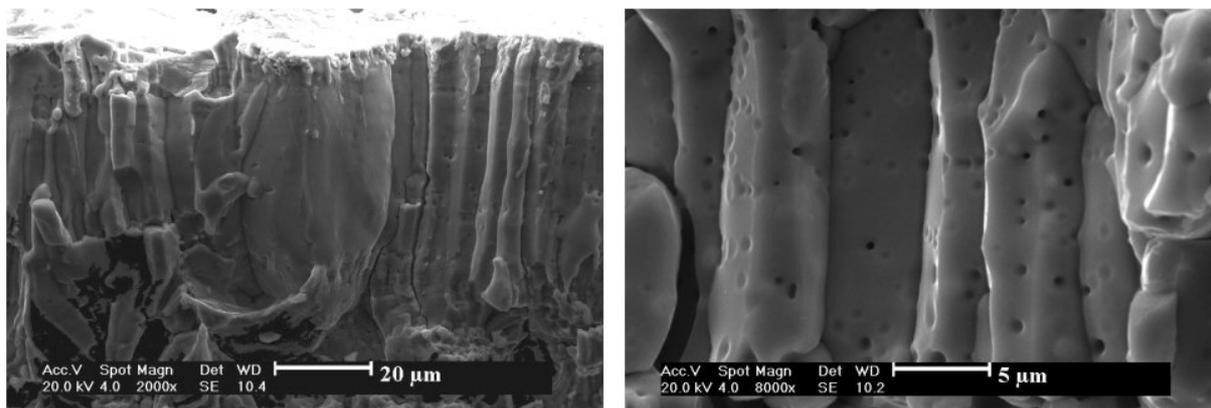


Figure III-57 : fractographie de dépôts après cyclage thermique mettant en évidence la taille des colonnes (gauche) et la présence de nombreux trous dans celles-ci (droite)

III.6.5 Résistance à la mise en tension ou en compression

Afin de répondre à des conditions spécifiques en épaisseur, des essais visant à produire différentes densités de fissures ont été réalisés en une seule passe. En fonction de ce qui a été fait précédemment, des extrapolations ont permis de prédire trois niveaux de densité de fissures : des niveaux bas, intermédiaire et élevé. L'analyse de ces mêmes dépôts a donné des valeurs assez proches pour les deux densités de fissures les plus élevées, mais moins bonnes pour la plus faible (Tableau III-5).

Le Tableau III-5 présente les différentes conditions expérimentales testées, ainsi que la condition de tir pour un dépôt standard (notée « 0 »). Le tir standard n'est cependant pas réalisé avec les mêmes conditions : la torche est une Sulzer Metco F4MB opérant à une intensité plus faible que pour les essais non-standards en une seule passe, et le dépôt est réalisé en plusieurs passes.

Tableau III-5 : conditions expérimentales de réalisation des dépôts

N°	Vitesse de la torche (mm/s)	Distance de tir (mm)	Débit de poudre (g/min)	Fraction volumique d'hydrogène (vol%)	Densité de fissures (mm ⁻¹)
0	extrême	longue	faible	intermédiaire	nulle
1	intermédiaire	longue	faible	faible	faible
2	élevée	courte	moyen	élevée	faible
3	très élevée	courte	fort	élevée	élevée

III.6.5.1 Résultats de l'essai de pliage

On observe une amélioration de la résistance mécanique en tension du dépôt avec l'augmentation de la densité de fissures. En effet, le nombre de fissures apparentes induites par le pliage, diminue fortement, comme le montre la Figure III-58. Ainsi, en comptant le nombre de cassures provoquées par le pliage sur une ligne, repérées par des traits noir sur la Figure III-58, on en trouve 9, 7 et 5 respectivement sur les dépôts standard, faiblement fissurés et très fissurés. Les dépôts ayant une plus forte densité de fissures accommode la plus grande partie des contraintes en ouvrant les fissures et entraîne donc peu de dommages pour le dépôt.

Le changement de couleur de la zircone est dû à un changement de stœchiométrie en oxygène : les conditions standards de dépôt aboutissent à un chauffage moindre des particules. Lors de conditions plus énergétiques aboutissant à la formation de dépôts fissurés, une petite partie de la zircone est réduite par le plasma, résultant en la formation de ZrO_{2-x}.

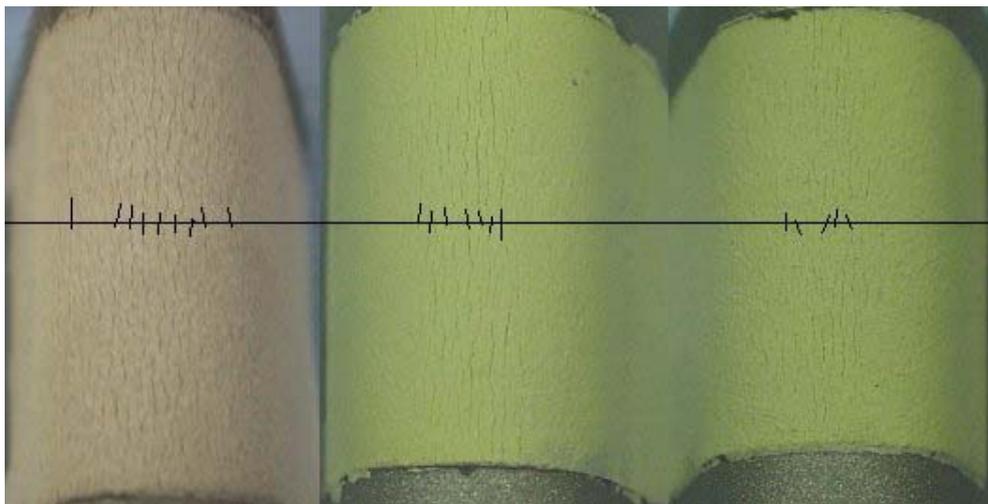


Figure III-58 : éprouvettes à la fin de l'essai de pliage. Conditions 0 (gauche), 1 (centre) et 3 (droite)

III.6.5.2 Résultats de l'essai de compression

La Figure III-59 montre les éprouvettes à des stades différents de la compression. De façon générale, on remarque que la tenue en compression est meilleure pour un dépôt standard. Au sein des dépôts fissurés, on observe que l'augmentation de la densité de fissures améliore également cette résistance.

Au premier stade de l'essai, le dépôt standard présente un écaillage sur toute la largeur de la pièce. Cet essai est cependant manuel, et les forces appliquées entre les différents dépôts ne correspondent pas tout à fait à la même force ce qui limite la comparaison. L'échantillon de densité de fissures faible présente un écaillage déjà avancé, ainsi qu'un début de décollement de la zone centrale. Ceux correspondant à une plus importante densité de fissures ne montrent qu'une simple amorce d'écaillage.

A un angle de pliage intermédiaire, on observe là encore que le dépôt standard supporte mieux la déformation que les dépôts fissurés. De plus petites écailles sont produites par la déformation du substrat ; elles sont probablement le résultat du réarrangement local des lamelles qui glissent les unes sur les autres, relaxant ainsi une grande partie des contraintes induites par la compression. Dans le cas des dépôts fissurés, on note que, du fait de leur structure plus dense, ces réarrangements ne sont plus possibles. La principale façon de relaxer les contraintes consiste à créer des interfaces où cela est possible, c'est à dire en décollant le dépôt.

Au dernier stade du pliage, les observations sont les mêmes qu'au stade intermédiaire. Le dépôt standard est celui qui se comporte le mieux, et comme on peut le voir sur la Figure III-59 en haut à droite, le dépôt a subi un écaillage partiel n'atteignant pas la sous-couche. Dans le cas des dépôts fissurés, l'écaillage est en fait un décollement total du dépôt sur la zone contrainte.

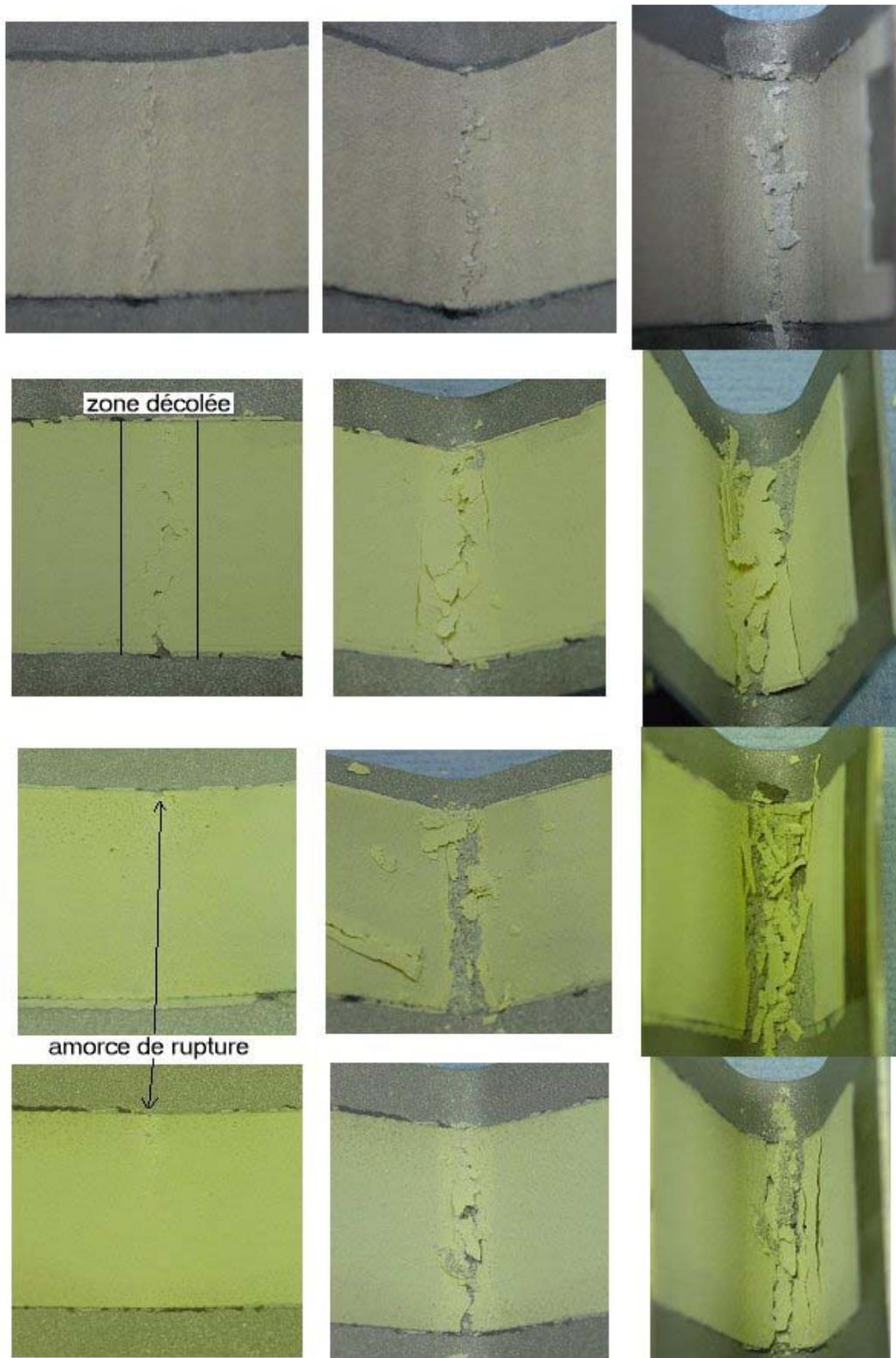


Figure III-59 : éprouvettes après l'essai de compression. De haut en bas, conditions 0, 1, 2 et 3. De gauche à droite, angle de pliage faible, intermédiaire et maximal

III.7 Conclusions concernant les barrières thermiques fissurées

Modifier les paramètres de tir utilisés pour la réalisation de barrières thermiques standards permet de faire apparaître des fissures dans les dépôts. Le gradient thermique important généré dans le dépôt est responsable de l'apparition des fissures. Le fait d'opérer à une distance de tir plus courte permet d'exposer la face supérieure du dépôt à un flux thermique de l'ordre de 10 MW. En contrepartie, l'augmentation de la vitesse de déplacement de la torche évite que ce flux ne chauffe trop le substrat, ce qui réduirait le gradient thermique dans le dépôt. De même, les particules sont chauffées au maximum par un plasma contenant une grande fraction d'hydrogène, toutes les autres conditions de tir étant maintenues constantes.

Ce gradient thermique au sein d'une passe épaisse permet de maintenir un bain liquide de zircone, résultant en la formation d'une structure colonnaire qui se développe sur les premières lamelles déposées et solidifiées. La zone colonnaire dense ne peut relaxer les contraintes emmagasinées pendant le dépôt qu'en fissurant le dépôt. Les fissures se propagent le long des joints de colonnes, zones les plus fragiles de la structure, et remontent jusqu'à la surface du dépôt. Les dépôts les plus fissurés correspondent aux structures ayant les colonnes les plus fines, et possédant ainsi un plus grand nombre de sites potentiels d'amorçage des fissures. Plus la densité linéique de fissures est importante, moins celles-ci sont larges.

Au moyen d'une analogie établie entre une lamelle étalée et la zone colonnaire d'un dépôt fissuré, on peut penser que l'origine des fissures dans le dépôt doit provenir des contraintes importantes emmagasinées lors de la solidification du bain liquide, au même titre que la trempe rapide d'une lamelle est responsable de sa microfissuration. Des mesures de contraintes *in-situ* ont permis l'établissement d'une loi reliant les contraintes de dépôt et la densité de fissures. Il est donc clairement établi que ce sont bien les contraintes de dépôt, c'est à dire les contraintes de trempe des premières lamelles et les contraintes liées à la solidification du bain liquide qui peut être considéré comme une lamelle fondue de plusieurs microns d'épaisseur en cours de solidification, qui sont responsables de la fissuration des dépôts.

Les dépôts présentent en outre une bonne cohésion qui se traduit par une dureté élevée (de l'ordre de 1000 HV₃). Cependant, si les fissures permettent une bonne accommodation des contraintes lors de la mise en tension du dépôt, la zone centrale dense aboutit à une très

mauvaise résistance à la mise en compression des dépôts, qui se décollent par gros blocs. La conductivité thermique des dépôts est augmentée par rapport à un dépôt projeté (1,7 W/m.K au lieu de 0,8 W/m.K) et est du même ordre de grandeur que celle des dépôts EBPVD (1,8 W/m.K). La résistance au cyclage thermique (1100 °C pendant 1 heure) est sensiblement augmentée par l'utilisation de dépôts à forte densité de fissures puisqu'elle atteint environ 150 cycles au lieu des 100 cycles observés pour un dépôt lamellaire standard et des 200 pour un dépôt EBPVD de moteur civil.

Références bibliographiques du chapitre III

- [BIA95] L.Bianchi, *Projection par plasma d'arc et plasma inductif de dépôts céramiques : mécanismes de formation de la première couche et relation avec les propriétés des dépôts*, thèse de doctorat, Université de Limoges, n° d'ordre 95-41, 1995
- [HAD95] A.Haddadi, F.Nardou, A.Grimaud, P.Fauchais, *Generation of first layers of a zirconia plasma sprayed coating: correlation between spat layering and spraying parameters*, in 1995 *Advances in Thermal Spray Science and Technology*, (Ed.) C.C.Berndt, S.Sampath, (Pub.) ASM International, Materials Park, OH, USA, 1995, 249-254
- [KUL03] A.Kulkarni, A.Vaidya, A.Goland, S.Sampath, H.Herman, *Processing effects on porosity-property correlations in plasma sprayed yttria-stabilized zirconia coatings*, *Materials Science and Engineering A359*, 2003, 100-111
- [LAY] Calculs issus du logiciel Layers, disponible sur <http://layers.free.fr>
- [LEG96] A.C.Léger, M.Vardelle, A.Vardelle, P.Fauchais, S.Sampath, C.C.Berndt, H.Herman, *Plasma sprayed zirconia: relationships between particle parameters, splat formation and deposit generation – Part I: impact and solidification*, *Thermal spray: practical solutions for engineering problems*, (Ed.) C.C.Berndt, (Pub.) ASM Int., Materials Park, OH, USA, 1996, 623-628
- [MON92] F.Monerie-Moulin, F.Gitzhofer, P.Fauchais, M.Boulos, A.Vardelle, *Flux transmitted to a cold substrate by a D.C. Ar/H₂ spraying plasma jet*, *Journal of High Temperature Chemical Processes* 1 (1992), pp. 231-240
- [SAM96] S.Sampath, J.Matejcek, C.C.Berndt, H.Herman A.C.Léger, M.Vardelle, A.Vardelle, P.Fauchais, *Plasma sprayed zirconia: relationships between particle parameters, splat formation and deposit generation – Part II: microstructure and properties*, *Thermal spray: practical solutions for engineering problems*, (Ed.) C.C.Berndt, (Pub.) ASM Int., Materials Park, OH, USA, 1996, 629-636
- [TAY91] T.A.Taylor, *Thermal barrier coating for substrates and process for producing it*, US Patent 5,073,43

IV Conclusions et perspectives

Les travaux réalisés lors de cette étude ont porté sur la réalisation de barrières thermiques pour les moteurs aéronautiques. Les barrières thermiques sont des dépôts généralement bi-couche destinés à protéger les pièces de l'effet d'un environnement agressif à haute température. Elles sont donc constituées d'une sous-couche fournissant la protection contre la corrosion et l'oxydation à chaud, et au-dessus, d'une couche céramique en zircone partiellement stabilisée à l'yttrine jouant le rôle d'isolant thermique. Les barrières thermiques permettent ainsi d'opérer à des températures encore plus élevées, d'augmenter la durée de vie de la pièce et de réduire les débits d'air de refroidissement, et donc d'améliorer le rendement énergétique des moteurs.

Deux techniques sont utilisées au niveau industriel pour déposer la couche de zircone. La première est l'EBPVD (pour Electron Beam Physical Vapour Deposition) qui utilise un canon à électrons pour évaporer un barreau de zircone. Le dépôt est effectué sous très faible pression (environ 10^{-2} Pa) et est réalisé par la migration et la recondensation de la vapeur sur la pièce. Les dépôts ainsi formés présentent une structure composée de colonnes de quelques microns de diamètre, permettant une bonne accommodation des contraintes thermomécaniques. En contrepartie, la conductivité thermique de tels dépôts est relativement élevée (environ 1,8 W/m.K). La seconde méthode est la projection par plasma qui permet de fondre et d'accélérer des particules de zircone de quelques dizaines de microns ; celles-ci s'écrasent alors sous forme de lamelles sur la surface de la pièce à recouvrir. La structure résultant de ce procédé est un empilement de lamelles globalement parallèle au substrat, emprisonnant des vides entre elles, conférant ainsi une faible conductivité thermique au dépôt (de l'ordre de 0,8 W/m.K). Par contre, l'inconvénient majeur de ces dépôts est leur faible résistance aux sollicitations thermomécaniques.

L'enjeu de cette étude est d'essayer de trouver des solutions alternatives à l'utilisation de l'EBPVD. En effet, cette technique présente des coûts approximativement dix fois plus élevés que la projection par plasma, tant en investissement qu'en fonctionnement. Par ailleurs, le rendement de dépôt de l'EBPVD est très faible, puisque seuls 5 % de la matière évaporée

se recondense sur la pièce à recouvrir contre environ 50 % en projection plasma. En outre le maintien d'un vide poussé (10^{-2} Pa) ainsi que le fonctionnement des canons à électrons (150 kW) en font un procédé extrêmement énergivore. Les recherches portent donc sur deux points : limiter l'utilisation de l'EBPVD en cherchant à réparer localement une barrière thermique endommagée, et envisager une nouvelle technique de dépôt permettant de travailler à plus haute pression. L'intérêt de la réparation locale réside dans le fait que la reprise d'un dépôt EBPVD nécessite de reprendre complètement le cycle de dépôt. Ainsi, après avoir enlevé le dépôt endommagé, il faut procéder à des étapes de dégraissage et décapage, puis effectuer un nouveau dépôt. Lorsque la reprise complète est nécessaire, il n'y a alors pas d'autre choix que de reprendre l'ensemble des étapes précédentes, mais lorsque la barrière thermique ne présente qu'un endommagement local, provenant par exemple d'un choc, il serait nettement préférable d'effectuer une retouche locale, ne nécessitant pas un cycle long, puisque appliquée directement sur le défaut.

L'élaboration par projection plasma de barrières thermiques fissurées verticalement est possible par la création d'un important gradient thermique dans le dépôt. L'étude a été menée en partant des conditions standard de tir de SNECMA Services, y compris l'utilisation de particules creuses de zirconium ayant une distribution granulométrique large (-10 / +110 μm). Celui-ci s'obtient en opérant à des distances de tir courtes, afin de tirer profit du fort flux thermique apporté par le plasma (10 MW/m^2), et en déplaçant la torche à des vitesses relativement importantes afin de limiter le temps d'exposition du dépôt à ce flux. L'utilisation d'une fraction volumique d'hydrogène importante permet en outre de chauffer davantage les particules tout en augmentant l'enthalpie du mélange plasmagène et le flux apporté par le plasma. Le développement d'un important gradient thermique dans le dépôt implique aussi l'absence de préchauffage. Le débit de poudre n'ayant pas une influence importante sur la densité des fissures, il doit être ajusté de manière à réaliser des dépôts épais en une seule passe.

La génération d'un important gradient de température dans le dépôt résulte en une structure particulière de ceux-ci. Celle-ci est constituée de trois zones distinctes : une zone lamellaire au contact de la sous-couche, une zone colonnaire dans la partie centrale du dépôt, et une zone contenant à la fois des lamelles et des colonnes au niveau de la surface. La première est le résultat de la solidification rapide des lamelles sur la sous-couche, permettant l'obtention de lamelles. Ces dernières servent alors de couche isolante réduisant la capacité

des lamelles suivant à évacuer la chaleur. Il en résulte une augmentation progressive de la température du dépôt, jusqu'à ce qu'il y ait formation d'un bain liquide. Celui-ci se solidifie en faisant apparaître un front de fusion quasi parallèle au substrat entraînant l'apparition de colonnes verticales. Sur le dessus du dépôt, la zone contenant à la fois les lamelles et les colonnes est le résultat du « collage » des particules ayant voyagé en périphérie du jet, et donc moins chaudes.

Finalement, la zone complètement fondue pendant le tir se comporte comme une lamelle unique, mais de quelques centaines de microns d'épaisseur. Lors de son refroidissement, elle est mise en tension et se comporte comme une seule lamelle de 1 μm . Elle se fissure donc comme cette dernière sous l'action des contraintes de dépôts, similaires aux contraintes de trempe des lamelles et des contraintes liées au gradient thermique dans le dépôt. Il convient également de noter que les contraintes thermiques dues au refroidissement du dépôt sont d'environ trois ordres de grandeur plus faibles que les contraintes de dépôt.

La présence des fissures verticales dans une structure dense permet d'améliorer la résistance à la mise en tension des dépôts, mais parallèlement, la résistance à la mise en compression en est fortement réduite, et aboutit à un décollement des dépôts. Les barrières thermiques fissurées présentent ainsi une durée de vie (150 cycles d'une heure à 1100 °C) environ une fois et demie supérieure aux spécifications requises pour les dépôts projetés (100 cycles). La rupture se traduit par un décollement de l'ensemble du dépôt, et a lieu au niveau de la zone lamellaire des dépôts. Leur conductivité thermique est cependant augmentée et atteint 1,7 W/m.K, contre 0,8 W/m.K pour les dépôts projetés.